

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДА КАДМИЯ  
С ФТОРИДАМИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ<sup>1</sup>

© 2021 г. П. П. Федоров<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Исследовано взаимодействие фторида кадмия с фторидами других элементов. На диаграмме обобщенный момент катиона—электроотрицательность выделены две области образования соединений. Фторид кадмия является амфотерным соединением с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса. В системах фторида кадмия с фторидами редкоземельных элементов образуются гетеровалентные твердые растворы со структурами флюорита, тисонита (в том числе бертоллидные фазы в системах  $CdF_2-RF_3$ , R = Tb–Tm, Y) и  $\alpha-YF_3$ . Следует ожидать образования соединений фторида кадмия с фторидами франция, радия, фторидами трех- (Al, Fe, Ni), четырех- (Hf, Si, Ge, Re, Ir) и пятивалентных (Ta, Mo, V) элементов, с гексафторидом урана.

**Ключевые слова:** фторид кадмия, фториды редкоземельных элементов, обобщенные моменты катионов, электроотрицательность, комплексообразование, кислоты Льюиса

**DOI:** 10.31857/S0044457X21100044

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] предложена диаграмма обобщенный момент  $M = Z/r$  (отношение заряда катиона  $Z$  к ионному радиусу  $r$ )—электроотрицательность  $X$ , на которой выделяются области образования соединений в бинарных системах с одним постоянным катионом типа  $AlCl_3-MCl_n$ . Методика опробована для ряда хлоридов [1–3] и фторидов магния [4], свинца [5], индия [6], галлия [7]. Методика позволяет систематизировать имеющиеся данные и осуществлять прогнозирование фазообразования в еще не изученных системах. Эта же диаграмма использована для оценки стеклообразования во фторидных системах [8].

Фторид кадмия кристаллизуется в структуре типа флюорита. Кадмий — самый маленький катион, фторид которого образует эту структуру.  $CdF_2$  может рассматриваться как легкоплавкая ( $t_{пл} = 1075^\circ C$ ) модель фторида кальция ( $t_{пл} = 1418^\circ C$ ). Фторид кадмия химически активен, легко восстанавливается до металла, легко гидролизуется [9–12].

Фторид кадмия, как и оксид, обладает высоким давлением пара. Совокупность химических свойств позволяет использовать его для очистки шихты от кислородсодержащих примесей при

выращивании монокристаллов тугоплавких фторидов из расплава (как “scavenger”) вследствие улетучивания фторида и оксида кадмия [13].

Нелегированный фторид кадмия является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 7.6 эВ, однако при легировании легко приобретает полупроводниковые свойства [14]. Монокристаллы  $CdF_2$ , легированные галлием и индием, обладают фоторефрактивными свойствами и являются эффективными материалами для динамической голографии [15–19]. Материалы на основе  $CdF_2$  являются люминофорами, в том числе проявляют эффект электролюминесценции [20, 21], а также активными средами твердотельных лазеров [22]. Один из лучших известных фтор-ионных проводников — твердый раствор  $Cd_{1-x}Pb_xF_2$  [23–26]. Твердые растворы  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  также обладают высокой фтор-ионной проводимостью [27, 28]. Фторид кадмия — компонент фторидных стекол [29, 30] и оптических сред видимого и ИК-диапазонов [31–33]. Монокристалл состава  $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$  — эффективный радиатор черенковского излучения [34].

Целью настоящей работы является систематизация данных об образовании соединений в системах  $CdF_2-MF_n$ . Приведены также подробные данные о фазовых равновесиях в системах фторида кадмия с фторидами редкоземельных элементов (РЗЭ).

<sup>1</sup> Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100044.

## МЕТОДИКА

Диаграмму  $M-X$  строили так же, как и в работах [5–7]. Использовали ионные радиусы по системе Шеннона для  $KЧ = 8$  [35], величины электроотрицательности взяты по системе С.С. Бацанова [36].

Данные о фазовых диаграммах получены из работ [22, 37–56]. Нами изучены фазовые диаграммы систем фторида кадмия с фторидами лития, натрия [37], магния [38], свинца [5, 24], марганца [39], фторидов РЗЭ ( $La = Lu, Y, Sc$ ) [22, 38, 40–44], индия [45]. Методика исследования аналогична таковой для систем  $PbF_2-RF_3$  [57]. В качестве исходных веществ использовали трифториды РЗЭ марки “х. ч.” и фторид кадмия марки “ос. ч.”, переплавленные в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тефлона. Трифторид самария нельзя переплавлять таким образом, так как при этом происходит частичное восстановление самария и потеря фтора. Для очистки  $SmF_3$  использовали только прогревание порошка при 200–250°C с форвакуумной откачкой непосредственно перед проведением дифференциального термического анализа (ДТА). Образцы фторида кадмия после переплавки получались прозрачные, с желтоватым оттенком. Дополнительную очистку осуществляли путем направленной кристаллизации расплава, в результате которой желтая окраска оттеснялась в конечную часть слитка. Температура плавления желтой фракции  $CdF_2$  не отличалась от бесцветной и была равна  $1075 \pm 5^\circ C$ . Эксперименты ДТА проводили на вакуумированной установке, не имеющей деталей из пористой керамики, в инертной атмосфере гелия высокой чистоты. Использовали открытые тонкостенные графитовые тигли, масса навесок составляла 1–1.5 г, термопары W5% Re–W20% Re. Калибровку термопар осуществляли по температурам плавления  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $YF_3$ ,  $CaF_2$  и температуре полиморфного превращения  $YF_3$ . Потери в массе за счет испарения  $CdF_2$  в среднем составляли 2%, не превышая 3%. Состав образцов дополнительно контролировали рентгенофлюоресцентным анализом на установке VRA-20.

Расшифровку термограмм проводили по методике [58, 59]. Для построения диаграмм состояния в основном использовали кривые нагревания. Скорость нагрева составляла 20–30 град/мин. За температуру эффекта принимали температуру начала отклонения дифференциальной кривой от линии фона с учетом поправки на калибровку термопар. Для невариантных превращений, например эвтектики, фиксировали разность температур между началом и максимумом пика, которую затем вычитали из температуры пика для корректировки температур конца моновариантных процессов (например, ликвидуса). Установлено, что расплав

фторида кадмия не переохлаждается в графитовых тиглях, поэтому температуры ликвидуса флюоритовых твердых растворов также определяли по кривым охлаждения.

Для установления фазообразования в твердом состоянии проводили отжижки смесей, запакованных в никелевые капилляры и помещенных в герметично заваренную бомбу, в которой создавалась фторирующая атмосфера за счет помещенных туда тефлона и порошка  $BaF_2 \cdot HF$ . Продолжительность отжигов экспоненциально увеличивалась при понижении температуры и составляла, в частности, 32 ч при 900°C и 1176 ч при 700°C [60]. Рентгенофазовый анализ отожженных и закаленных образцов проводили на дифрактометрах AFV-202E, HZG-4 (излучение  $CuK_\alpha$ ) и ДРОН-1 (излучение  $CoK_\alpha$ ).

Кроме того, при построении диаграммы  $M-X$  использовали данные о синтезе отдельных бинарных соединений фторида кадмия с фторидами других элементов [61–84]. В работе не рассматривались оксофториды, например  $CdUO_2F_4$  [85]; кристаллогидраты, например  $CdTiF_6 \cdot 6H_2O$  [86]; тройные соединения, например  $Cs_4Ni_3CdF_{12}$  [87].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Системы  $CdF_2-MF$ .** Системы фторида кадмия с фторидами лития и натрия носят эвтектический характер [37]. В системе  $CdF_2-NaF$  образуется гетеровалентный твердый раствор  $Cd_{1-x}Na_xF_{2-x}$  с содержанием до 10 мол. %  $NaF$ . Имеет место образование соединений  $MCdF_3$  типа перовскита с калием, рубидием, цезием [46–50, 80]. Синтезированы аналогичные соединения с аммонием и таллием [47]. Аналогичное соединение должно существовать и с фторидом франция. Кроме того, описаны и изучены соединения  $M_2CdF_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) и  $M_3Cd_2F_7$  ( $M = K, Rb$ ) [47].

**В системах  $CdF_2-MF_2$**  с фторидами щелочноземельных элементов образуются соединения с самым маленьким ( $CdBeF_4$ ) [52] и самым большим ( $Cd_2BaF_6$ ) [51] катионами. В системах с структурными соединениями со структурой флюорита ( $M = Ca, Sr, Pb$ ) образуются непрерывные твердые растворы [5, 51]. В системе  $CdF_2-CaF_2$  температуры ликвидуса и солидуса изменяются монотонно. В системах с  $SrF_2$  и  $PbF_2$ , в которых реализуется большая разница в ионных радиусах катионов и, соответственно, в параметрах кристаллической решетки, на кривых плавления образуются минимумы, что дает возможность вырастить из расплава монокристаллы высокого оптического качества [5, 31, 32, 34]. Фторид кадмия практически не растворяется в соединениях со структурой рутила (фториды  $Mg, Co, Ni, Mn$ ) [38, 54, 39], однако в соответствующих системах

$\text{CdF}_2\text{--MF}_2$  образуются флюоритовые твердые растворы на основе  $\text{CdF}_2$ , ширина которых изменяется от 3.5 мол. % для  $M = \text{Mg}$  [38] до 80 мол. % для  $M = \text{Mn}$  [39] в зависимости от ионного радиуса  $M^{2+}$ . Система  $\text{CdF}_2\text{--MgF}_2$  представлена на рис. 1. При охлаждении твердый раствор  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$  претерпевает неравновесное упорядочение с образованием флюоритоподобных фаз [39]. Флюоритоподобные соединения  $\text{CdMF}_4$  образуются в системах с дифторидами меди [61], серебра [62] и палладия [63]. Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$  указывают на образование доменов тетрагональной фазы  $\text{Pb}_2\text{CdF}_6$  в монокристалле  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ , что указывает на возможность низкотемпературного образования соответствующего соединения в твердом состоянии [5, 25].

**Системы  $\text{CdF}_2\text{--MF}_3$ .** Описаны соединения  $\text{CdGaF}_5$  [56],  $\text{CdCrF}_5$  [55],  $\text{CdMnF}_5$  [64],  $\text{CdCoF}_5$  [65] и  $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$  [84]. В бинарных системах  $\text{CdF}_2$  с фторидами скандия [38] и индия [27, 45] соединения не образуются.

Фазовые диаграммы систем  $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$ , где  $R$  – редкоземельные элементы, представлены на рис. 2 по нашим данным, изменение температур невариантных превращений по ряду РЗЭ приведено на рис. 3. Данные ДТА табулированы в приложении 1, в приложении 2 приведены некоторые результаты рентгенофазового исследования. Зависимость предельной ширины твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  флюоритовой структуры великолепно описывается [88] гауссианом:

$$x = 0.34 \exp[-50(r - 1.175)^2], \quad (1)$$

где  $x$  – мольная доля  $\text{RF}_3$ ,  $r$  – ионный радиус  $R^{3+}$ , согласно [35], для КЧ = 8. Концентрационные зависимости параметров решетки флюоритовых твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  даны в [89]. Кроме того, в системах  $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$  образуются твердые растворы со структурой типа  $\text{LaF}_3$  – тисонита на основе трифторидов  $\text{La}\text{--Nd}$ , а также высокотемпературных модификаций трифторидов  $\text{Sm}\text{--Gd}$ . При исчезновении соответствующих модификаций РЗЭ такой структуры вследствие морфотропного перехода [90] тисонитовые фазы переменного состава сохраняются на фазовых диаграммах и приобретают характер бертоллидов [91] ( $R = \text{Tb}\text{--Tm}$ , Y). Кроме того, зафиксированы твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций  $\text{RF}_3$  со структурой типа  $\alpha\text{-YF}_3$  ( $\alpha\text{-UO}_3$ ) [92, 93]. Твердые растворы на основе трифторидов РЗЭ со структурой  $\beta\text{-YF}_3$  и соответствующие полиморфные модификации не образуются. Упорядоченные фазы в системах  $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$  отсутствуют, в отличие, например, от систем, образованных фторидом кальция с фторидами редкоземельных элементов [94].

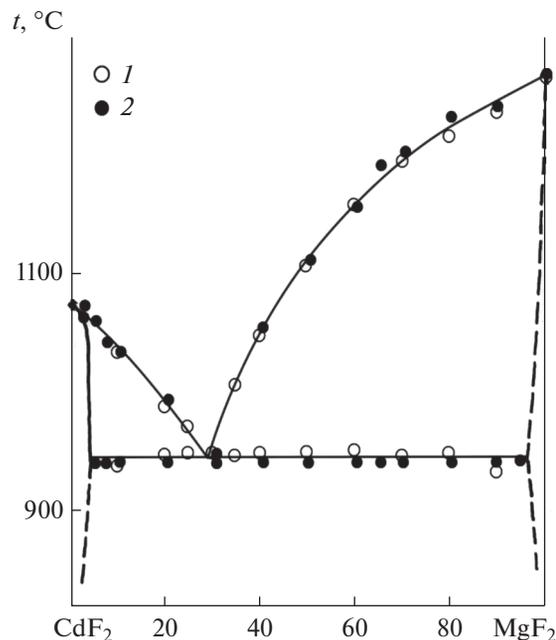


Рис. 1. Сводная фазовая диаграмма системы  $\text{CdF}_2\text{--MgF}_2$ . 1 – данные [52], 2 – данные [38].

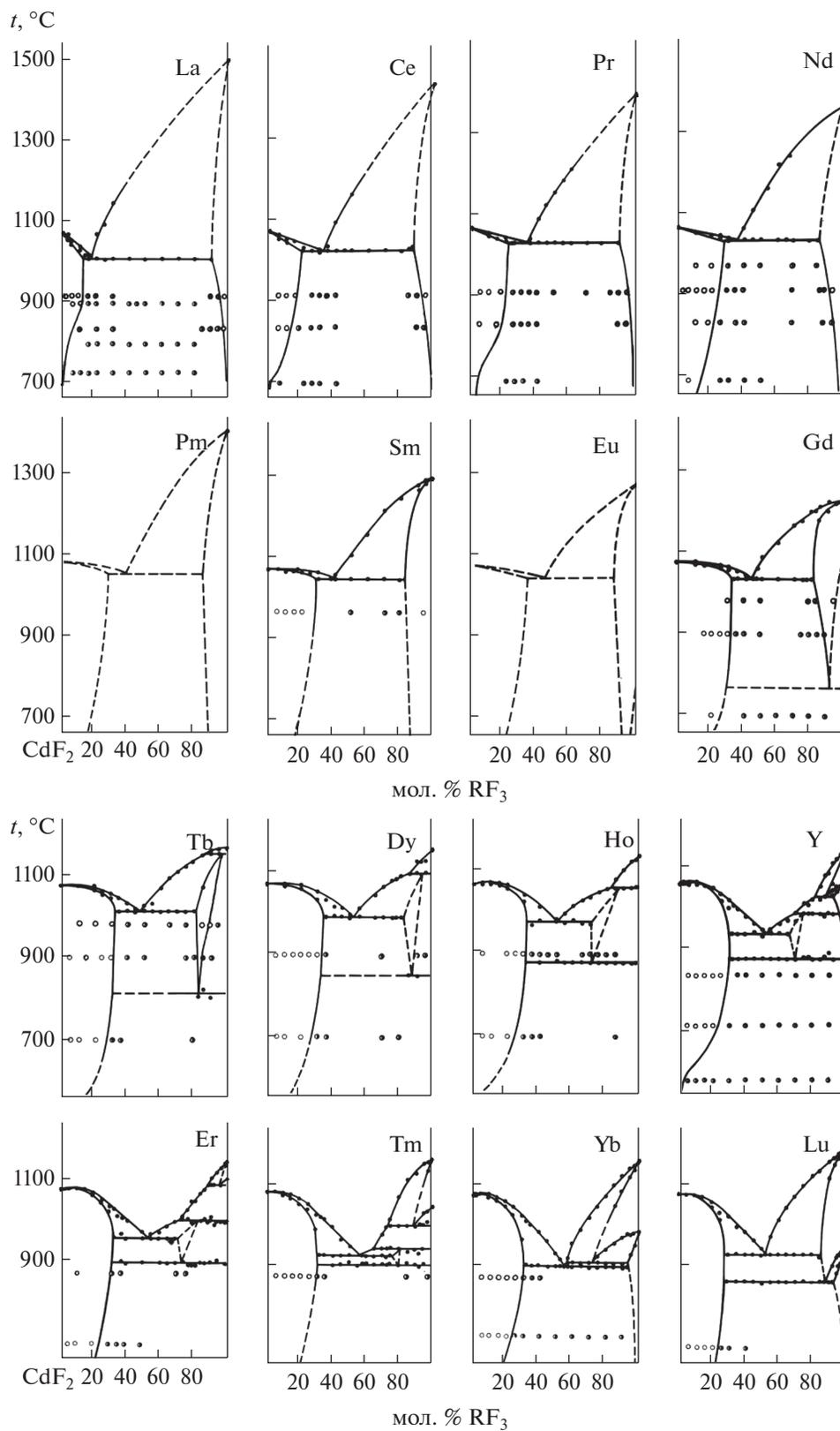
Фазовые диаграммы систем в ряду систем  $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$  при изменении ионного радиуса  $R^{3+}$  претерпевают трансформации фазовых равновесий, соответствующих бифуркациям типа  $A_1I$  и  $A_1II$  [95].

**В системах  $\text{CdF}_2\text{--MF}_4$**  с фторидами четырехвалентных элементов синтезированы соединения  $\text{CdMF}_6$  для тетрафторидов  $\text{Ti}$  [70],  $\text{Zr}$  [76, 77] (полифорфизм),  $\text{Th}$  [75],  $\text{Sn}$  [66, 72],  $\text{Pb}$  [68],  $\text{Nb}$  [74],  $\text{Cr}$  [71],  $\text{Mn}$  [69],  $\text{Pt}$  [73],  $\text{Pd}$  [67],  $\text{Rh}$  [81],  $\text{Tb}$  [77]. Кроме того, описано соединение  $\text{CdTb}_2\text{F}_8$  [77]. Информация [77] об отсутствии соединений в системе  $\text{CdF}_2\text{--UF}_4$  нуждается в проверке.

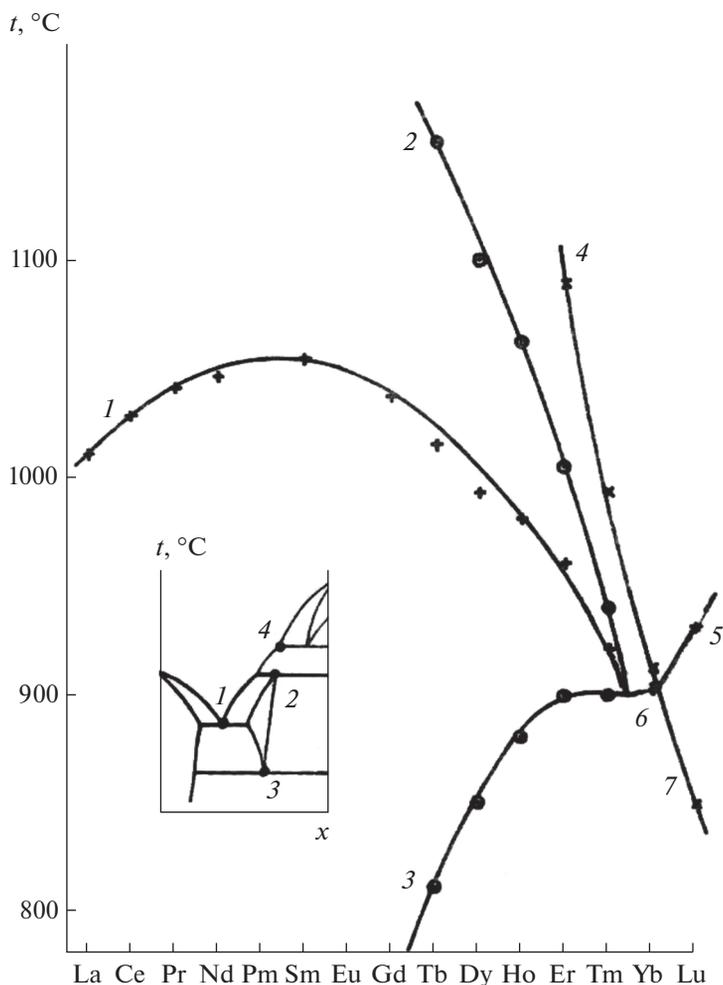
**В системах  $\text{CdF}_2\text{--MF}_5$**  с фторидами пятивалентных элементов синтезированы соединения  $\text{Cd}(\text{MF}_6)_2$  для пентафторидов  $\text{As}$  [78],  $\text{Sb}$  [82, 83],  $\text{Bi}$  [84],  $\text{Au}$  [79]. Кроме того, описано соединение  $\text{CdNbF}_7$  [74].

**Диаграмма обобщенный момент–электроотрицательность.** Построенная нами диаграмма обобщенный момент катиона  $M$ –его электроотрицательность  $X$  приведена на рис. 4.

С точки зрения образования соединений в бинарных системах фторид кадмия может играть двойную роль. На диаграмме  $M\text{--}X$  выделяются две области образования соединений. В нижней области кадмий является комплексообразователем. Соответствующие соединения следует классифицировать как фторкадмиаты щелочных металлов, таллия, аммония. В верхней области на диаграмме  $M\text{--}X$  кадмий в кристаллических



**Рис. 2.** Фазовые диаграммы систем  $\text{CdF}_2\text{-RF}_3$ . Точки – данные ДТА, белые кружки – однофазные образцы, получер-ные кружки – двухфазные образцы по данным РФА отожженных и закаленных образцов.



**Рис. 3.** Изменение температур невариантных равновесий в ряду систем  $CdF_2-RF_3$ . 1 – эвтектики между флюоритовыми  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  и тисонитовыми  $R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$  твердыми растворами; 2 и 3 – соответственно верхняя и нижняя границы существования фаз тисонитовой структуры; 4 – метатектическое разложение высокотемпературных твердых растворов  $\alpha-R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$ ; 5, 6 – эвтектики между  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  и  $R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$ ; 7 – температура эвтектоидного распада.

структурах играет вспомогательную роль, подстраиваясь под кристаллохимию более активных трех-, четырех- и пятивалентных элементов-комплексообразователей. Образующиеся соединения следует интерпретировать как фторметаллаты (фторцирконат, фторгаллат и т.д.) кадмия. Между этими областями комплексообразования находится промежуточная полоса. В ней сосредоточены фигуративные точки систем, в которых соединения не образуются или образующиеся соединения ( $CdCuF_4$ ,  $CdAgF_4$ ,  $Cd_2BaF_6$  и др.) могут быть классифицированы как двойные соли. Заметим, что бертоллидные фазы, образующиеся в ряде систем с трифторидами редкоземельных катионов, не могут рассматриваться как соединения.

С точки зрения обобщенной теории кислот и оснований Льюиса, такое поведение  $CdF_2$  свиде-

тельствует о том, что фторид кадмия является амфотерным соединением, как и другие фториды [4, 5] и хлориды [3] двухвалентных металлов. Именно с этой точки зрения надо рассматривать поведение кадмия во фторидных стеклах [29, 30].

Построенная диаграмма  $M-X$  позволяет сделать ряд прогнозов и предсказать существование большого количества новых, еще не открытых соединений с участием фторида кадмия. Должны существовать соединения с фторидами франция и радия. С фторидами одновалентных серебра, меди, золота образование соединений маловероятно, как и с экзотическим фторидом одновалентного индия [6]. С фторидами двухвалентных железа и хрома, а также трехвалентных таллия и висмута соединения образываться не должны. Очень интересны системы с фторидами двухвалентного олова, а также с фторидами трехвалент-



Изоструктурная фаза образуется в тройной системе Cd–Ba–Zn [33]. Очевидна необходимость дополнительных высокотемпературных исследований системы  $\text{CaF}_2$ – $\text{BaF}_2$ .

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю искреннюю благодарность аспиранткам М.А. Саттаровой и И.И. Бучинской, выполнившим большой объем экспериментальных исследований систем с участием фторида кадмия и синтеза материалов на их основе, Ф.М. Спиридонову за проведение рентгенофазового анализа и О.И. Ляминой за проведение химических анализов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Приложение-1. Таблицы с данными термического анализа систем  $\text{CdF}_2$ – $\text{RF}_3$ .

Приложение-2. Штрих-рентгенограммы образцов в системах  $\text{CdF}_2$ – $\text{RF}_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205.
2. Федоров П.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 1. С. 215.
3. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 4. С. 1088.
4. Федоров П.П., Ольховая Л.А. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 21. № 1. С. 218.
5. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. [Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 371.] <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811>
6. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2016. V. 36. № 3. P. 105. <https://doi.org/10.1515/revic-2015-0019>
7. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2017. V. 37. P. 147. <https://doi.org/10.1515/revic-2017-0010>
8. Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415. [Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 12. P. 1197.]
9. Voda M., Nistor S.V., Ghiordanescu V. // J. Cryst. Growth. 1992. V. 199. P. 339.
10. Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Закалюкин Р.М., Гали С. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 173. [Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Zakalyikin R.M., Gali S. // Cryst. Rep. 2007. V. 52. P. 170.]
11. Гавричев К.С., Федоров П.П., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 9. С. 1515. [Gavrichiev K.S., Fedorov P.P., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 1445.] <https://doi.org/10.1134/S0036023609090174>
12. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. № 3. С. 469. [Popov P.A., Fedorov P.P., Osiko V.V. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 504.] <https://doi.org/10.1134/S1063783410030091>
13. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
14. Prener J.S., Kingsley J.D. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 3. P. 667.
15. Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Kazjarska B. et al. // Appl. Phys. Letters. 1995. V. 65. № 4. P. 31. <https://doi.org/10.1063/1.115482>
16. Fu C.-R., Song K.S. // J. Phys. C: Cond. Matter. 1997. V. 9. P. 3575.
17. Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Miloglyadov E.V. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 4. P. 2215. <https://doi.org/10.1063/1.366959>
18. Kozjarska-Glinka B., Langer J.M., Suchocki A., Arizmendi L. // Opt. Mater. 1998. V. 101. P. 313.
19. Linke R.A., Shcheulin A.S., Ryskin A.I. et al. // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. P. 677.
20. Lambe J., Donald D.K., Vassell W.C., Cole T. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 8. № 1. P. 16.
21. Скоробогатов Б.С., Дубовик М.Ф., Азаров В.В., Кольнер Л.Б. // Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 22. № 6. С. 981.
22. Каминский А.А., Курбанов К., Саттарова М.А., Федоров П.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 702. [Kaminskii A.A., Kurbanov K., Sattarova M.A., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 1985. V. 21. P. 609.]
23. Мурин И.В., Чернов С.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 4. С. 168.
24. Trnovcová V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00501-3)
25. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296. [Matsulev A.N., Ivanov Yu.N., Livshits A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. P. 240.]
26. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // EPL (Europhys Lett.) 2008. V. 83. Art. 16001.
27. Lagassie P., Grannec J., El-Omari M., Reau J.-M. // Chim. Miner. 1987. V. 24. № 3. P. 328.
28. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К., Соболев Б.П. // Физика тв. тела. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537. [Sorokin N.I., Fedorov P.P., Ivanov-Shits A.K., Sobolev B.P. // Soviet Phys. – Solid State. 1988. V. 30. P. 890.]
29. Matecky M., Poulain M., Poulain M. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 10. P. 1275.
30. Федоров П.П. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1141. [Fedorov P.P. // Crystallogr. Rep. 1997. V. 42. P. 1064.]

31. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 334. [Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // Crystallogr. Rep. 2004. V. 49. P. 279.] <https://doi.org/10.1134/1.1690431>
32. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. P. 534. [Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Sorokin N.I. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 495.]
33. Alimov O.K., Doroshenko M.E., Pierpoint K.A. et al. // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.011>
34. Васильченко В.Г., Мотин Ю.Д., Кречко Ю.А. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 6. С. 739.
35. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
36. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 205.
37. Федоров П.П., Ловецкая Г.А., Зимица Г.В., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 768.
38. Федоров П.П., Саттарова М.А., Спиридонов Ф.М., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 163. [Fedorov P.P., Sattarova M.A., Spiridonov F.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. № 1. P. 90].
39. Федоров П.П., Саттарова М.А., Ольховая Л.А. и др. // Высокочистые вещества. 1991. № 3. С. 191.
40. Федоров П.П., Жмурова З.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2346.
41. Федоров П.П., Саттарова М.А., Шершнева И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 10. С. 2714.
42. Kaminskii A.A., Kurbanov K., Sarkisov S.E. et al. // Phys. Status Solidi A. 1985. V. 90. P. k55. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210900156>
43. Федоров П.П., Саттарова М.А., Жмурова З.И. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 194. [Fedorov P.P., Sattarova M.A., Zhmurova Z.I. et al. // Sov. Phys. – Crystallography. 1986. V. 31. P. 115].
44. Саттарова М.А. Исследование диаграмм состояния систем фторида кадмия с трифторидами редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 1986. 159 с.
45. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. С. 484. [Ivanov S.P., Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 2000. V. 36. P. 392.] <https://doi.org/10.1007/BF02758088>
46. Cousseins J.-C. // Compt. Rend. C. 1966. V. 263. P. 585.
47. Cousseins J.-C., Pina Perez C. // Rev. Chim. Miner. 1968. V. 5. P. 147.
48. Беляев И.Н., Дорошенко А.К. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 6. С. 1655.
49. Беляев И.Н., Дорошенко А.К. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 17. № 12. С. 2704.
50. Darlington C.N.W. // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. 2859.
51. Kozak A. de, Samouel M., Cretien A. // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 805.
52. Samouel M., Kozak A. de // Rev. Chim. Miner. 1972. V. 9. P. 815.
53. O'Horo M.P., White W.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 588.
54. Икрами М.Б., Сидоров В.С., Ручкин Е.Д. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 1074. [Ikrami M.B., Sidorov V.S., Ruchkin E.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. P. 609.]
55. Kozak A. de // C.R. Acad. Sci. 1969. № 25. P. 2184.
56. Chassaing J., Zulien P. // C.R. Acad. Sci. 1972. V. 284. P. 871.
57. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 245.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621020078>
58. Федоров П.П., Медведева Л.В. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674. [Fedorov P.P., Medvedeva L.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 1989. V. 34. № 10. P. 1528.]
59. Fedorov P.P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. B. 628. S. 2954.
60. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1722.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610110100>
61. Gredin P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1993. V. 30. P. 789.
62. Odenthal R.H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 325. S. 92.
63. Müller B. // J. Fluorine Chem. 1982. V. 20. P. 291.
64. Muller U., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. B. 583. S. 205.
65. Fleischer T., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. B. 490. S. 111.
66. Moehs P.J., Hatndler H.M. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 10. P. 2115.
67. Henkel H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1968. B. 359. № 3–4. S. 160.
68. Hotmann R.H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1969. B. 368. № 5. S. 271.
69. Hoppe R., Siebert G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. B. 376. № 3. S. 261.
70. Odenthal R.H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 384. № 2. S. 104.
71. Siebert G., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. B. 391. № 2. S. 126.
72. Hoppe R., Wilhelm V., Muller B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. B. 392. S. 1.
73. Wilhelm V., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. Bd. 414. S. 130.
74. Chassaing J., Monteil C., Bizot D. // J. Solid State Chem. 1982. V. 43. № 3. P. 327.
75. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. // Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2056.
76. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Чернов А.П. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 12. С. 3145.
77. Lagreau E., El-Chozzi M. // J. Fluorine Chem. 1988. V. 89. P. 223.
78. Tavcar G., Benkic P., Zemva B. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 4. P. 1452.
79. Mazej Z., Goresnik E. // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 671.
80. Wu G.Q., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. B. 514. S. 92.

81. *Wilhelm V., Hoppe R.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. В. 407. С. 13.
82. *Gantar D.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1987. P. 2379.
83. *Frlec B.* // *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 1987. V. 34. P. 317.
84. *Radan K., Lozinsek M., Goreshnik E., Zemva B.* // *J. Fluorine Chem.* 2011. V. 132. P. 767.
85. *Игнатъев Ю.А., Константинов С.В., Соколов И.П., Селезнев В.П.* // *Тр. МХТИ.* 1982. Вып. 125. С. 106.
86. *Петраковский Э.А., Абакумова В.С., Кочарова А.Г.* // *Сб. тр. Ин-та физики СО АН СССР.* 1984. С. 116.
87. *Dance J.M., Darriet J., Tressaud A., Hagenmuller P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984. В. 508. С. 93.
88. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.
89. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. № 5. С. 1210. [*Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1992. V. 37. P. 651.]
90. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Кристаллография.* 1995. Т. 40. № 2. С. 315. [*Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Crystallogr. Rep.* 1995. V. 40. P. 284.]
91. *Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др.* // *Кристаллография.* 1976. Т. 21. № 1. С. 96. [*Sobolev B.P., Aleksandrov V.B., Fedorov P.P. et al.* // *Sov. Phys. – Crystallogr.* 1976. V. 21. № 1. P. 49.]
92. *Соболев Б.П., Федоров П.П.* // *Кристаллография.* 1973. Т. 18. № 3. С. 624. [*Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // *Sov. Phys. – Crystallogr.* 1973. V. 18. P. 392].
93. *Федоров П.П., Сорокин Н.И.* // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 12. С. 1337. [*Fedorov P.P., Sorokin N.I.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 12. P. 1307.] <https://doi.org/10.1134/S0020168517120044>
94. *Fedorov P.P., Izotova O.E., Alexandrov V.B., Sobolev B.P.* // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 9. № 4. P. 368. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90096-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90096-6)
95. *Федоров П.П.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 9. С. 1545. [*Fedorov P.P.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. V. 73. № 9. P. 1381.]
96. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А. и др.* // *Докл. РАН.* 2005. Т. 401. № 5. С. 652. [*Fedorov P.P., Buchinskaya I.I., Ivanovskaya N.A. et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2005. V. 401. P. 53. <https://doi.org/10.1007/s10634-005-0024-5>