

УДК 541.133.1

## ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ( $R = Pr, Nd$ ) СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА<sup>1</sup>

© 2021 г. Н. И. Сорокин<sup>а, \*</sup>, Д. Н. Каримов<sup>а</sup>, И. И. Бучинская<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*e-mail: nsorokin I@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.08.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована концентрационная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(y)$  продуктов кристаллизации в квазибинарных системах  $RF_3-PbF_2$  ( $R = Pr, Nd$ ) в области составов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.22$ ), обогащенных редкоземельным компонентом  $RF_3$ . Однофазные тисонитовые (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) твердые растворы  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  получены из расплава методом направленной кристаллизации для  $y < 0.1$ . Максимальная величина проводимости  $\sigma_{dc}$  при  $296 \pm 1$  К равна  $7 \times 10^{-5}$  и  $3 \times 10^{-5}$  См/см для кристаллов составов  $Pr_{0.96}Pb_{0.04}F_{2.96}$  и  $Nd_{0.95}Pb_{0.05}F_{2.95}$  соответственно. При содержании  $PbF_2$  более 9–10 мол. % образцы становятся двухфазными, появляется вторая фаза – флюоритовый твердый раствор  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ , и их ионная проводимость снижается.

**Ключевые слова:** ионная проводимость, твердые электролиты, неорганические фториды, структура тисонита, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021070136

### ВВЕДЕНИЕ

В конденсированных системах  $RF_3-MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$  и  $R =$  редкоземельные элементы (РЗЭ)  $La-Lu, Y$ ) образуются широкие области нестехиометрических фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  со структурой тисонита (тип  $LaF_3$ ) [1]. Эти фазы представляют собой анион-дефицитные гетеровалентные твердые растворы с переменным числом ионов в элементарной кристаллической ячейке. Они обладают высокой ионной (по фтору) электропроводностью, обусловленной введением больших концентраций структурных дефектов при изоморфных замещениях катионов  $R^{3+}$  на  $M^{2+}$ , и рассматриваются в качестве наиболее перспективных фторпроводящих твердых электролитов для источников тока нового поколения, работающих при комнатной температуре (без нагрева) [2–5].

Задача увеличения ионной проводимости (особенно при комнатной температуре) тисонитовых фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  за счет варьирования их химического состава является актуальной. Ранее в работах [5–7] нами проведена оптимизация твердых растворов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  с  $M = Ca, Sr$  и  $Ba$  по

проводимости  $\sigma_{dc}$  (dc – direct current) на постоянном токе при комнатной температуре. Для процедуры оптимизации использовали кристаллы этих фаз, выращенные из расплава методом Бриджмена. Полученные результаты [5–7] и данные [8–14] показывают, что концентрационные зависимости проводимости  $\sigma_{dc}(y)$  для тисонитовых фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  с  $R = La, Ce, Pr$  и  $Nd$  характеризуются максимумами при содержании  $5 \pm 2$  мол. %  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr$  и  $Ba$ ), т.е. для значений  $y = 0.05 \pm 0.02$ .

Из фазовых диаграмм систем  $RF_3-MF_2$  ( $M = Ca, Sr$  и  $Ba$ ) [1] следует, что большинство тисонитовых фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  также имеют температурные максимумы на кривых плавкости (конгруэнтный характер плавления). Это открывает возможность выращивания из расплава однородных по составу кристаллов этих твердых растворов. Однако составы максимумов на кривых плавкости и проводимости, как правило, не совпадают.

В отличие от твердых растворов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  с щелочноземельными элементами  $M = Ca, Sr$  и  $Ba$ , электрофизические свойства фаз  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  практически не изучены, несмотря на их ожидаемую высокую проводимость, а области существования тисонитовых твердых растворов в системах  $RF_3-PbF_2$  определены приблизительно. Согласно

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

данным [15], тисонитовые фазы  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  образуются в системах с  $R = La-Nb, Y$ . Для систем с  $R = La-Gd$  область существования этих фаз примыкает к трифториду РЗЭ. В системах с  $R = Tb-Nb, Y$  по перитектической реакции образуются бертоллидные фазы, область существования которых резко сокращается с уменьшением ионного радиуса  $R^{3+}$ . Высокая летучесть  $PbF_2$ , большая разница в температурах плавления компонентов  $PbF_2$  и  $RF_3$ , а также инконгруэнтный характер плавления (для  $R = Tb-Nb, Y$ ) и полиморфизм ( $R = Gd$ ) препятствуют получению кристаллов твердых растворов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  из расплава. Кроме того, дифторид свинца имеет высокую реакционную способность и сильно подвержен пирогидролу. Наиболее перспективными для выращивания из расплава можно считать твердые растворы с  $R = La-Sm$ , из которых высокая проводимость может ожидать у фаз  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  с  $R = La, Ce, Pr$  и  $Nd$ .

Максимальным изоморфно вошедшим содержанием свинца в кристаллах  $LaF_3$ , доказанным рентгенофлуоресцентным анализом, является значение  $0.33 \pm 0.01$  мас. %  $PbF_2$  [16]. В этих экспериментах  $PbF_2$  использовался в качестве “раскислителя” для подавления пирогидролу при выращивании кристаллов  $LaF_3$ . В [17] приводятся сведения о твердофазном синтезе тисонитовой фазы  $Ce_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  с  $y = 0.04 \pm 0.01$  при  $800^\circ C$  в золотых ампулах. Ранее нами в работе [18] были изучены области существования твердых растворов  $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  и  $Nd_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  и получены поликристаллические образцы этих соединений методом направленной кристаллизации в тиглях специальной конструкции. Предельная изоморфная растворимость  $PbF_2$  в твердых растворах составила величину  $y = 0.09 \pm 0.02$  и  $0.10 \pm 0.02$  для матриц на основе  $PrF_3$  и  $NdF_3$  соответственно.

Целью работы является исследование ионной проводимости продуктов кристаллизации  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  в квазибинарных системах  $RF_3-PbF_2$  ( $R = Pr, Nd$ ) в области составов, обогащенных трифторидами РЗЭ ( $0 \leq y \leq 0.22$ ).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллизация фаз  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.22$ ) с  $R = Pr$  и  $Nd$  осуществлялась из расплава методом Бриджмена. В качестве исходных реактивов использовали порошки  $PbF_2$  (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich),  $PrF_3$  и  $NdF_3$  (чистота 99.99 мас. %, LANHIT). Для очистки от кислородсодержащих примесей исходные порошки предварительно просушили в вакууме и переплавляли в атмосфере  $CF_4$ . Температурный градиент в ростовой зоне составлял  $\sim 100$  К/см. Эксперименты проводились двумя способами. В первом способе приме-

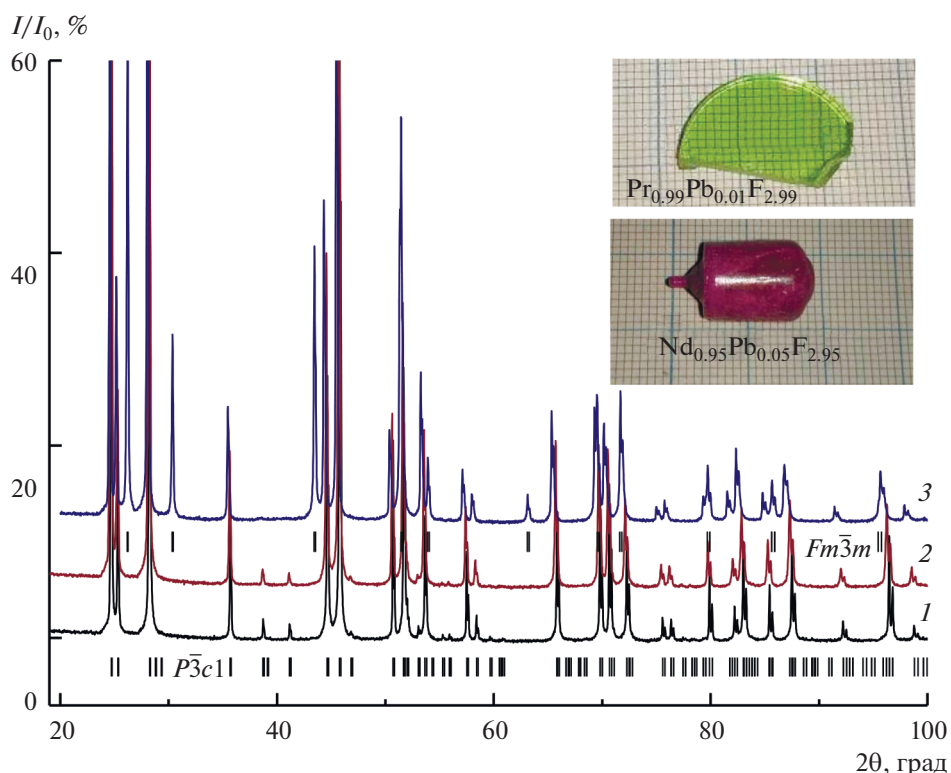
нялся квазигерметичный тигель [19]. Компоненты загружались в тигель, расплав гомогенизировался, и осуществлялось его перемещение в градиентном тепловом поле. Во втором способе применялось дозирующее устройство, позволяющее подпитывать расплав легколетучим компонентом [20]. Плавленные гранулы  $PbF_2$  помещались в дозатор, который вакуумноплотно устанавливался на верхний фланец ростовой камеры. Расплав исходного  $RF_3$  подпитывался через это устройство летучим компонентом  $PbF_2$  и кристаллизовался с заданной скоростью. Разница в качестве полученных образцов фаз  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ , как с применением квазигерметичного тигля, так и при подпитке расплава с помощью дозатора, не наблюдалась. Общие потери на испарение (преимущественно  $PbF_2$ ) в экспериментах с дозатором были выше и превышали 15 мас. % от массы загруженной шихты.

Состав продуктов кристаллизации оценивался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) по аналитическим концентрационным зависимостям параметров решетки твердых растворов, полученным в [15, 18]. Регистрация дифрактограмм продуктов кристаллизации проводилась с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (излучение  $CuK_\alpha$ ). Параметры элементарных ячеек присутствующих в образцах кристаллических фаз (в рамках пр. гр.  $P\bar{3}c1$  и  $Fm\bar{3}m$ ) рассчитывались методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения HighScore Plus (PANanalytical, Нидерланды).

Кристаллические були  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  с  $y \leq 0.01$ , полученные описанными выше способами, были монокристаллическими и визуально однородными. Продукты кристаллизации с  $y \sim 0.04-0.05$  представляли собой однофазные тисонитовые (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) твердые растворы, но имели поликристаллическую структуру, обусловленную высокой скоростью кристаллизации. Попытки снижения скорости протяжки тигля приводили практически к полному испарению  $PbF_2$  независимо от способа получения.

На рис. 1 приведены дифрактограммы и внешний вид некоторых полученных образцов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ . При увеличении доли фторида свинца  $y > 0.1$  продукты кристаллизации становятся двухфазными, дополнительно детектируется кубическая (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фаза насыщенного твердого раствора  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $x \sim 0.4$ ) [15].

Для электрофизических измерений использовались плоскопараллельные диски, вырезанные из центральных частей полученных заготовок. Торцевые поверхности образцов тщательно шлифовались.



**Рис. 1.** Вид образцов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  и рентгенограммы порошка  $Nd_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  для составов  $y = 0.01$  (1), 0.05 (2) и 0.11 (3). Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз указанных пространственных групп.

Статическая электропроводность  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе полученных продуктов кристаллизации в системах  $RF_3-PbF_2$  ( $R = Pr, Nd$ ) измерялась методом импедансной спектроскопии при комнатной температуре ( $296 \pm 1$  К). В качестве материала инертных электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Измерения комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$  электрохимических ячеек  $Ag | \text{кристалл} | Ag$  выполнялись в диапазонах частот  $5-5 \times 10^5$  Гц и сопротивлений  $1-10^7$  Ом (импедансметр Tesla BM-507), в вакууме  $\sim 1$  Па. Методика электрофизических измерений приведена в [21]. Относительная погрешность измерений  $Z^*(\omega)$  составляла 5%. Ориентирование образцов относительно кристаллографических осей не проводилось, так как величиной анизотропии электропроводности тисонитовых кристаллов можно пренебречь [11, 22].

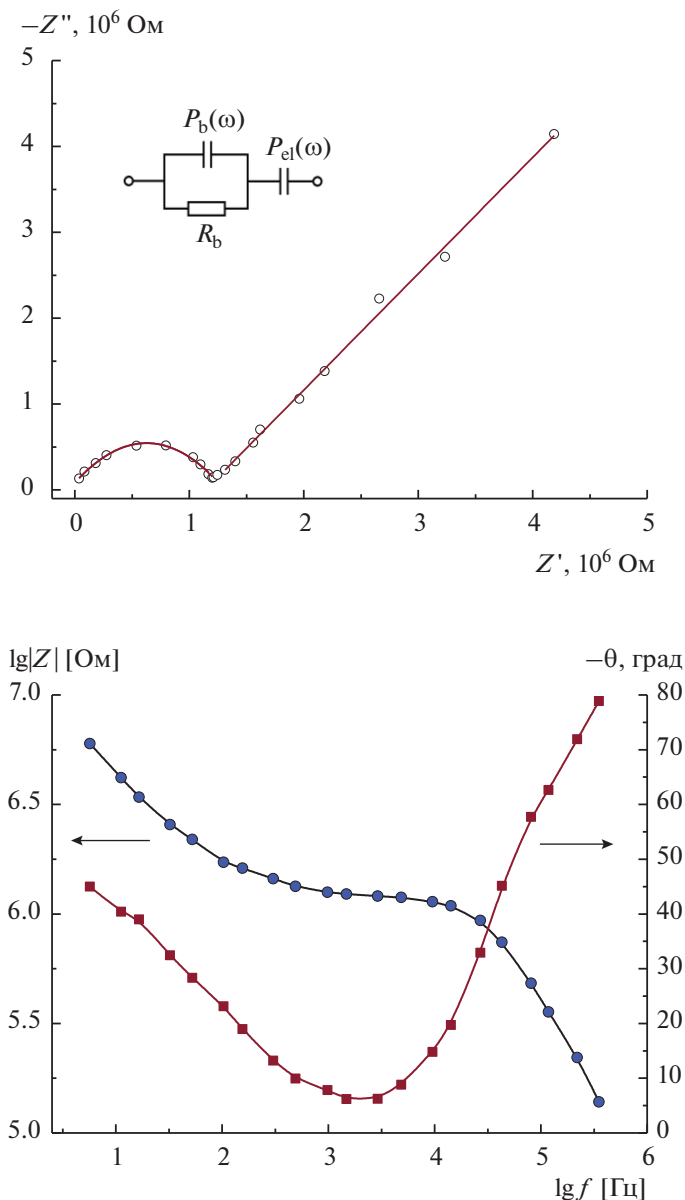
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера на рис. 2 приведены годограф импеданса  $Z^*(\omega)$ , частотные зависимости его составляющих и эквивалентная электрическая схема для электрохимической системы  $Ag | Pr_{0.99}Pb_{0.01}F_{2.99} | Ag$ . При низких частотах годограф  $Z^*(\omega)$  представлен прямой линией, идущей под углом к оси абсцисс, которая соответствует

элементу  $P_{el}(\omega)$  с постоянным фазовым углом и моделирует электрические процессы на границе кристалл/электрод. При повышении частоты наблюдается полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, которая соответствует параллельному соединению сопротивления  $R_b$  и элемента  $P_b(\omega)$  и моделирует электрические процессы в объеме кристалла. Величина  $R_b$  отвечает объемному сопротивлению образца. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых кристаллах. Для поликристаллических образцов находилась общая проводимость образца, ее разделение на объемный и межкристаллитный вклады не проводилось.

Ионный транспорт двухзарядных ( $Pb^{2+}$ ) и трехзарядных ( $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена ионами  $F^-$ . На это прямо указывают результаты исследования методом  $^{19}F$  ЯМР тисонитовых фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) [23–25], в которых обнаружена высокая подвижность ионов  $F^-$ .

Значения анионной проводимости изученных образцов приведены в табл. 1. На рис. 3 показаны зависимости ионной проводимости продуктов кристаллизации от состава. Можно видеть, что



**Рис. 2.** Годограф импеданса  $Z^*(\omega)$ , частотные зависимости модуля импеданса, фазового угла и эквивалентная электрическая схема для системы  $\text{Ag}|\text{Pr}_{0.99}\text{Pb}_{0.01}\text{F}_{2.99}|\text{Ag}$  при 296 К. Объемное сопротивление кристалла  $R_b = 1.2 \times 10^6$  Ом.

для обеих систем зависимости  $\sigma_{\text{dc}}(y)$  имеют сходный вид. Максимальные значения проводимости наблюдаются в областях существования твердых растворов при 4–5 мол. %  $\text{PbF}_2$ . Значения  $\sigma_{\text{dc}}$  равны  $7 \times 10^{-5}$  и  $3 \times 10^{-5}$  См/см для  $\text{Pr}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{F}_{2.96}$  и  $\text{Nd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  соответственно. Введение  $\text{PbF}_2$  в тисонитовую матрицу  $\text{PrF}_3$  демонстрирует более высокие значения электропроводности, чем в случае матрицы  $\text{NdF}_3$ .

Проведенный анализ электрофизических данных для тисонитовых твердых растворов с  $R = \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$  показал, что составы максимумов проводи-

мости для кристаллов  $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  совпадают с составами максимумов для ранее [5–7] изученных кристаллов  $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  и  $\text{Nd}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ . Механизм ионной проводимости в тисонитовых кристаллах  $R_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$  обусловлен миграцией вакансий фтора  $V_{\text{F}}^{\cdot}$ , образующихся вследствие гетеровалентных замещений катионов РЗЭ  $R^{3+}$  на  $M^{2+}$ , кластеры дефектов не обнаружены [26–28]. При переходе в двухфазную область ионная проводимость образцов снижается.

На рис. 3 для сравнения приведены данные [29] по проводимости для твердых растворов

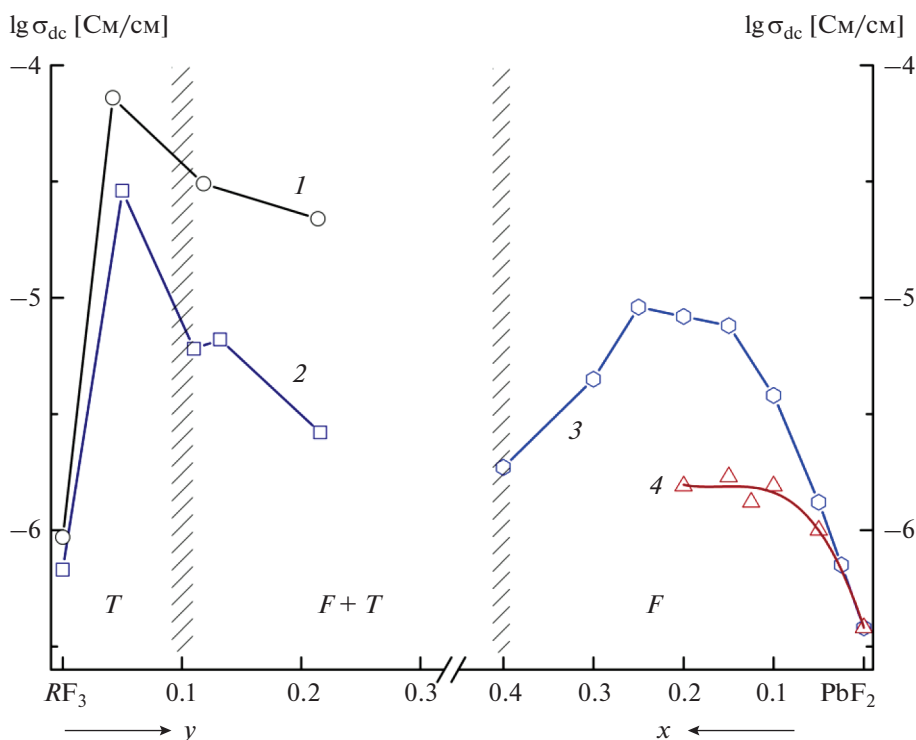
**Таблица 1.** Ионная проводимость  $\sigma_{dc}$  при  $296 \pm 1$  К продуктов кристаллизации в системах  $RF_3-PbF_2$  (сведения о фазовом составе продуктов кристаллизации приведены в [18])

$R = Pr$		$R = Nd$	
содержание $PbF_2$ , мол. %	$\sigma_{dc}$ , См/см	содержание $PbF_2$ , мол. %	$\sigma_{dc}$ , См/см
1	$9.4 \times 10^{-7}$	1	$6.8 \times 10^{-7}$
4.2	$7.3 \times 10^{-5}$	5	$2.9 \times 10^{-5}$
11.8	$3.1 \times 10^{-5}$	11	$6.0 \times 10^{-6}$
21.4	$2.2 \times 10^{-5}$	13.2	$6.6 \times 10^{-6}$
		21.6	$2.6 \times 10^{-6}$

$Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ,  $R = La, Ce$  и  $Gd$  со структурой флюорита (тип  $CaF_2$ ). В ряду РЗЭ  $Pr$  и  $Nd$  находятся между  $Ce$  и  $Gd$ . Можно видеть, что в системах  $PbF_2-RF_3$  тисонитовые кристаллы  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  обладают более высокой фтор-ионной проводимостью по сравнению с флюоритовыми кристаллами  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $x \leq 0.4$ ).

На рис. 4 показаны зависимости ионной проводимости тисонитовых твердых растворов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) при  $y = 0.04-0.05$ .

Проводимость образцов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  несколько ниже, чем проводимость кристаллов с  $M = Ca, Sr$ . Однако следует заметить, что электрофизические свойства фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr$ ) измеряли на монокристаллических образцах в отличие от поликристаллических  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ . Для повышения их ионной проводимости необходимо получить  $Pb$ -содержащие твердые электролиты в виде однородных кристаллов без блочной (зернистой) структуры.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости ионной проводимости продуктов кристаллизации в системах  $PrF_3-PbF_2$  (1),  $NdF_3-PbF_2$  (2); флюоритовых твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ,  $R = La, Ce$  (3) и  $Gd$  (4) (поликристаллы) [29]. Вертикальные штриховые линии показывают усредненные границы существования тисонитовых (T) и флюоритовых (F) твердых растворов в системах  $RF_3-PbF_2$  ( $R = La-Nd$ ) [18].

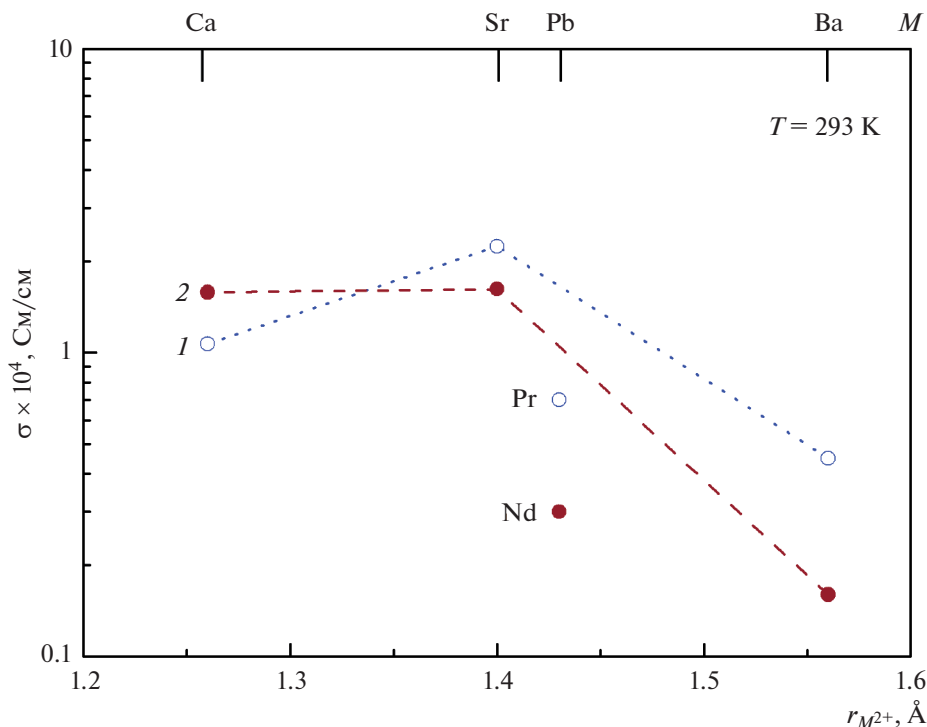


Рис. 4. Зависимости ионной проводимости тисонитовых твердых растворов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ ) при  $y = 0.04-0.05$ : (1)  $\text{Pr}_{1-y}M_yF_{3-y}$  и (2)  $\text{Nd}_{1-y}M_yF_{3-y}$ ,  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$  – монокристаллы [5–7],  $M = \text{Pb}$  – поликристаллы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена ионная проводимость продуктов кристаллизации в системах  $\text{PrF}_3\text{--PbF}_2$  и  $\text{NdF}_3\text{--PbF}_2$  в области составов, обогащенных трифторидами РЗЭ. Обнаружены максимумы на зависимостях проводимости  $\sigma_{dc}(y)$  при концентрации 4–5 мол. %  $\text{PbF}_2$ . Введение  $\text{PbF}_2$  в тисонитовую матрицу  $\text{PrF}_3$  демонстрирует более высокие значения электропроводности при сопоставимых концентрациях фторида свинца. Значения проводимости  $\sigma_{dc}$  равны  $7 \times 10^{-5}$  и  $3 \times 10^{-5}$  См/см для кристаллов составов  $\text{Pr}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{F}_{2.96}$  и  $\text{Nd}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  при комнатной температуре соответственно. Это позволяет рассматривать их в качестве низкотемпературных фторпроводящих твердых электролитов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН за использование его оборудования (проект RFMEFI62119X0035).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-02-

00877) в части отработки методики выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН в части характеризации свойств кристаллов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sobolev, B.P., *The Rare Earth Trifluorides*, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona: Ed. Institut d’Estudis Catalans, Spain, 2000–2001. 960 p.
- Mahammad, I., Witter, R., Fichtner, M., and Anji Reddy, M., Introducing interlayer electrolytes: toward room temperature high potential solid state rechargeable fluoride ion batteries, *Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 1553.
- Motohashi, K., Nakamura, T., Kimura, Y., Uchimoto, Y., and Amezawa, K., Influence of microstructures on conductivity in tysonite-type fluoride ion conductors, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 338, p. 113.
- Liu, L., Yang, L., Liu, M., Wang, X., Li, X., Shao, D., Luo, K., Luo, Z., and Chen, G., A flexible tysonite-type  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ @PEO-based composite electro-

- lyte for the application of advanced fluoride ion battery, *J. Energy Storage*, 2019, vol. 25, p. 100886.
5. Sobolev, B.P., Sorokin, N.I., and Bolotina, N.B. *Nonstoichiometric Single Crystals  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  and  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R = Rare Earth Elements$ ) as Fluorine-Conducting Solid Electrolytes, in *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*, Tressaud, A. and Poeppelmeier, K., Eds, Amsterdam: Elsevier., 2016, p. 465.*
  6. Сорокин, Н.И., Соболев, Б.П., Кривандина, Е.А., Жмурова, З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита ( $LaF_3$ ). II. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y$ ;  $M = Sr, Ba$ ). *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 123. [Sorokin, N.I., Sobolev, B.P., Krivandina, E.A., and Zhmurova, Z.I., Optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite-type structure ( $LaF_3$ ) for conductivity at 293 K: 2. Nonstoichiometric phases  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y$ ;  $M = Sr, Ba$ ), *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, no. 1, p. 123.]
  7. Соболев, Б.П., Сорокин, Н.И., Кривандина, Е.А., Жмурова, З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита ( $LaF_3$ ). I. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y$ ). *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 4. С. 609. [Sobolev, B.P., Sorokin, N.I., Krivandina, E.A., and Zhmurova, Z.I., 293-K conductivity optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite structure ( $LaF_3$ ): I. Nonstoichiometric phases  $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y$ ), *Crystallogr. Rep.*, 2014, vol. 59, no. 4, p. 550.]
  8. Takahashi, T., Iwahara, H., and Ishikawa, T., Ionic conductivity of doped cerium trifluoride, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, vol. 124, p. 280.
  9. Мурин, И.В., Глумов, О.В., Амелин, Ю.В. Механизм ионного переноса в  $LaF_3$ , *Журн. приклад. химии*. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474. [Murin, I.V., Glumov, O.V., and Amelin, Yu.V., Ion transfer mechanism in  $LaF_3$ , *J. Appl. Chem. USSR*, 1980, vol. 53, no. 7, p. 1132.]
  10. Мурин, И.В., Глумов, О.В., Соболев, Б.П. Электропроводность твердых электролитов на основе  $CeF_3$ , *Вестник ЛГУ*. 1980. № 10. С. 84. [Murin, I.V., Glumov, O.V., and Sobolev, B.P., Electrical conductivity of solid electrolytes based on  $CeF_3$ , *Vestnik LGU* (in Russian), 1980, no. 10, p. 84.]
  11. Roos, A., van de Pol, F.C.M., Keim, R., and Schoonman, J., Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ , *Solid State Ionics*, 1984, vol. 13, p. 191.
  12. Geiger, H., Schon, G., and Strook, H., Ionic conductivity of single crystals of the non-stoichiometric tysonite phase  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.14$ ), *Solid State Ionics*, 1985, vol. 15, p. 155.
  13. Трновцова, В., Федоров, П.П., Фурар, И. Фторидные твердые электролиты. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 668. [Trnovcova, V., Furar, I., and Fedorov, P.P., Fluoride solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 630.]
  14. Вергентьев, Т.Ю., Баншиков, А.Г., Королева, Е.Ю., Соколов, Н.С., Захаркин, М.В., Окунева, Н.М. Продольная проводимость тонких пленок и гетероструктур, основанных на  $LaF_3-SrF_2$ , *Научно-технич. Ведомости СПб политех. университета. Физ.-мат. науки*. 2013. Т. 4–2(182). С. 76. [Vergentev, T.Yu., Bانشchikov, A.G., Koroleva, E.Yu., Sokolov, N.S., Zaharkin, M.V., and Okuneva, N.M., In-plane conductivity of thin films and heterostructures based on  $LaF_3-SrF_2$ , *J. St. Petersburg State Polytechnical University. Phys.-Math.*, 2013, vol. 4-2, no. 182, p. 76.]
  15. Бучинская, И.И., Федоров, П.П. Дифторид свинца и системы с его участием. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. [Buchinskaya, I.I. and Fedorov, P.P., Lead difluoride and related systems, *Russ. Chem. Reviews*, 2004, vol. 2004, no. 4, p. 371.]
  16. Кривандина, Е.А., Жмурова, З.И., Бережкова, Г.Н., Соболев, Б.П., Глушкова, Т.М., Киселев, Д.Ф., Фирсова, М.М., Штыркова, А.Р. Рост, плотность, механические свойства твердых растворов  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) со структурой тисонита. *Кристаллография*. 1995. Т. 40. № 4. С. 741. [Krivandina, E.A., Zhmurova, Z.I., Berezhkova, G.N., Sobolev, B.P., Glushkova, T.M., Kiselev, D.F., Firsova, M.M., and Shtyrkova, A.R., Growth, density, mechanical properties of  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) solid solutions with tysonite structure, *Crystallogr. Rep.*, 1995, vol. 40, no. 4, p. 686.]
  17. Федоров, П.П. Дис. “Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов” *д-ра хим. наук*, М., МИТХТ, 1991. 608 с. [Fedorov, P.P., *Dissertation “High-temperature chemistry of the condensed state of systems with trifluorides of rare-earth elements as a basis for obtaining new materials”* (in Russian), Moscow: MITKhT, 1991, 608 p.]
  18. Бучинская, И.И., Архарова, Н.А., Иванова, А.Г., Каримов, Д.Н. Выращивание кристаллов твердых растворов со структурой тисонита в системах  $PbF_2-RF_3$  ( $R = Pr, Nd$ ). *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 1. С. 147. [Buchinskaya, I.I., Arkharova, N.A., Ivanova, A.G., and Karimov, D.N., Growth of crystals of solid solutions with tysonite structure in the  $PbF_2 - RF_3$  systems ( $R = Pr, Nd$ ), *Crystallogr. Rep.*, 2020, vol. 65, no. 1, p. 147.]
  19. Каримов, Д.Н., Киреев, В.В., Дымшиц, Ю.М., Бучинская, И.И., Соболев, Б.П., Богдашич, О.В. Гигель для выращивания кристаллов высоколетучих материалов. *Пат. 153101 (Россия)*. 2014. [Karimov, D.N., Kireev, V.V., Dymshitz, Yu.M., Buchinskaya, I.I., Sobolev, B.P., and Bogdashich, O.V., Crucible for growing crystals of high volatile materials, Pat. 153101 (Russia), 2014.]
  20. Каримов, Д.Н., Бучинская, И.И., Дымшиц, Ю.М. Способ выращивания кристаллов или получения сплавов флюоритовых твердых растворов  $M_{1-x}M'_xF_2$ , где  $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $M' = Pb, Cd$ ;  $x$  – мольная доля компонента  $M'_2F_2$ . *Пат. 2742638 (Россия)*, 2020. [Karimov, D.N., Buchinskaya, I.I., and Dymshitz, Yu.M., A method of growing crystals or obtaining alloys of fluorite solid solutions  $M_{1-x}M'_xF_2$ , where  $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $M' = Pb, Cd$ ;  $x$  is the mole fraction of the  $M'_2F_2$  component, Pat. 2742638 (Russia), 2020.]

21. Иванов-Шиц, А.К., Сорокин, Н.И., Федоров, П.П., Соболев, Б.П. Проводимость твердых растворов  $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.40$ ). *Физика твердого тела*. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748. [Ivanov-Shitz, A.K., Sorokin, N.I., Fedorov, P.P., and Sobolev, B.P., Conductivity of solid solutions  $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.40$ ), *Sov. Solid State Phys.*, 1983, vol. 25, no. 6, p. 1007.]
22. Сорокин, Н.И., Соболев, Б.П. Анионная проводимость монокристаллов нестехиометрических фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) со структурой тисонита ( $LaF_3$ ) при высоких температурах. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 420. [Sorokin, N.I. and Sobolev, B.P., Anionic high-temperature conduction in single crystals of nonstoichiometric phases  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) with the tysonite ( $LaF_3$ ) structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 398.]
23. Мацулев, А.Н., Бузник, В.М., Лившиц, А.И., Федоров, П.П., Соболев, Б.П. Исследования методом ЯМР строения и ионного транспорта в диамагнитных твердых электролитах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ . *Физика твердого тела*. 1988. Т. 30. № 12. С. 3554. [Matsulev, A.N., Buznik, V.M., Livshitz, A.I., Fedorov, P.P., and Sobolev, B.P., NMR studies of the structure and ion transport in diamagnetic solid electrolytes  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , *Sov. Solid State Phys.*, 1988, vol. 30, no. 12, p. 2043.]
24. Привалов, А.Ф., Мурин, И.В. Разупорядочение ионной подвижности в суперионном проводнике  $LaF_3$  со структурой тисонита по данным  $^{19}F$  ЯМР. *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 9. С. 1616. [Privalov, A.F. and Murin, I.V., Ion-motion disorder in a tysonite superionic conductor from  $^{19}F$  NMR data, *Physics of the Solid State*, 1999, vol. 41, no. 9, p. 1482.]
25. Fujara, F., Kruk, D., Lips, O., Privalov, A.F., Sinitsyn, V., and Stork, H., Fluorine dynamics in  $LaF_3$ -type fast ionic conductors – Combined results of NMR and conductivity techniques, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 2350.
26. Хрыкина, О.Н., Сорокин, Н.И., Верин, И.А., Болотина, Н.Б., Соболев, Б.П. Дефектная структура и ионная проводимость кристаллов  $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  ( $R = Ce, Pr, Nd$ ) “as grown” с высоким содержанием  $SrF_2$ . *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 4. С. 559. [Khrykina, O.N., Sorokin, N.I., Verin, I.A., Bolotina, N.B., and Sobolev, B.P., Defect structure and ionic conductivity of as-grown  $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  ( $R = Ce, Pr, Nd$ ) crystals with high  $SrF_2$  content, *Crystallogr. Rep.*, 2017, vol. 62, no. 4, p. 545.]
27. Болотина, Н.Б., Черная, Т.С., Калюканов, А.И., Верин, И.А., Сорокин, Н.И., Фыкин, Л.Е., Исакова, Н.Н., Соболев, Б.П. Связь дефектного строения с фтор-ионной проводимостью кристаллов  $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.15$ ) по данным рентгеновской и нейтронной дифракции. *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 3. С. 391. [Bolotina, N.B., Chernaya, T.S., Kalyukanov, A.I., Verin, I.A., Sorokin, N.I., Fykin, L.E., Isakova, N.N., and Sobolev, B.P., Relationship between the defect structure and fluorine-ion conductivity of  $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.15$ ) crystals according to X-ray and neutron diffraction data, *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, no. 3, p. 346.]
28. Болотина, Н.Б., Калюканов, А.И., Черная, Т.С., Верин, И.А., Бучинская, И.И., Сорокин, Н.И., Соболев, Б.П. Рентгенографическое и нейтроннографическое исследование дефектной структуры кристаллов “as grown” нестехиометрической фазы  $Y_{0.715}Ca_{0.285}F_{2.715}$ . *Кристаллография*. 2013. Т. 58. № 4. С. 574. [Bolotina, N.B., Kalyukanov, A.I., Chernaya, T.S., Verin, I.A., Buchinskaya, I.I., Sorokin, N.I., and Sobolev, B.P., X-ray and neutron diffraction study of the defect crystal structure of the as-grown nonstoichiometric phase  $Y_{0.715}Ca_{0.285}F_{2.715}$ , *Crystallogr. Rep.*, 2013, vol. 58, no. 4, p. 575.]
29. Мурин, И.В. Суперионные проводники: аномально высокая ионная проводимость в неорганических фторидах. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1984. № 2(1). С. 53. [Murin, I.V., Superionic conductors: abnormally high ionic conductivity in inorganic fluorides, *Izv. SO AN SSSR, Chem. Sci.* (in Russian), 1984, no. 2(1), p. 53.]