

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 541.135.4

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$   
СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА ПО ПРОВОДИМОСТИ  
И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ**

© 2020 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup>, Б. П. Соболев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Принята к публикации 28.06.2018 г.

Оптимизация составов нестехиометрических фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  (тип  $CaF_2$ ,  $R$  – редкоземельные элементы) по ионной проводимости и термической устойчивости основана на температурных измерениях электропроводности монокристаллов и сплавов в зависимости от их ионного радиуса  $R^{3+}$  и содержания  $RF_3$  и на исследовании фазовых диаграмм систем  $PbF_2-RF_3$ . Показано, что среди фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  максимальные значения проводимости  $\sigma_{500\text{ К}} = 9.3 \times 10^{-3}$  и  $2.0 \times 10^{-2}$  См/см и  $\sigma_{293\text{ К}} = 1.4 \times 10^{-6}$  и  $1.5 \times 10^{-4}$  См/см имеют кристаллы  $Pb_{0.95}Yb_{0.05}F_{2.05}$  и  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  соответственно. Твердый электролит  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  обладает величиной  $\sigma_{293\text{ К}}$ , достаточной для использования во фтор-ионных сенсорах и источниках тока, функционирующих при комнатной температуре.

DOI: 10.31857/S0023476120010245

### ВВЕДЕНИЕ

В [1–3] рассматривался прием нарушения стехиометрии гетеровалентными изоморфными замещениями  $M^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) на  $R^{3+}$  ( $R$  – редкоземельные элементы  $Sc, Y, La-Lu - PЗЭ$ ) в катионном мотиве структурного типа флюорита ( $CaF_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) для оптимизации качественного ( $M, R$ ) и количественного ( $x$  – мольная доля  $RF_3$ ) состава фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  по максимальной величине ионной проводимости  $\sigma_{dc}$  ( $dc$  – direct current) и термической устойчивости монокристаллов. Полученные значения  $\sigma_{dc}$  при 500 К для наиболее проводящих составов флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) достигают  $\sigma_{500\text{ К}} = 10^{-4}-10^{-3}$  См/см [4–11], поэтому они являются фтор-проводящими твердыми электролитами (ФТЭЛ) для решения практических задач [12, 13] в области средних (200–500°C) и высоких (>500°C) температур.

При комнатной температуре (293 К) для всех оптимизированных составов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) проводимость  $\sigma_{293\text{ К}}$  не превышает  $10^{-7}$  См/см [4–11]. Отсюда следует вывод о непригодности использования при 293 К в качестве ФТЭЛ для химических сенсоров и твердотельных источников тока ни одного изученного состава этих нестехиометрических флюоритовых фаз. Та-

ким образом, нарушения стехиометрии во всех кристаллических флюоритовых матрицах  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) с перечисленными выше катионными замещениями  $M^{2+}$  на  $R^{3+}$  не решают задачу получения проводящих при комнатной температуре флюоритовых ФТЭЛ.

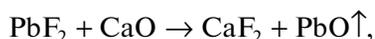
В структурном типе флюорита кристаллизуется также дифторид свинца  $PbF_2$ . Кондуктометрические данные в ряду флюоритовых матриц  $CaF_2-SrF_2-BaF_2-CdF_2-PbF_2$  [14, 15] свидетельствуют, что уменьшение степени ионности химической связи от  $CaF_2$  к  $PbF_2$  сопровождается ростом фтор-ионной проводимости. Эта тенденция направляет дальнейший поиск новых ФТЭЛ, обладающих высокими значениями  $\sigma_{dc}$ , на семейство флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

Во всех 16 системах  $PbF_2-RF_3$  ( $R = 16$  PЗЭ  $Sc, Y, La-Lu$ , система с  $Pm$  не изучалась) образуются широкие поля устойчивости флюоритовых нестехиометрических фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ . Области гомогенности фаз меняются по ряду PЗЭ, как и склонность к распаду при понижении температуры. Для оценки характеристик, определяющих условия получения монокристаллов и возможного практического применения флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ , будут использованы данные из фазовых диаграмм систем  $PbF_2-RF_3$  [16, 17].

Ранее проводимость фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R$  – РЗЭ) практически всегда исследовалась на поликристаллических образцах, полученных методом твердофазного синтеза [18–23]. В [18] в поликристаллы  $PbF_2$  вводили до 2 мол. %  $YF_3$  при  $850^\circ\text{C}$  с эффектом роста  $\sigma_{dc}$ . В [19, 22] определены предельные растворимости  $RF_3$  в  $PbF_2$  для  $R = La$  ( $45 \pm 3$  мол. %),  $Gd$  (30 мол. %),  $Lu$  (25 мол. %),  $Y$  (25 мол. %) при  $750$ – $850^\circ\text{C}$  и изучена ионная проводимость этих флюоритовых фаз (на поликристаллах).

О недостатках поликристаллической формы ФТЭЛ сказано в [24]: наличие пористости, существование протяженных границ зерен (способствуют пирогидролиту фторидов), необходимость технологической операции формования порошков и разделение вкладов внутривузеренной (объемной) и межзеренной (поверхностной) проводимостей. Отметим, что в исследованиях [18–23] необходимое для поликристаллов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  разделение вкладов внутри- и межзеренной проводимостей, как правило, не делалось. В результате полученные на таких образцах данные по ионной проводимости фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  (например,  $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$  [19–21, 23]) противоречивы.

Получение монокристаллов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  осложняется рядом факторов, отсутствующих для кристаллов на основе фторидов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ). Основную технологическую сложность вносит высокая упругость паров  $PbF_2$  в сочетании с высокими температурами плавления  $RF_3$  цериевой подгруппы и скандия. Также особенностью поведения расплавов дифторида свинца в контакте с графитовым тиглем при росте кристаллов является его частичное восстановление до металлического свинца. В свою очередь загрязнение кислородом исходных  $RF_3$  и пирогидролит в процессе роста кристаллов из расплавов на основе фторида свинца проявляются не в сильной степени. Это вызвано самоочисткой расплава, с учетом которой при промышленном росте кристаллов фторидов ЩЗЭ принято применять к фторидным расплавам добавку  $PbF_2$  в количестве 2–5 мас. %. Дифторид свинца реагирует с примесями оксидов:



образуя фторид и летучий  $PbO$  [16, 25].

Ранее была изучена ионная проводимость слабелегированных монокристаллов  $PbF_2$  с 0.01 до 0.5 мол. % трифторидами  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Tb$ ,  $Er$  (рост кристаллов из расплава) [26] и небольших ( $1 \times 1 \times 1$  мм<sup>3</sup>) монокристаллов концентрированных твердых растворов  $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) [27], полученных методом твердофазного синтеза.

Систематическое выращивание монокристаллов нестехиометрических фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  [28]

проводили из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена только в Институте кристаллографии РАН в рамках программы по получению многокомпонентных фторидных материалов и исследования их структуры и свойств. Проведенные кондуктометрические исследования флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  [7, 11, 29, 30] базируются на измерениях широкого круга монокристаллов (в некоторых случаях сплавов) из областей гомогенности этих фаз в рамках этой исследовательской программы. Полученные результаты позволили впервые предпринять систематический поиск кристаллов и оптимизацию состава флюоритовых ФТЭЛ на основе матрицы  $\alpha$ - $PbF_2$ , обладающих высокими значениями  $\sigma_{dc}$ .

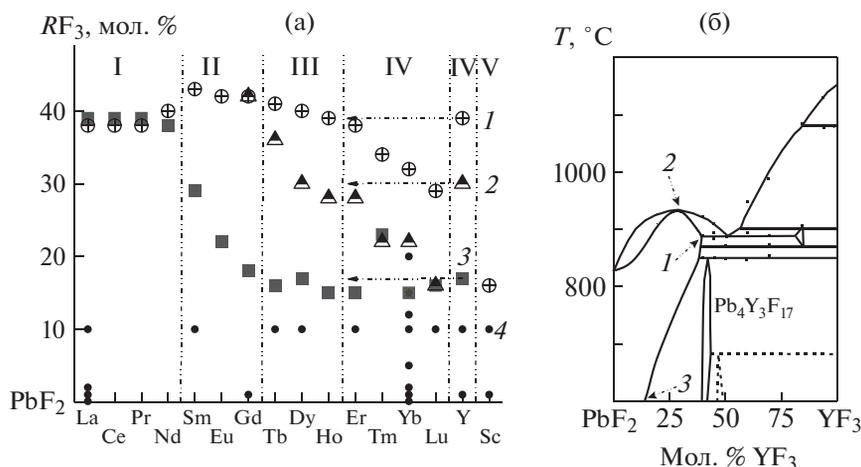
Целью работы является оптимизация составов семейства флюоритовых нестехиометрических фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R$  – РЗЭ) по проводимости и термической стабильности для выбора перспективных ФТЭЛ для полностью твердотельных электрохимических устройств в среднетемпературной области и при комнатной температуре.

#### ФЛЮОРИТОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ $\alpha$ - $PbF_2$

Свинец принадлежит IV группе (главной подгруппе) Периодической системы элементов, однако его типичным валентным состоянием во фторидах является  $2+$ . Электронное строение катиона  $Pb^{2+}$  отличается от других ионов  $M^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) наличием неподеленной электронной пары. Это является причиной его высокой поляризуемости.

Существенная ковалентизация химических связей в  $PbF_2$  (по сравнению с фторидами ЩЗЭ и  $Cd$ ) сопровождается резким понижением температуры плавления ( $826 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Она примерно на  $640^\circ\text{C}$  ниже, чем у наиболее тугоплавкого из фторидов ЩЗЭ  $SrF_2$  ( $1464 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Структурный тип флюорита резко теряет термическую стабильность при переходе от фторидов ЩЗЭ (II группа, главная подгруппа Периодической системы элементов) и фторида кадмия (II группа, побочная подгруппа) к фториду свинца (IV группа, главная подгруппа).

Фторид свинца является единственным  $MF_2$ , имеющим полиморфный переход при нормальном давлении. Низкотемпературная модификация кристаллизуется в типе котуннита  $PbCl_2$  (ромбическая сингония, пр. гр.  $Pmna$ ). При  $335$ – $360^\circ\text{C}$  ([16] и ссылки в ней) она переходит в высокотемпературную модификацию типа  $CaF_2$ . В литературе ее принято обозначать как  $\beta$ - $PbF_2$ . Будем придерживаться мнения, что модификация, существование которой ограничивается плавлением, должна обозначаться первой буквой грече-



**Рис. 1.** Флюоритовые нестехиометрические фазы  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  в системах  $PbF_2-RF_3$ : 1 – области гомогенности при перитектических ( $R = La-Gd$ ) и эвтектических ( $R = Tb-Lu, Y, Sc$ ) температурах; 2 – составы с конгруэнтным плавлением ( $R = Tb-Y$ ); 3 – составы флюоритовых фаз, насыщенных при  $600^\circ C$  [16, 17]; 4 – составы с изученными электрофизическими характеристиками (табл. 1). Римскими цифрами обозначены морфотропные подгруппы  $RF_3$  (a); фазовая диаграмма системы  $PbF_2-YF_3$  [20] и точки на рис. а (б).

ского алфавита ( $\alpha-PbF_2$ ) и будем пользоваться этим в дальнейшем.

Модификация  $\alpha-PbF_2$  легко переохлаждается и сохраняется в метастабильном состоянии при комнатной температуре. Параметр решетки  $\alpha-PbF_2$  зависит от условий охлаждения и меняется в интервале  $a = 5.920-5.940 \text{ \AA}$ . Как и другие флюоритовые  $MF_2$ ,  $PbF_2$  имеет “размытый” фазовый переход, выражающийся в частичном разупорядочении анионной подрешетки, с которым связана фтор-ионная проводимость. Максимум аномалии теплоемкости, соответствующий «размытому» переходу, по разным данным приходится на  $705$  [31],  $710$  [32],  $715$  [33],  $718$  [34],  $721 \text{ K}$  [35] (среднее значение  $\sim 715 \text{ K}$ ) с шириной пика  $150-200 \text{ K}$ . По геометрии решетки  $\alpha-PbF_2$  с  $a = 5.940 \text{ \AA}$  располагается в гомологическом ряду  $MF_2$  между  $SrF_2$  ( $5.800 \text{ \AA}$ ) и  $BaF_2$  ( $6.200 \text{ \AA}$ ).

### ОПТИМИЗАЦИЯ ФТЭЛ $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ПО ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ

#### Термическая стабильность

Системы  $PbF_2-RF_3$ , несмотря на высокую упругость паров компонента  $PbF_2$ , были изучены в приближении конденсированных систем при ограничении содержаниями  $RF_3$  от 0 до 60 мол. %. Фазовые диаграммы систем  $PbF_2-RF_3$  публиковались в разное время:  $PbF_2-YF_3$  [20],  $PbF_2-YbF_3$  [36], участки систем  $PbF_2-RF_3$  с содержанием от 0 до 60 мол. %  $RF_3$  с  $R = Nd, Tb, Dy, Ho, Lu$  [37], данные по системам  $PbF_2-HoF_3$  и  $PbF_2-YbF_3$  представлены в [38]. Нами суммированы опубли-

кованные и неопубликованные данные по этому ряду систем. Построенные фазовые диаграммы всего ряда систем  $PbF_2-RF_3$  собраны в [16, 17].

На рис. 1а точками 1 (перечеркнутые кружки) представлено изменение областей гомогенности насыщенных твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  по ряду РЗЭ. На рис. 1б положение точки 1 показано на фазовой диаграмме системы  $PbF_2-YF_3$ . Изменение термической устойчивости (температур плавления) фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  по ряду РЗЭ является единственным для всех  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  примером, когда она не монотонно падает от La к “тяжелым” РЗЭ с уменьшением ионного радиуса  $R^{3+}$  (например, у  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  и  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ), а имеет экстремум. Хотя точность определения температур перитектик низкая, прохождение их через максимум по ряду РЗЭ очевидно.

Такое поведение плавления флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  по ряду РЗЭ приводит к изменению характера плавления с инконгруэнтного ( $R = La-Gd$  с температурами перитектик от  $960^\circ C$  для системы  $PbF_2-LaF_3$  до  $1033^\circ C$  для системы  $PbF_2-GdF_3$ ) на конгруэнтный ( $R = Tb-Lu, Y$ ). На кривых плавления последних имеются максимумы с температурами конгруэнтного плавления от  $999^\circ C$  для системы  $PbF_2-TbF_3$  до  $885^\circ C$  для системы  $PbF_2-LuF_3$ . Переходное состояние наблюдается в системе  $PbF_2-GdF_3$ .

Термическая стабилизация флюоритовой структуры  $\alpha-PbF_2$  изоморфным введением в него ионов  $R^{3+}$  является рекордной по абсолютному значению среди всех флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ). Температуры плавления фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  проходят по ряду РЗЭ через мак-

**Таблица 1.** Значения  $A$  и  $\Delta H_G$  для кристаллов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  в уравнении Аррениуса–Френкеля  $\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_G/kT)$ 

Образец	Состав кристалла	$T$ , К	$A$ , См/смК	$\Delta H_G$ , эВ
	$\alpha$ - $PbF_2$	590–700	$1.3 \times 10^9$ [41]	1.04 [41]
		573–713	$6.7 \times 10^9$ [42]	1.05 [42]
1	$Pb_{0.9995}La_{0.0005}F_{2.0005}$	293–489	$6.3 \times 10^4$	0.53
2	$Pb_{0.999}La_{0.001}F_{2.001}$	293–489	$8.5 \times 10^4$	0.53
3	$Pb_{0.99}La_{0.01}F_{2.01}$	293–489	$1.3 \times 10^6$	0.60
4	$Pb_{0.98}La_{0.02}F_{2.02}$	293–489	$2.4 \times 10^5$	0.56
5	$Pb_{0.9}La_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$2.0 \times 10^5$	0.49
6	$Pb_{0.9}Sm_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$2.7 \times 10^4$	0.44
7	$Pb_{0.99}Gd_{0.01}F_{2.01}$	293–489	$2.4 \times 10^5$	0.51
8	$Pb_{0.9}Tb_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$2.3 \times 10^5$	0.51
9	$Pb_{0.9}Dy_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$5.2 \times 10^4$	0.47
10	$Pb_{0.9}Er_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$4.1 \times 10^4$	0.45
11	$Pb_{0.9995}Yb_{0.0005}F_{2.0005}$	291–487	$1.1 \times 10^4$	0.43
12	$Pb_{0.999}Yb_{0.001}F_{2.001}$	292–454	$1.8 \times 10^4$	0.44
13	$Pb_{0.99}Yb_{0.01}F_{2.01}$	293–489	$1.5 \times 10^5$	0.50
14	$Pb_{0.98}Yb_{0.02}F_{2.02}$	294–539	$1.0 \times 10^6$	0.56
15	$Pb_{0.95}Yb_{0.05}F_{2.05}$	294–539	$2.4 \times 10^6$	0.57
16	$Pb_{0.9}Yb_{0.1}F_{2.1}$	292–454	$5.2 \times 10^4$	0.46
17	$Pb_{0.88}Yb_{0.12}F_{2.12}$	294–539	$3.9 \times 10^4$	0.44
18	$Pb_{0.85}Yb_{0.15}F_{2.15}$	292–454	$3.5 \times 10^4$	0.44
19	$Pb_{0.8}Yb_{0.2}F_{2.2}$	294–539	$1.2 \times 10^5$	0.49
20	$Pb_{0.9}Lu_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$2.7 \times 10^4$	0.42
21	$Pb_{0.99}Y_{0.01}F_{2.01}$	293–489	$1.6 \times 10^5$	0.52
22	$Pb_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}^*$	293–490	$3.5 \times 10^4$	0.46
23	$Pb_{0.99}Sc_{0.01}F_{2.01}$	293–489	$1.6 \times 10^5$	0.52
24	$Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$	293–490	$2.1 \times 10^4$	0.33

\* Сплавы.

симум в районе неодима. Состав  $Pb_{0.6}Nd_{0.4}F_{2.4}$  плавится инконгруэнтно ( $T_{inc} \approx 1085^\circ C$ ) выше, чем  $\alpha$ - $PbF_2$  ( $T_{PbF_2} = 826 \pm 5^\circ C$ ) на величину  $\Delta T_{stab} = T_{inc} - T_{PbF_2} = 259^\circ C$ .

Для фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) максимальное превышение у  $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$  составляет  $\Delta T_{stab} = 130^\circ C$ . В абсолютном выражении эффект термической стабилизации флюоритовой структуры у  $Pb_{0.6}Nd_{0.4}F_{2.4}$  вдвое превышает аналогичный эффект у  $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ .

Еще больше относительное (к температурам плавления  $MF_2$ ) превышение, поскольку температура плавления  $PbF_2$  ( $826^\circ C$ ) намного ниже, чем  $BaF_2$  ( $1354^\circ C$ ). Относительный эффект термической стабилизации флюоритовой структуры у нестехиометрических фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  более чем втрое превышает стабилизирующее влияние  $R^{3+}$  на  $BaF_2$ .

Объяснить исключительно высокую термическую стабилизацию флюоритовой структуры в системах  $PbF_2-RF_3$  чисто геометрическим фактором (увеличение степени заполнения пространства при образовании нестехиометрических фаз) нельзя. В этом случае эффект стабилизации у  $PbF_2$  должен был бы быть средним между эффектами для  $BaF_2$  и  $SrF_2$ , между которыми по параметрам решетки и плотности упаковки располагается фторид свинца. Для ряда систем  $SrF_2-RF_3$  наиболее тугоплавкий состав  $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$  ( $1570^\circ C$ ) имеет превышение  $\Delta T_{stab} = 106^\circ C$  над плавлением компонента  $SrF_2$  ( $1464^\circ C$ ). Таким образом, эффект стабилизации флюоритовой структуры в ряду систем  $PbF_2-RF_3$  в 2–3 раза выше, чем в аналогичных рядах  $SrF_2-RF_3$  и  $BaF_2-RF_3$ . Возможная причина этого в электронном строении и поляризующем действии иона  $Pb^{2+}$ .

Температурная и концентрационная устойчивость фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  изменяется в зависимости от их качественного и количественного состава. Предельные растворимости  $RF_3$  в  $PbF_2$ , представленные на рис. 1 точками 1, проходят по ряду РЗЭ через максимум на Sm, Gd (43 и 42 мол. %  $RF_3$ ), понижаясь до 38 и 29 мол. %  $RF_3$  для La и Lu соответственно (при нормальном давлении).

Склонность к распаду при понижении температуры показана на рис. 1 точками 2, отвечающими составам флюоритовых фаз, насыщенных по отношению к  $RF_3$  при  $600^\circ\text{C}$ . По поведению растворимости  $RF_3$  в  $PbF_2$  при понижении температуры системы делятся на две группы.

В первой группе с  $R = \text{La-Nd}$  растворимость не меняется от перитектических температур до нижнего изучавшегося предела ( $600^\circ\text{C}$ ). Ко второй группе относятся системы со всеми остальными РЗЭ. Для них характерно значительное уменьшение содержания  $RF_3$  во флюоритовых фазах при понижении температуры. Возникновение сильной зависимости протяженности областей гомогенности фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  от температуры связано с появлением упорядоченных фаз  $Pb_4R_3F_{17}$  (состав  $PbF_2 : RF_3 = 4 : 3$ , образование фазы  $Pb_4Y_3F_{17}$  на рис. 16). Это подтверждает правило Юм-Розери [39]: появление фазы с узкой областью гомогенности приводит к резкому уменьшению областей гомогенности соседней (в данном случае нестехиометрической  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ) фазы.

Изменение термической стабильности фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  по ряду РЗЭ однозначно связано с появлением упорядоченных фаз  $Pb_4R_3F_{17}$ . Выше температур распада упорядоченных фаз растворимость  $RF_3$  в  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  мало зависит от температуры (рис. 16).

Относительно низкие температуры распада фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  не позволили изучить эти процессы методом термического анализа при исследовании фазовых диаграмм  $PbF_2-RF_3$  (нижняя граница исследования фазовых диаграмм составляет  $600^\circ\text{C}$ ) [16, 26].

Таким образом, из данных рис. 1а следует, что фазы  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  с РЗЭ второй половины ряда имеют высокий температурный коэффициент уменьшения растворимости. Для достаточно большого числа флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  уменьшение области гомогенности с понижением температуры приводит к частичному распаду фазы. Это необходимо иметь в виду при выборе составов фаз для роста кристаллов, исследования их свойств и проводимости.

Использование кристалла ФТЭЛ (независимо от его величины  $\sigma_{dc}$ ) зависит от его устойчивости в температурной области эксплуатации. Неустой-

чивость кристаллов флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  приводит к невозпроизводимости  $\sigma_{dc}$ -данных при изучении температурной зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  [40].

### Ионная проводимость

Из общего числа 15 парных сочетаний  $Pb-R$ , дающих 15 флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = \text{РЗЭ}$ , за исключением Pm, Eu), на сегодняшний день изучена ионная проводимость для 10 фаз с разным качественным составом ( $R = \text{La, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Y}$  и Sc) [7, 11, 24, 25], что составляет 67% от общего числа парных  $Pb-R$ -сочетаний. Исследование  $\sigma_{dc}$  флюоритовых фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  (монокристаллы и сплавы) с разным количественным составом ( $x$ ) увеличивает число изученных кристаллов до 24 (таблица). На рис. 1а точками 4 показаны составы, изученные нами. Наиболее представительной является изоконцентрационная серия кристаллов  $Pb_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ . Наиболее глубоко по составу прослежена нестехиометрическая фаза  $Pb_{1-x}Yb_xF_{2+x}$  (до 20 мол. %  $YbF_3$ ). Ограничения по высоким содержаниям  $RF_3$  в кристаллах  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  связаны с распадными явлениями. Таблица суммирует объем проведенного в ИК РАН эксперимента по росту нестехиометрических кристаллов на основе высокотемпературной флюоритовой модификации  $\alpha$ - $PbF_2$  для их характеристики как потенциальных ФТЭЛ.

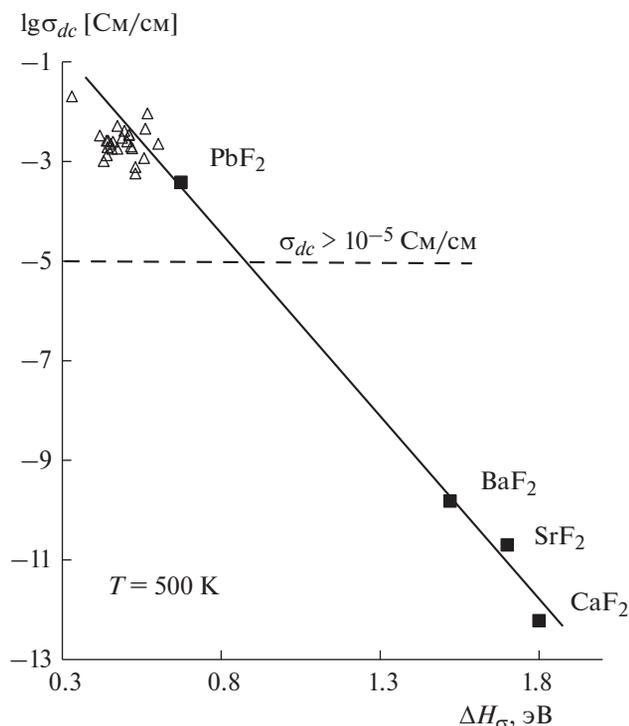
Фтор-ионная проводимость нестехиометрических кристаллов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  увеличивается по сравнению с матрицей  $\alpha$ - $PbF_2$  (рис. 2). Это достигается путем последовательных изменений состава и дефектной структуры. Катионный состав флюоритовых кристаллов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  оказывает влияние на ионный транспорт в анионной (фторной) подрешетке, благодаря чему и становится возможной оптимизация составов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  по  $\sigma_{293\text{K}}$ .

### Кристаллы $Pb_{1-x}La_xF_{2+x}$

Энтальпия активации ионного переноса в монокристаллах  $Pb_{1-x}La_xF_{2+x}$  при  $x = 5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ , 0.01 и 0.02 практически не меняется и составляет  $\Delta H_\sigma = 0.5-0.6$  эВ. Значения  $\sigma_{500\text{K}}$  сначала возрастают от  $5.7 \times 10^{-4}$  См/см ( $x = 5 \times 10^{-4}$ ) до  $2.3 \times 10^{-3}$  См/см ( $x = 0.01$ ), а затем уменьшаются до  $1.2 \times 10^{-3}$  См/см ( $x = 0.02$ ). Величина  $\sigma_{500\text{K}}$  для монокристалла  $Pb_{0.99}La_{0.01}F_{2.01}$  превышает  $\sigma_{500\text{K}}$  для собственной проводимости флюоритовой матрицы  $\alpha$ - $PbF_2$  в  $\sim 6$  раз.

### Кристаллы $Pb_{1-x}Yb_xF_{2+x}$

Энтальпия активации  $\Delta H_\sigma$  в концентрационной серии монокристаллов  $Pb_{1-x}Yb_xF_{2+x}$  ( $x = 5 \times$



**Рис. 2.** Зависимость проводимости  $\sigma_{500\text{ К}}$  от энтальпии активации ионного переноса  $\Delta H_{\sigma}$  для флюоритовых ФТЭЛ  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ . Квадратами показаны значения собственной проводимости флюоритовых матриц  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) [41–45].

$\times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ , 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15 и 0.2) изменяется немонотонно: 0.43–0.44 эВ для  $x = 5 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-3}$ , 0.50–0.57 эВ для  $x = 0.01$ –0.05 и 0.44–0.49 эВ для  $x = 0.1$ –0.2. Значения  $\sigma_{500\text{ К}}$  возрастают от  $1 \times 10^{-3}$  См/см ( $x = 5 \times 10^{-4}$ ) до  $9.3 \times 10^{-3}$  См/см ( $x = 0.05$ ), затем падают и практически не меняются  $(2.5\text{--}3) \times 10^{-3}$  См/см ( $x = 0.1$ –0.2). При этом величина  $\sigma_{500\text{ К}}$  для монокристалла  $\text{Pb}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{F}_{2.05}$  превышает  $\sigma_{500\text{ К}}$  флюоритовой матрицы  $\alpha\text{-PbF}_2$  в  $\sim 25$  раз.

#### Кристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ( $x = 0.01$ и $0.1$ )

В ряду монокристаллов  $\text{Pb}_{0.99}\text{R}_{0.01}\text{F}_{2.01}$  ( $R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Sc}$ ) с 1 мол. %  $\text{RF}_3$  величина энтальпии ионного переноса сохраняется ( $\Delta H_{\sigma} = 0.5$  эВ), а значения проводимости  $\sigma_{500\text{ К}}$  равны  $(2\text{--}3.5) \times 10^{-3}$  См/см. Введение 1 мол. %  $\text{RF}_3$  во флюоритовую матрицу  $\alpha\text{-PbF}_2$  дает рост  $\sigma_{500\text{ К}}$  в 5–10 раз.

Дальнейшее десятикратное увеличение концентрации  $\text{RF}_3$  в кристаллах (сплавах)  $\text{Pb}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  при изменении  $R$  по ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$  не приводит к значительному росту проводимости. Величина  $\Delta H_{\sigma} = 0.46 \pm 0.05$  эВ, значения  $\sigma_{500\text{ К}}$  соответствуют диапазону  $(2\text{--}5) \times 10^{-3}$  См/см.

Однако при переходе от  $\text{Lu}$  к  $\text{Sc}$  для кристаллов  $\text{Pb}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  наблюдается значительное снижение энтальпии активации ионной проводимости ( $\Delta H_{\sigma} = 0.33$  эВ) и резкий рост проводимости  $\sigma_{500\text{ К}} = 2.0 \times 10^{-2}$  См/см. Превышение уровня ионной проводимости по сравнению с матрицей  $\alpha\text{-PbF}_2$  составляет  $\sim 55$  раз.

#### Практическое применение

На рис. 2 показаны изменения  $\sigma_{500\text{ К}}$  двухкомпонентных кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с разным качественным ( $R$ ) и количественным составом ( $x$ ) в координатах “ $\lg \sigma_{500\text{ К}} - \Delta H_{\sigma}$ ”. Пунктирная горизонталь отмечает условную границу  $\lg[\sigma_{dc}] = -5$ , ниже которой применение ФТЭЛ в электрохимических устройствах считается нежелательным из-за их недостаточной проводимости. На рис. 2 для сравнения приведены значения  $\sigma_{500\text{ К}}$  для собственной проводимости номинально предельно чистых флюоритовых матриц  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\alpha\text{-PbF}_2$  по данным [41–45].

Проводимость  $\sigma_{500\text{ К}}$  всех изученных кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  находится выше условной границы  $\lg[\sigma_{dc}] = -5$  для применения ФТЭЛ в электрохимических устройствах. Кристаллы  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  пригодны для ФТЭЛ, работающих в среднетемпературном диапазоне (200–300°C).

На рис. 3 представлена зависимость проводимости  $\sigma_{293\text{ К}}$  при комнатной температуре от энтальпии  $\Delta H_{\sigma}$  для изученных кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ . Можно видеть, что, за исключением кристалла  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ , ионная проводимость при 293 К для кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  не превышает  $\sigma_{293\text{ К}} < 10^{-5}$  См/см. При переходе от  $\text{Lu}$  к  $\text{Sc}$  для кристалла  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  наблюдается резкий рост проводимости (в  $\sim 10^2$  раз), она достигает  $\sigma_{293\text{ К}} = 1.5 \times 10^{-4}$  См/см.

Таким образом, среди изученных составов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $R - \text{PЗЭ}$ ) только проводимость монокристалла  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  превышает (в  $\sim 10$  раз) условный предел  $\sigma_{293\text{ К}} \approx 10^{-5}$  См/см. Монокристаллы  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  пригодны для ФТЭЛ, работающих при комнатной температуре. Однако на данный момент задача создания стабильного ФТЭЛ с  $\sigma_{293\text{ К}} > 10^{-3}$  См/см для работы источника тока или сенсора в условиях пониженных температур (до  $-30^\circ\text{C}$ ) остается нерешенной.

ФТЭЛ на основе флюоритовой модификации  $\alpha\text{-PbF}_2$  уже находят практическое применение в твердотельных электрохимических устройствах (потенциометрический сенсор [46] для определения концентрации фтора в газовых средах ( $p_{\text{F}_2} = 10^{-1}\text{--}10^3$  Па), твердотельные фтор-ионные источники тока [47–50]). Их преимущества перед литий-ионными источниками тока в высокой

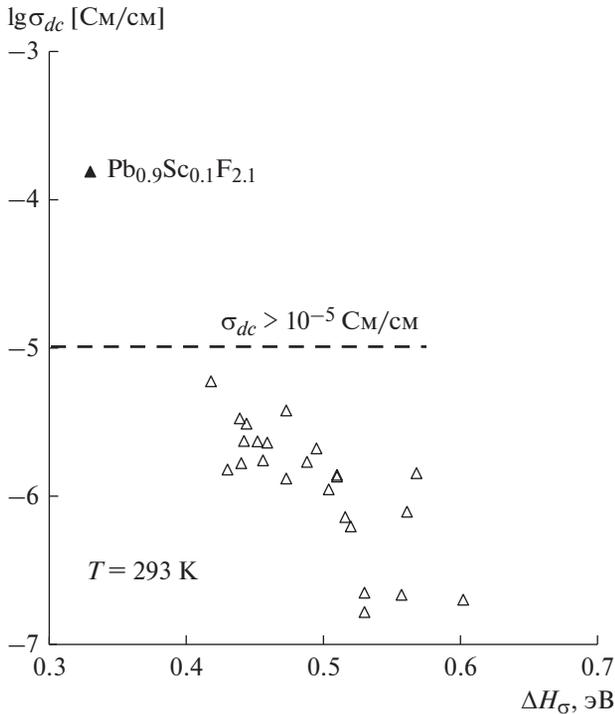


Рис. 3. Зависимость проводимости  $\sigma_{293\text{ K}}$  от энthalпии активации ионного переноса  $\Delta H_{\sigma}$  для флюоритовых ФТЭЛ  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ .

плотности энергии, взрыво- и пожаробезопасности [51]. Однако предложенные макеты сенсоров и гальванических элементов требуют нагрева до 100–150°C для увеличения  $\sigma_{dc}$ , что усложняет их эксплуатацию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продолжено изучение оптимизации состава флюоритовых ФТЭЛ по проводимости и термической устойчивости для кристаллов в семействе флюоритовых нестехиометрических фаз  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ . Изменение качественного катионного состава кристаллов приводит к росту их проводимости и позволяет провести оптимизацию новых ФТЭЛ.

Изменения характера химической связи в  $\text{PbF}_2$  сопровождаются (по сравнению с фторидами ШЗЭ) радикальными изменениями физико-химических характеристик: понижением температуры плавления и ростом упругости паров.

Структурный тип флюорита термически стабилизируется у кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , характер плавления которых меняется по ряду РЗЭ с перитектического (от 960°C для  $\text{PbF}_2\text{--LaF}_3$  до 1033°C для  $\text{PbF}_2\text{--GdF}_3$ ) на эвтектический (от 991°C для  $\text{PbF}_2\text{--TbF}_3$  до 807°C для  $\text{PbF}_2\text{--LuF}_3$ ). Рост кристаллов фаз, плавящихся с разложением (перитектически), осложнен повышенной диф-

ференциацией компонентов по объему кристалла. Стабилизация флюоритовой структуры у фаз  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  в системах с  $R = \text{Tb--Lu, Y}$  сопровождается появлением максимумов на кривых плавкости. Из составов с конгруэнтным плавлением возможно получение высокооднородных (по составу) кристаллов. Такие нестехиометрические флюоритовые фазы  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с  $R = \text{Tb--Lu, Y, Sc}$  могут быть получены в монокристаллической форме.

Склонность к распаду при понижении температуры мала у фаз с РЗЭ начала ряда ( $R = \text{La--Nd}$ ). Она начинает повышаться в системах с РЗЭ второй половины ряда, начиная с европия. Понижение устойчивости вызвано образованием упорядоченных фаз  $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ .

По сравнению с кристаллами  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  на основе фторидов ШЗЭ ухудшаются механические свойства кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , растет растворимость в воде, падает химическая стабильность в возможных условиях эксплуатации, растет склонность к пиролизу, затрудняющая эксплуатацию кристаллов и измерения проводимости. Получение кристаллов из расплава и исследования температурных зависимостей проводимости могут сопровождаться частичным восстановлением  $\text{Pb}^{2+}$  до металлического свинца.

В однокомпонентном кристалле  $\alpha\text{-PbF}_2$  дефектность анионной (проводящей) подрешетки задается термическими дефектами (антифренкелевские пары вакансия фтора–межузельный фтор) и зависит от термической предыстории исследуемых образцов. В двухкомпонентных кристаллах  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  (на фоне термостимулированных дефектов) дефектность задается изменением состава гетероаллотропными изоморфными замещениями в катионном мотиве. Концентрация “конституционных” дефектов на порядки выше концентрации термостимулированных, и этот тип дефектов может стабилизироваться по температуре (сохраняться при охлаждении кристалла).

Использование в качестве флюоритовой матрицы  $\alpha\text{-PbF}_2$  по сравнению с матрицами  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  приводит к снижению температур, при которых реализуется высокая ионная проводимость. При поиске составов кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со значениями  $\sigma_{dc} > 10^{-5}$  См/см (нижний предел проводимости для ФТЭЛ) показал свою эффективность метод “конституционных” изменений стехиометрии в структурном типе флюорита. Все кристаллы  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  пригодны как ФТЭЛ, работающие в среднетемпературном диапазоне (200–300°C). Максимальные значения  $\sigma_{500\text{ K}} = 9.3 \times 10^{-3}$  и  $2.0 \times 10^{-2}$  См/см имеют кристаллы  $\text{Pb}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{F}_{2.05}$  и  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  соответственно.

Наибольший практический интерес как ФТЭЛ представляет флюоритовая фаза  $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ . Значения  $\sigma_{293\text{K}}$  монокристаллов  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  с конгруэнтным плавлением составляют  $\sim 1.5 \times 10^{-4}$  См/см и превышают в 10 раз условный предел  $10^{-5}$  См/см. Они пригодны в качестве ФТЭЛ в твердотельных приборах, функционирующих при комнатной температуре, но не достаточны для их работы в условиях пониженных температур (до  $-30^\circ\text{C}$ ).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 891.
2. *Сорокин Н.И., Голубев А.М., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 275.
3. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 757.
4. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P. 253.
5. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P. 269.
6. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. № 1–2. P. 125.
7. *Сорокин Н.И.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 7. С. 828.
8. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials. V. 1. Междунар. сб. Progress in Fluorine Science / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
9. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К., Соболев Б.П.* // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537.
10. *Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 750.
11. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506.
12. *Fergus J.W.* // Sensors & Actuators. B. 1997. V. 42. P. 119.
13. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
14. *Chadwick A.V.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 209.
15. *Сорокин Н.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 391.
16. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. 520 p.
17. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
18. *Liang C.C., Joshi A.V.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 466.
19. *Мурин И.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 2. Вып. 1. С. 53.
20. *Reau J.M., Fedorov P.P., Rabardel L. et al.* // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 1235.
21. *Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F., Hagenmuller P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. № 6. P. 587.
22. *Ten Eicken J., Gunsser W., Chernov S.V. et al.* // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 843.
23. *Patwe S.J., Balaya P., Goyal P.S., Tyagi A.K.* // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 1743.
24. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 468.
25. *Stockbarger D.S.* // J. Opt. Soc. Am. 1949. V. 39. № 9. P. 31.
26. *Архангельская В.А., Бакланова В.Н., Иванова И.А. и др.* // Труды ГОИ (Гос. опт. ин-та). 1983. Т. 54. № 188. С. 129.
27. *Ито Y., Кото K.* // Solid State Ionics. 1986. V. 18–19. P. 1202.
28. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2001. 460 p.
29. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
30. *Сорокин Н.И., Шавлинская Г.А., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 9. С. 1031.
31. *Derrington C.E., Navrotsky A., O'Keeffe M.* // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 47.
32. *Goff J.P., Hayes W., Hull S., Hutchings M.T.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 3677.
33. *Kosacki I., Litvinchuk A.P., Tarasov J.J., Valakh M. Ya.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 929.
34. *Volodkovich L.M., Petrov G.S., Vecher R.A., Vecher A.A.* // Termochim. Acta. 1985. V. 88. P. 497.
35. *Den Hartog H.W., van der Veen J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 4. P. 1807.
36. *Федоров П.П., Зибров И.П., Соболев Б.П., Шишкин И.В.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1794.
37. *Федоров П.П., Зибров И.П., Тарасова Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3222.
38. *Федоров П.П., Трновцева В., Мелешина В.А. и др.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 406.

39. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. М.: Metallurgizdat, 1959. 392 с.
40. Ten Eicken J., Gunsser W., Karus M. et al. // Solid State Ionics. 1994. V. 72. P. 7.
41. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
42. Мурин И.В., Глумов А.В., Глумов О.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1119.
43. Bollmann W., Reimann R. // Phys. Status Solidi A. 1973. V. 16. P. 187.
44. Schoonman J., den Hartog H.W. // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
45. Figueroa D.R., Chadwick A.V., Strange J.H. // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. 55.
46. Алейников А.Н., Алейников Н.Н., Вершинин Н.Н. // Тез. докл. IX Всесоюз. симпоз. по химии неорган. фторидов. Череповец. 3–6 июля 1990. С. 31.
47. Kennedy J.H., Hunter J.C. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. № 1. P. 10.
48. Hagenmuller P., Reau J.M., Lucat C. et al. // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 341.
49. Kosacki I. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 413.
50. Закиров Р.Н., Маринин А.С. // Тез. докл. IX Всесоюз. симпоз. по химии неорган. фторидов. Череповец. 3–6 июля 1990. С. 136.
51. Потанин А.А. // Журн. Всерос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.