

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИК $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ И МЕХАНОДИСПЕРГИРОВАНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

© 2022 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, И. И. Бучинская¹, Н. А. Ивановская¹, А. С. Орехов^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Механическим диспергированием и механосинтезом с последующим холодным прессованием получены керамики состава $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$. Плотность керамики составляла $84 \pm 4\%$ от плотности кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ (7.44 г/см^3). Ионная проводимость, измеренная методом импедансной спектроскопии, равна $(4-5) \times 10^{-5} \text{ См/см}$ для керамики из микрокристаллического порошка и $(1-2.5) \times 10^{-5} \text{ См/см}$ для керамики из механосинтезированного и механодиспергированного порошков. Отжиг керамики во фторированной атмосфере (500°C , 2 ч) приводит к увеличению их плотности до $\sim 90\%$ от плотности кристалла и незначительному снижению проводимости. Керамики холодного прессования $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ можно рассматривать как альтернативу кристаллам в качестве низкотемпературных фторпроводящих твердых электролитов.

DOI: 10.31857/S0023476122020205

ВВЕДЕНИЕ

В конденсированной системе $\text{PbF}_2\text{—CdF}_2$ образуется непрерывная область изовалентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой флюорита (тип CaF_2) [1, 2]. Согласно данным термического анализа [2] в системе наблюдается точка минимума на линии ликвидуса, координаты которого равны $67 \pm 2 \text{ мол. \% PbF}_2$, $33 \pm 2 \text{ мол. \% CdF}_2$, $t = 745 \pm 5^\circ\text{C}$.

Электрофизические свойства твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ привлекают пристальное внимание [1–5]. В [1, 2] изучалась концентрационная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(x)$ для флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$. В этих исследованиях использовались керамики [1], полученные твердофазным синтезом в Ni-ампулах (650°C , атмосфера HF, 15 ч), и кристаллы [2], выращенные направленной кристаллизацией из расплава по методу Бриджмена. Полученные результаты показали, что на концентрационной зависимости $\sigma_{dc}(x)$ наблюдается максимум проводимости при $x = 0.33$. Составы максимума на кривой проводимости и минимума на кривых плавкости (конгру-

энтный характер плавления) практически совпадают.

Проводимость монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ при комнатной температуре составляет $\sigma_{dc} \sim 10^{-4} \text{ См/см}$ [1–5]. То есть указанный твердый раствор является низкотемпературным фторпроводящим твердым электролитом с анионной проводимостью. Его высокая анионная проводимость обусловлена структурными антифренкелевскими дефектами, возникающими при изоморфных замещениях катионов Pb^{2+} на Cd^{2+} [4, 6, 7].

Конгруэнтный характер плавления твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ открывает возможность выращивания из расплава однородных по составу кристаллов. Однако их кристаллизация из расплава осложнена высокой летучестью обоих компонентов PbF_2 и CdF_2 . При повышенных температурах кристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ значительно подвержены пирогидролизу и легко вступают в реакцию с парами воды. По этой причине PbF_2 и CdF_2 часто используются в ростовых экспериментах в качестве “раскислителей” для подавления пирогидролиза большинства других фторидов, а также для контроля содержания кислорода во фторидах при их твердофазном синтезе [8, 9].

Традиционно фторпроводящие электролиты получают в виде микрокристаллической керамики с размером зерен 1–10 мкм. Широко известны оксидные керамики флюоритовой структуры с кислород-ионной проводимостью. На них исследованы межзеренные и внутризеренные процессы, происходящие при ионном транспорте, влияние способов получения и термической предистории керамик [10–12]. Значительно меньше изучены фторпроводящие керамические электролиты. Так, в [13] фторидная нанокристаллическая керамика тисонитовой структуры $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ была получена путем измельчения кристаллов. Показано, что оптимальная проводимость достигается при термической обработке от 700°C и не наблюдается ее значительного улучшения за счет наноструктурирования. В [14, 15] керамики из механосинтезированных порошков флюоритовой структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ показали более высокую проводимость ионов фтора, чем монокристаллические образцы аналогичных составов. Этот результат объясняется появлением дополнительного пути проводимости через межзеренные границы. В [1] высокотемпературным твердофазным синтезом с последующим отжигом была приготовлена микрокерамика $\text{Pb}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{F}_2$ с проводимостью $\sigma_{dc} = 8 \times 10^{-5}$ См/см при 293 К. Отметим, что проведение синтеза фторидных материалов с участием PbF_2 является более сложным процессом, чем с фторидами щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba).

Поэтому в настоящее время особо актуальна задача получения и исследования фторпроводящих твердых электролитов в форме нанокристаллических керамик для химических источников тока нового поколения, работающих при комнатной температуре [15–19].

Возможность получения наночастиц $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ путем механосплавления показана в [20]. В литературе отсутствуют сведения о целенаправленном получении и исследовании нанокерамики $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$. В [21] методом молекулярной динамики изучены наноразмерные эффекты в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$. Молекулярно-динамические расчеты показали, что для модельных сферических наночастиц больше 15 нм воспроизводится наблюдаемый экспериментально максимум диффузии фтора при ~30 мол. % CdF_2 .

Целью работы является измерение и сравнение ионной проводимости керамик $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, приготовленных холодным прессованием с дальнейшим отжигом из микро- и нанопорошков, полученных различными способами измельчения: механосплавлением компонентов и механодиспергированием кристаллического твердого раствора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы. В качестве реактивов использовали промышленные химически чистые реактивы PbF_2 и CdF_2 . Для очистки от кислородсодержащих примесей порошки реактивов предварительно просушили в вакууме и переплавили в атмосфере продуктов пиролиза политетрафторэтилена.

Кристаллизацию расплава состава $\text{PbF}_2 : \text{CdF}_2$ в соотношении 2 : 1 осуществляли методом Бриджмена. Подробности методики выращивания кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ приведены в [2]. Потери на испарение составили ~1.5 мас. %.

Механообработка образцов. Порошки для прессования керамик были приготовлены двумя способами: механосплавлением компонентов и диспергированием кристалла. Для измельчения использовали высокоэнергетическую шаровую планетарную мельницу Retsch PM-200 (масса шаров 100 г, отношение массы стальных шаров к массе вещества 20 : 1) в инертной атмосфере Ar 5.5 (99.9995%). Частота вращения — 600 об./мин, энергия помола по расчету в соответствии с методикой [22] ~3 Вт/г.

Механосплавление твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ из смеси компонентов $\text{PbF}_2 : \text{CdF}_2$ в соотношении 2 : 1 проводили в течение 15 ч с промежуточным отбором проб. Процесс механосинтезирования твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ подробно описан в [20].

Микрокристаллический порошок получали путем ручного измельчения кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ в яшмовой ступке в течение 10 мин на воздухе.

Порошок с содержанием наночастиц получали путем механического диспергирования в мельнице кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ в течение 8 ч.

Керамики холодного прессования $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ приготовлены в виде таблеток диаметром 3 мм и толщиной ~2 мм на ручном прессе (Karl Zeiss) при комнатной температуре. Прессование осуществляли в два этапа. Сначала прикладывали статическое давление 200–300 МПа в течение 5 мин, затем давление повышали до 600 МПа и выдерживали 10 мин.

Отжиг. Керамики холодного прессования подвергали термическому отжигу при температуре 500°C в течение 2 ч во фторирующей атмосфере CF_4 и продуктов разложения бифторида аммония для улучшения механических и эксплуатационных свойств.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Регистрацию рентгенограмм продуктов помола и синтеза проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$, излучение $\text{CuK}\alpha$ (40 кВ, 15 мА, $\text{NiK}\beta$ -фильтр). Поиск и идентифи-

кацию присутствующих в образцах кристаллических фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (2017). Расчет параметров элементарных ячеек флюоритовой фазы в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программного обеспечения Jana2006.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США) для контроля размера зерен порошков и плотности керамических образцов. Изображения регистрировали в режиме обратно рассеянных электронов с помощью твердотельного детектора T1 (FEI, США).

Электропроводность. На торцевые поверхности керамических таблеток наносили инертные электроды (серебряная паста Leitsilber). Статическую электропроводность σ_{cer} керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии при температуре 297 ± 1 К. Измерения импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag выполняли в диапазонах частот $5 - 5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1 - 10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM-507) в вакууме ~ 1 Па. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла 5%.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых керамиках. Для некоторых образцов удалось разделить вклады в общую проводимость (σ_{cer}) от внутризеренной (σ_{ig}) и межзеренной (σ_{gb}) проводимостей. Ионный транспорт двухзарядных (Pb^{2+} , Cd^{2+}) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена ионами F^- . На это прямо указывают результаты исследования методом F^{19} ЯМР [7, 23] и теоретических расчетов методами молекулярной динамики и квантовой химии [6, 21] для кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, в которых обнаружена высокая диффузия ионов F^- .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА параметры решетки исходных компонентов PbF_2 и CdF_2 равны $a = 5.939(4)$ и $5.388(2)$ Å соответственно (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Выращенный кристалл $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ прозрачный, визуально однородный, параметр кубической решетки $a = 5.755(3)$ Å, что с учетом правила Вегарда соответствует содержанию свинца 67 ± 0.5 мол. % PbF_2 . Плотность кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляет $7.42(5)$ г/см³ и близка к рентгенографической — 7.44 г/см³.

Ручное измельчение кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$. Полученный порошок имел зерна с большим раз-

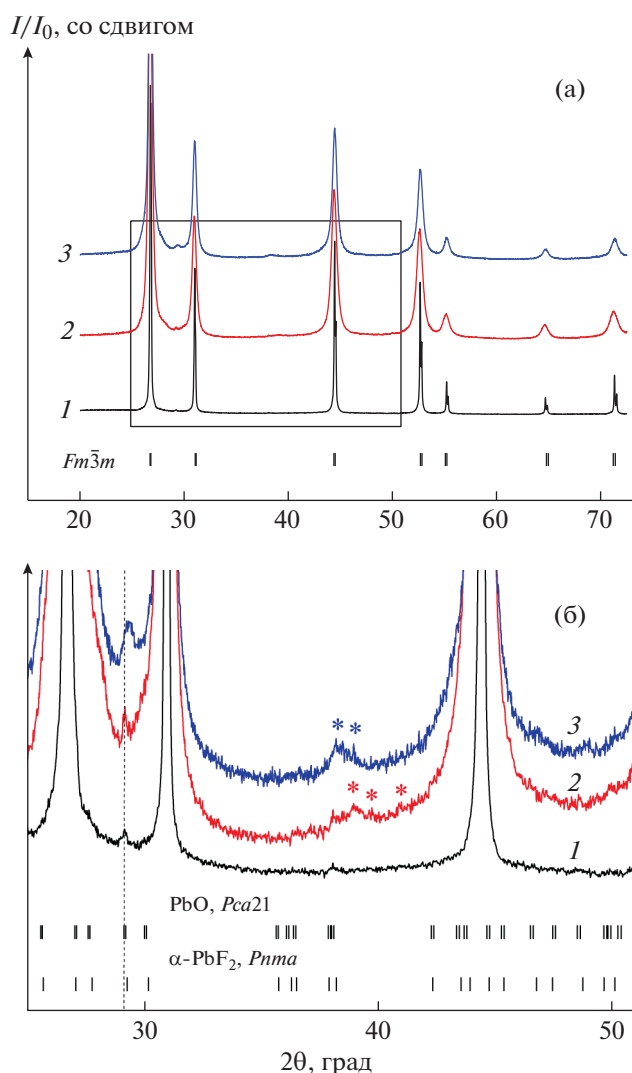


Рис. 1. Дифрактограммы твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$: 1 — ручной помол в ступке, 2 — механический помол в шаровой мельнице, 3 — механо-сплавление (а), увеличение области дифрактограммы, выделенной прямоугольником (б). Звездочками отмечены непроиндексированные рефлексы.

бросом по размеру с преобладанием микрометровой фракции (1–10 мкм). РФА показал наличие основной флюоритовой фазы и небольших следов примеси (рис. 1, кривая 1). Наиболее вероятной примесью является фаза на основе низкотемпературной (катунитовой) модификации α - PbF_2 (карточка ICDD № 01-076-8500, пр. гр. $Pnma$), рефлекс, выделенный пунктирной линией на рис. 2б, может принадлежать ромбической модификации PbO (карточка ICDD № 01-076-1796, пр. гр. $Pca2_1$).

Механическое диспергирование кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$. В результате 8-часового механического диспергирования кристалла получен порошок с преобладанием зерен нанометровой фрак-

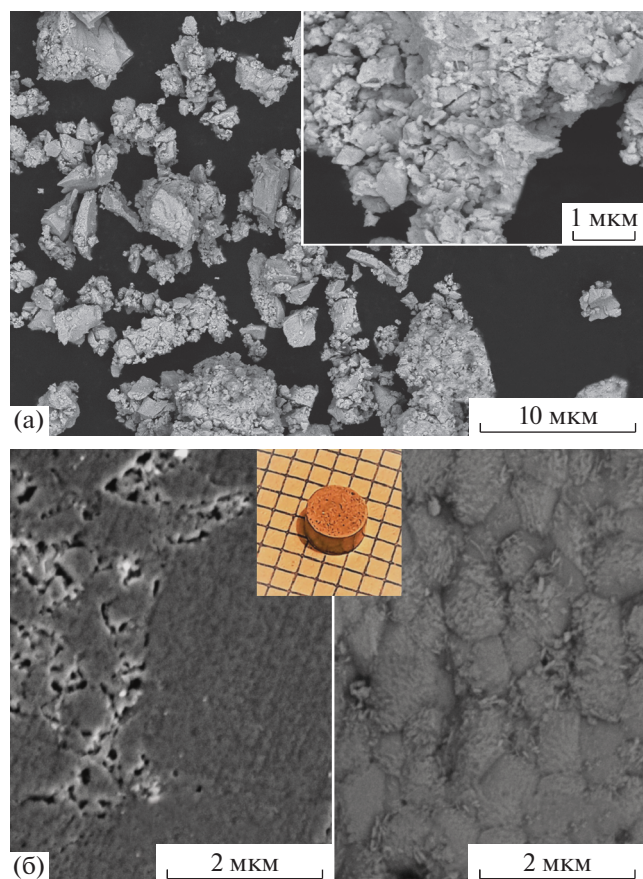


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц порошка, полученного механосплавлением 15 ч (а). Общий вид керамической таблетки (1 клетка = 1 мм) и СЭМ-изображения ее поверхности: слева — до отжига, справа — после (б).

ции (10–100 нм). РФА продукта помола показал, что основной фазой является флюоритовый твердый раствор с параметром элементарной ячейки $a = 5.759(4) \text{ \AA}$, что немного больше, чем параметр монокристаллического образца. Следы примесной фазы также составляют $\sim 1 \pm 0.5\%$ по интенсивности рефлексов. По сравнению с ручным помолом количество рефлексов примесной фазы увеличилось (рис. 1, кривая 2). Полностью идентифицировать состав примесей затруднительно из-за их малого количества и возможных наложенных рефлексов.

Механохимический синтез твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$. На рис. 2а представлено СЭМ-изображение полученных частиц. Можно предположить, что они имеют размеры порядка десятков–сотен нанометров, но слипаются в микрометровые агломераты. Дифрактограмма полученного порошка показана на рис. 1 (кривая 3). Его параметр решетки составляет $5.757(1) \text{ \AA}$, что практически соответствует кристаллическому образцу $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$. В отличие от [20] на рентгенограмме

фиксируется малое количество примеси (рис. 1б), аналогичной той, которая наблюдается при измельчении кристалла. Проведенные эксперименты показали, что степень окисления продуктов механосинтеза сильно зависит от влажности окружающей среды при проведении эксперимента и от технологических параметров процесса. Возможно, наличие PbO в системе стабилизирует ромбическую фазу на основе PbF_2 . В [24] сообщалось о влиянии прекурсора при механохимическом получении PbF_2 на фазовый состав последнего, при этом из прекурсора PbO была получена именно орторомбическая модификация $\alpha\text{-PbF}_2$.

Полученные порошки были скомпактированы в таблетки, внешний вид одной из них показан на рис. 2. Поликристаллическую керамику холодного прессования можно рассматривать как трехфазную систему, включающую в себя зерна, границы между ними и поры [25]. На левой половине микрофотографии (рис. 2б) видна пористая поверхность, размер пор — от десятков до сотен нанометров. Повышение плотности керамики (устранение пор) с помощью отжига, как правило, способствует увеличению общей проводимости [26–28]. Температура и продолжительность отжига подбираются экспериментально для каждого типа соединений. С одной стороны, целью отжига является максимальное повышение плотности, с другой — во время отжига происходит рост зерен, что неоднозначно сказывается на величине проводимости. В настоящей работе выбрана температура 500°C — примерно $2/3$ от температуры плавления [29]. После отжига поры методом СЭМ не визуализируются, средний размер зерен составляет 500–600 нм (микрофотография на рис. 2б справа).

Годографы импеданса. В качестве примера на рис. 3а, 3б представлены годографы импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимической ячейки с керамикой, полученной механосплавлением, до и после ее термического отжига. Годографы импеданса для керамик, приготовленных ручным и механическим помолом, имеют аналогичный вид. Эквивалентная электрическая схема керамик в общем виде показана на рис. 3в, где $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$ — общее сопротивление керамического образца, R_{ig} и C_{ig} — внутризеренные (*interior grain*) сопротивление и емкость, R_{gb} и C_{gb} — межзеренные (*grain boundary*) сопротивление и емкость, C_{dl} — емкость двойного слоя (*double layer*) границы керамика/электрод. Вклад внутризеренной и межзеренной составляющих может быть различным, поскольку зависит от многих факторов, таких как геометрия зерен и их дефектная структура. В табл. 1 даны параметры решетки флюоритовой фазы, плотность и характеристики ионной проводимости керамик холодного прессования и после тер-

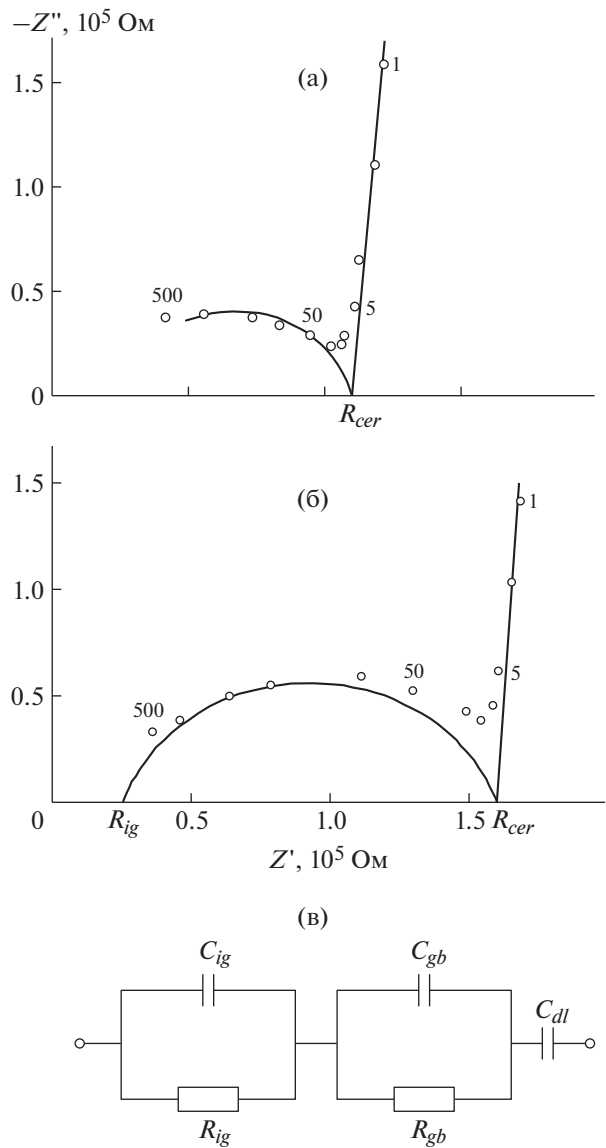


Рис. 3. Годографы импеданса $Z^*(\omega)$ для системы Ag|керамика|Ag при 297 К (а, б) и эквивалентная электрическая схема (в). Нанокристаллический порошок $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ приготовлен механосплавлением: керамика холодного прессования ($R_{cer} = 1.1 \times 10^5$ Ом) (а), отожженная керамика ($R_{cer} = 1.6 \times 10^5$ Ом, $R_{ig} = 2.5 \times 10^4$ Ом) (б).

мического отжига. Значения проводимостей σ_{cer} и σ_{ig} определяли по формулам:

$$\sigma_{cer} = h/SR_{cer},$$

$$\sigma_{ig} = h/SR_{ig},$$

где h – толщина образца, S – площадь электрода. Годографы импеданса для керамик холодного прессования, не подвергнутых отжигу, позволя-

ют надежно определить только общее сопротивление R_{cer} керамического образца.

Керамика из микрочастичеческого порошка ручного помола. Экспериментально определенная плотность керамики холодного прессования составляет 88% от рентгенографической плотности монокристалла. Ионная проводимость микрокерамики холодного прессования лишь в 2 раза меньше значения σ_{cer} высокотемпературной керамики [1], приготовленной твердофазным синтезом (Ni-ампула, 650°C, атмосфера HF, 15 ч) с последующей закалкой и дополнительным термическом отжигом при 350°C с последующим медленным охлаждением.

Керамика из порошка механического диспергирования. Плотность керамики холодного прессования составила 81% от плотности кристалла, а после термического отжига увеличилась до ~90%. Несмотря на фторирующую атмосферу отжига, следы примесной фазы в керамике сохранились. Ее дифрактограмма качественно не отличается от дифрактограммы исходного порошка. Параметр решетки флюоритовой фазы практически не изменился (табл. 1).

Полученная величина ионной проводимости керамики механического помола выше, чем проводимость керамики ручного помола, и равна $\sigma_{cer} \approx 5 \times 10^{-5}$ См/см. После термического отжига общая проводимость керамической таблетки уменьшилась до значения $\sigma_{cer} = 2.8 \times 10^{-5}$ См/см. При этом вид годографа импеданса позволяет разделить составляющие проводимости. Внутризеренная проводимость керамического образца равна $\sigma_{gi} = 1.3 \times 10^{-4}$ См/см и близка к электропроводности монокристалла.

Таблица 1. Способ получения, параметры решетки флюоритовой фазы (а), плотность (ρ) и ионная проводимость (σ_{cer} , σ_{ig}) керамик и монокристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$

Способ получения	а, Å	ρ, г/см³	σ _{cer} , 10 ⁻⁵ См/см	σ _{ig} , 10 ⁻⁴ См/см
Керамика, РП	5.755(8)	6.55	4.2	
Керамика, МП	5.759(4)	6.03	5.1	
Керамика, МП + отжиг	5.758(1)	6.70	2.8	1.3
Керамика, МС	5.757(1)	6.25	2.4	
Керамика, МС + отжиг	5.759(4)	6.70	1.6	1.1
Кристалл, НК	5.755(3)	7.42(5)		1.6

Примечание. РП – ручной помол (микрочастичеческая керамика), МП – механический помол, МС – механохимический синтез, НК – направленная кристаллизация.

Керамика из порошка, полученного механосплавлением. Плотность керамики составляет 84 и 90% до и после отжига соответственно. Параметр решетки основной флюоритовой фазы после отжига также практически не изменился. Следы примесной фазы ($\sim 1 \pm 0.5\%$ по интенсивности) сохранились. По данным СЭМ после отжига происходит укрупнение кристаллических зерен на порядок — от десятков до сотен нанометров (рис. 2).

Величина ионной проводимости керамики механосинтеза ниже в 2 раза, чем проводимость керамики механического помола, и равна $\sigma_{cer} = 2.4 \times 10^{-5}$ См/см. После термического отжига общая проводимость керамической таблетки уменьшилась до $\sigma_{cer} = 1.6 \times 10^{-5}$ См/см. Внутривульнарная проводимость керамического образца равна $\sigma_{gi} = 1.1 \times 10^{-4}$ См/см и близка к σ_{gi} для керамики механического помола и кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая методика получения керамического высокопроводящего твердого электролита $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, в которой используется флюоритовый твердый раствор в форме нанопорошков, полученных двумя способами: механосплавлением компонентов PbF_2 и CdF_2 и механическим диспергированием синтезированного в расплаве твердого раствора.

Продукты помола в качестве основной фазы представляют собой флюоритовый твердый раствор $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$. Следы примесной фазы незначительны и составляют $\sim 1-1.5\%$.

Плотность керамик холодного прессования $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ составляет $84 \pm 4\%$ от плотности кристалла и их проводимость равна $(2-5) \times 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре. Высокие кондуктометрические характеристики керамик холодного прессования $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ позволяют рассматривать их как фторпроводящие твердые электролиты для низкотемпературных исследований.

Термический отжиг керамик во фторидирующей атмосфере (500°C , 2 ч) приводит к повышению их прочности, но немного снижает величину общей проводимости за счет увеличения межзеренного сопротивления. Для улучшения ионной проводимости необходимо получить низкопористую беспримесную керамику $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ с плотностью $>95\%$. Однако склонность компонентов к пиролизу и наличие метастабильной при комнатной температуре орторомбической модификации PbF_2 затрудняют получение керамики без следов примеси, поэтому необходимо оптимизировать условия отжига (атмосферу, температуру, продолжительность) фторидной керамики холодного прессования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурин И.В., Чернов С.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 168.
2. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653.
3. Сорокин Н.И. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325.
4. Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. P. 627.
5. Kosacki I. // J. Appl. Phys. 1989. V. 49. P. 413.
6. Готлиб И.Ю., Мурин И.В., Пиотровская И.В., Бродская Е.А. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. С. 358.
7. Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 2092.
8. 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, Spain: 2001. 460 p.
9. Roos A. // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 405.
10. Cho P.S., Lee S.B., Kim D.S. et al. // Electrochem. Solid State Lett. A. 2006. V. 9. № 9. P. 395. <https://doi.org/10.1149/1.2214235>
11. Anwar M., Ali S.A.M., Abdalla A.M. et al. // Process. Appl. Ceram. 2017. V. 11. № 1. P. 67. <https://doi.org/10.2298/PAC1701067A>
12. Ramos-Alvarez P., Villafuerte-Castrejón M.E., González G. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 519. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0350-5>
13. Chable J., Martin A.G., Bourdin A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 980. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
14. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
15. Rongeat C., Reddy M.A., Witter R., Fichtner M. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 4943. <https://doi.org/10.1021/jp3117825>
16. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
17. Mahammad I., Witter R., Fichtner M. et al. // ASC Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. P. 1553.
18. Motohashi K., Nakamura T., Kimura Y. et al. // Solid State Ionics. 2019. V. 338. P. 113.

19. *Lei Liu, Li Yang, Dingsheng Shao et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 20521.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161>
20. Бучинская И.И., Ивановская Н.А. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 6. С. 972.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120060107>
21. Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 6. С. 925.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119050175>
22. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // *Материаловедение.* 1999. № 10. С. 13.
23. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45. С. 296.
24. *Heise M., Scholz G., Kemnitz E.* // *Solid State Sci.* 2017. V. 72. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.010>
25. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. *Ионика твердого тела.* СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2000. Т. 1. 616 с.
26. *Oksuzomer M.A.F.* // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 7305.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.069>
27. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П. // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 2. С. 286.
28. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н. и др. // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 10. С. 1265.
29. *Merkle R., Maier J.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. B. 631. S. 1163.