

УДК 546.161;541.133.1

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИДА СКАНДИЯ

© 2023 г. Н. И. Сорокин<sup>1</sup>, \*, И. И. Бучинская<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”  
Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

Методом мягкой химии (осаждением HF из водного ScCl<sub>3</sub>) синтезированы однофазные нанокристаллы ScF<sub>3</sub> (тип ReO<sub>3</sub>, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) со средним размером зерен ~20 нм и параметром элементарной ячейки  $a = 4.0054 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ . На приготовленных из них холодным прессованием керамических образцах измерена ионная проводимость, которая составляет  $1.0 \times 10^{-5} \text{ См/см}$  при 673 К. Энергия активации ионного переноса в керамических образцах равна  $1.09 \pm 0.05 \text{ эВ}$ . Величина проводимости нанокристаллического ScF<sub>3</sub> превышает электропроводность микро- и монокристаллических образцов в 25 и 250 раз соответственно.

**Ключевые слова:** фторид скандия, нанокристаллы, ионная проводимость, порошковый рентгенофазовый анализ, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23080158, EDN: XNRPOS

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает исследования электрофизических свойств нанокристаллических фторидных материалов с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), полученных с использованием препаративных методов осаждения из водных растворов солей [1] и механохимического синтеза (помола) [2–4]. Она посвящена исследованию влияния технологической формы материала (размера кристаллических частиц) на электропроводность фторида скандия. Фторид скандия кристаллизуется в структурном типе ReO<sub>3</sub>, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  (к. ч. = 6 для катиона Sc<sup>3+</sup>). В то время как остальные 16 трифторидов РЗЭ RF<sub>3</sub> (R = La–Lu, Y) в нормальных условиях имеют структуру типа тисонита LaF<sub>3</sub> (пр. гр.  $P\bar{3}c1/P6_3/mmc$ , к. ч. = 11) для R = La–Nd или ромбического  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (пр. гр.  $Pnma$ , к. ч. = 9) для R = Sm–Lu, Y [5, 6]. При этом трифториды РЗЭ с R = Sm–Gd и R = Er–Lu, Y являются диморфными, обладающими высокотемпературными модификациями типа LaF<sub>3</sub> и  $\alpha$ -UO<sub>3</sub> соответственно. Отрицательный коэффициент расширения, высокие температура плавления ( $1825 \pm 3 \text{ К}$  [7]) и давление насыщенных паров затрудняют выращивание кристаллов ScF<sub>3</sub> из расплавов.

Ионный перенос во фториде скандия исследован на монокристаллах (расплавный метод Бриджмена) [8, 9] и микрокристаллических образцах

(керамическая технология) [10]. Данные по ионной проводимости ScF<sub>3</sub>, полученные на моно- и поликристаллах, указывают на ее низкую величину.

Известно, что технологическая форма образца может оказывать большое влияние на величину и механизм фтор-ионной проводимости [11]. Обнаружено, что ионная проводимость нанокристаллов фторидных соединений (CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub>, MSn<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (M = Na, K), BaLiF<sub>3</sub>) выше, чем электропроводность их микро- и монокристаллов [12, 13]. Данные по нанокристаллическому LaF<sub>3</sub> противоречивы. Согласно [14–17], проводимость нанокристаллов LaF<sub>3</sub> и La<sub>1-y</sub>Ba(Sr)<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> (y < 0.15) более высокая, в то время как в [18, 19] она более низкая. Данные по электропроводности нанокристаллического ScF<sub>3</sub> в литературе отсутствуют.

Различные методы синтеза нанопорошков (гидро- и сольвотермальный синтез, термическое разложение прекурсоров, методы мягкой химии) позволяют получать частицы различной морфологии и микроструктуры. Осаждение при комнатной температуре из водных растворов солей в результате обменной реакции является наиболее простым способом синтеза фторидных наночастиц [1, 20, 21]. Такие соли, как, например, хлориды или нитраты, имеют высокую растворимость в воде, в то время как большинство фторидов практически нерастворимы. Это обеспечивает их легкое отделение от раствора. Путем осаждения из

растворов соответствующих солей различными фторирующими агентами (HF, NH<sub>4</sub>F, KF, NaF) было получено большое многообразие неорганических нанофторидов [1, 22, 23].

Синтез фторидных наночастиц методами мягкой химии выглядит особенно привлекательным для получения порошкообразной основы для керамики горячего и холодного прессования. Данный способ позволяет достигнуть высокой степени дисперсности и гомогенности материала при низких энергзатратах по сравнению с высокотемпературным спеканием (поликристаллы) и выращиванием из расплава (монокристаллы).

Целью работы является синтез нанопорошка фторида скандия для последующего прессования из него керамических образцов и изучения их проводящих свойств в сравнении с другими технологическими формами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали следующие коммерческие реактивы: ScCl<sub>3</sub> квалификации “ч.”, 46%-ный раствор HF марки ОСЧ 27-5, бидистиллированную воду, а также посуду из политетрафторэтилена и стеклоглеродный тигель. Методика приготовления нанокристаллического порошка ScF<sub>3</sub> аналогична описанной в [1]. Водный 0.5 М раствор хлорида ScCl<sub>3</sub> сливали с десятикратным избытком HF, интенсивно перемешивали, выдерживали около получаса, затем декантировали. Поскольку водная среда приводит к сильной гидратации наночастиц [23] и способствует последующему гидролизу, контакт с водой постарались минимизировать. Полученный осадок дополнительно промывали HF, после чего прокаливали на воздухе в тигле из стеклоглерода при 723 К в течение 1.5 ч для удаления HF и воды.

Исходные реактивы и продукты реакции контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съёмку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием излучения CuK<sub>α</sub> (40 кВ, 15 мА, NiK<sub>β</sub>-фильтр) в диапазоне углов 2θ от 5° до 110° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Параметры элементарной ячейки рассчитывали в программе DICVOL [24] и уточняли методом полнопрофильного анализа Le Bail в программе Jana2006 [25].

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова–Шеррера [26]:

$$V_s = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент для учета формы зерна ( $K \approx 0.94$  для сферических частиц),  $\lambda$  – длина волны

излучения ( $\lambda_{CuK\alpha} = 0.154$  нм),  $\theta$  – угол Брэгга для дифракционного пика,  $\beta$  – наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальную составляющую уширения при оценке не учитывали.

Керамические образцы ScF<sub>3</sub> приготовлены при комнатной температуре на ручном прессе Karl Zeiss в два этапа: сначала прикладывали статическое давление 200–300 МПа в течение 5 мин, затем давление повышали до 600 МПа и выдерживали 5 мин. Взвешивание таблеток диаметром 3 и толщиной 1.5 мм и вычисление их объема из геометрических размеров показали, что плотность керамики холодного прессования составляет 70–80% от рентгенографической плотности кристаллов. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber.

Электропроводность на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме ~1 Па. Методика электрофизических измерений приведена в [1, 27]. Погрешность при определении значений  $\sigma_{dc}$  составляла 5%. Наличие в спектрах импеданса электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых образцах.

Объемное сопротивление  $R_{cer}$  керамики находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Электропроводность  $\sigma_{dc}$  керамических образцов рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где  $h$  – толщина образца,  $S$  – площадь электрода. Величина  $\sigma_{dc}$  включает в себя в целом все процессы электропереноса в керамике внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A\exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель электропроводности и  $E_a$  – энергия активации ионного переноса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан фрагмент дифрактограммы синтезированного ScF<sub>3</sub> в диапазоне углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$  (ближние и дальние области дифракционных углов не информативны – в области ближних углов никаких рефлексов не обнаружено, в области дальних углов рефлексы сильно размыты). Там же для сравнения приведена дифрактограм-

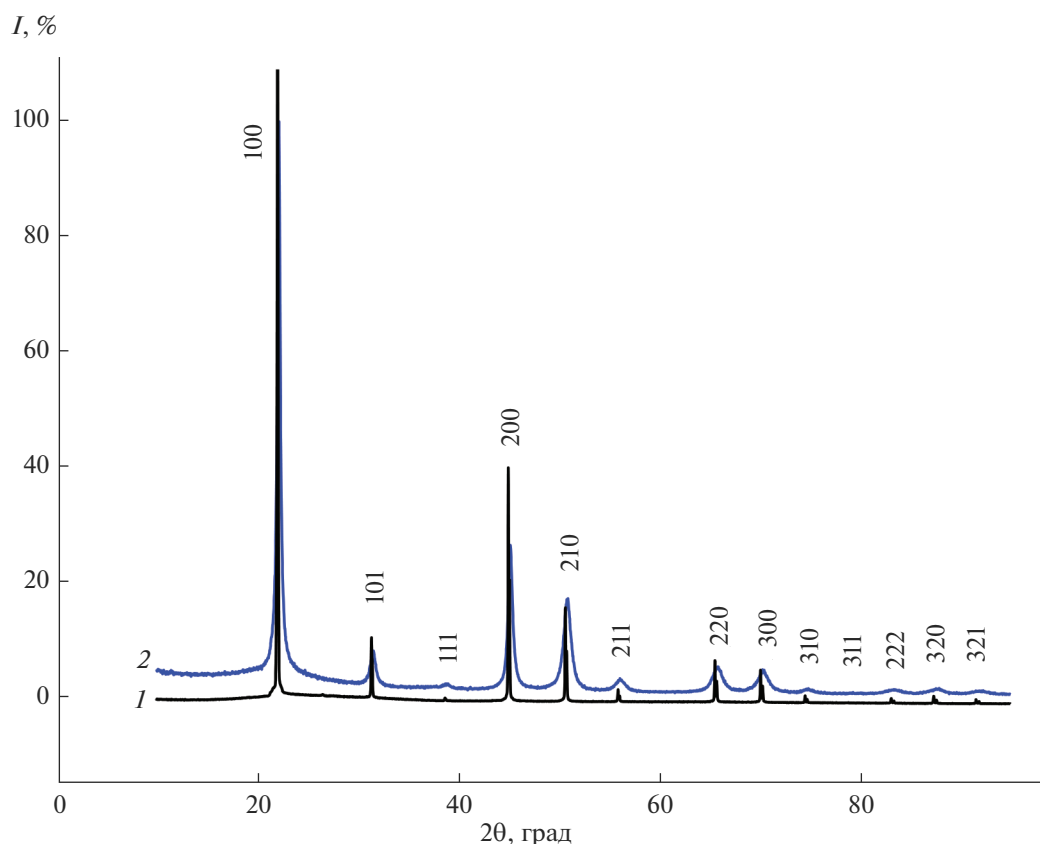


Рис. 1. Дифрактограммы осажденного из раствора хлорида  $\text{ScF}_3$  (2) и кристаллического  $\text{ScF}_3$  (1), полученного из расплава в [8].

ма монокристалла  $\text{ScF}_3$ , выращенного из расплава [8, 9]. В синтезированном образце РФА фиксирует единственную кубическую фазу с пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  и параметром элементарной ячейки  $a = 4.0054 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ , что полностью совпадает с данными порошковой базы (PDF № 01-079-8108, CSD 261078). Размеры ОКР, рассчитанные по четырем наиболее интенсивным рефлексам, составляют  $18 \pm 4 \text{ нм}$ . В [22] по данным атомно-силовой, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что нанокристаллические фториды гексагональной ( $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ), тригональной ( $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ ) и кубической ( $\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ ) сингоний, полученные методом осаждения из водных растворов, имеют иерархическую структурную организацию: первичные наночастицы размером 20–30 нм образуют агломераты размером около 100 нм, которые в свою очередь образуют каркас с множественными полостями и каналами размером до сотен нм. При этом размер ОКР, рассчитанный по формуле Селякова–Шерера, очень хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Поэтому оценка ОКР синтезированного  $\text{ScF}_3$  была проведена таким же образом.

В [20] кубический фторид скандия, полученный осаждением из водных растворов нитратов плавиковой кислотой, имел параметр элементарной ячейки  $a = 4.0035 \text{ \AA}$ . Отмечено отсутствие гидролиза по данным РФА. Параметр элементарной ячейки кристалла  $\text{ScF}_3$ , выращенного из расплава, составил  $a = 4.01401(3) \text{ \AA}$  при 295 К [8]. Для него был исследован процесс пирогидролиза на воздухе. Было показано, что кристаллы стабильны и не теряют прозрачности при нагреве до  $T = 773 \text{ К}$ . При дальнейшем увеличении температуры на поверхности кристаллов образуется дополнительная фаза  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , минуя промежуточную оксофторидную фазу, характерную для других фторидов РЗЭ. В [28] монокристалл  $\text{ScF}_3$ , полученный раствор-расплавным методом, имел параметр элементарной ячейки  $a = 4.01 \text{ \AA}$ .

Таким образом, параметры элементарной ячейки нанокристаллов, осажденных из растворов, немного меньше, чем параметр “расплавного” кристалла. Согласно [29], наиболее вероятной причиной уменьшения параметров решетки малых частиц по сравнению с массивным кристаллом является нескомпенсированность химических связей ионов поверхности в отличие от ионов, расположенных внутри наночастиц, которая приводит к

**Таблица 1.** Результаты РФА нанокристаллов фторидных соединений РЗЭ

Образец	Метод синтеза	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм
ScF <sub>3</sub>	Осаждение из водного раствора	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.0054	–	18
LaF <sub>3</sub> [1] [30] [14]	–//–	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>c</i> 1	7.1728 7.159 7.144	7.3488 7.456 7.281	18–19 12 20
LaF <sub>3</sub> [15]	Гидротермальный синтез	–//–	7.1885	7.3546	35
LaF <sub>3</sub> [31] [17] [16]	Механический помол	–//–	7.1861 7.1882 –	7.3516 7.3542 –	13–16 18 17
PrF <sub>3</sub> [1] [22]	Осаждение из водного раствора	–//–	7.0513 7.052	7.2275 7.220	17 22

**Таблица 2.** Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамических образцов RF<sub>3</sub> (R = Sc, La, Pr), синтезированных методом осаждения из водных растворов

Образец	<i>A</i> , См К/см	<i>E<sub>a</sub></i> , эВ	$\Delta T$ , К
ScF <sub>3</sub>	$8.28 \times 10^5$	$1.09 \pm 0.05$	798–821
LaF <sub>3</sub> [1]	$1.19 \times 10^4$	$0.603 \pm 0.005$	610–830
PrF <sub>3</sub> [1]	$5.77 \times 10^4$	$0.565 \pm 0.003$	352–532
	$3.77 \times 10^3$	$0.447 \pm 0.003$	532–823

сокращению периода решетки вблизи поверхности наночастиц (поверхностной релаксации).

В табл. 1 приведены параметры решетки и размеры ОКР для нанофторидов РЗЭ, полученных методами осаждения из водных растворов, гидротермального синтеза и механического диспергирования. Размеры ОКР синтезированных осаждением из водных растворов и механическим помолом нанофторидов составляют 17–22 нм, что в ~2 раза меньше нанокристаллов, полученных гидротермальным синтезом.

На рис. 2 показаны внешний вид керамической таблетки, спрессованной из прокаленного при 723 К нанопорошка, и температурная зависимость ионной проводимости нанокристаллического ScF<sub>3</sub> в координатах  $\lg \sigma_{dc} T - 10^3/T$ . Надежные измерения удалось провести только для высокотемпературного участка (798–821 К) электропроводности из-за высокой поверхностной проводимости образца. Кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля. Энергия активации ионного переноса в нанокристаллическом ScF<sub>3</sub> составляет  $1.09 \pm 0.05$  эВ, ионная проводимость при 673 К равна  $1.0 \times 10^{-5}$  См/см.

В табл. 2 приведены параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамических образцов RF<sub>3</sub> (R = Sc, La, Pr), полученных методом оса-

ждения из водных растворов. Энергия активации ионной проводимости в нанокристаллическом ScF<sub>3</sub> превышает характеристику в нанофторидах RF<sub>3</sub> (R = La, Pr) в ~2 раза. Величина  $\sigma_{dc}$  при 673 К для нанофторида ScF<sub>3</sub> по сравнению с тисонитовыми нанофторидами меньше в 50–250 раз.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены результаты изменений электропроводности фторидов РЗЭ ScF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> и PrF<sub>3</sub> в зависимости от их микроструктуры (нано- и микрокерамика, монокристаллы). Ионная проводимость нанокерамики ScF<sub>3</sub> при 673 К больше электропроводности микрокерамики и монокристалла в 25 и 250 раз соответственно. Повышение проводимости нанокерамики обусловлено образованием ион-проводящих межфазных границ с высокими электрофизическими характеристиками [36]. Противоположная ситуация наблюдается по отношению к высокопроводящим тисонитовым фторидам лантана и празеодима (табл. 3). Однако для суждения о влиянии наноструктурирования на величину ионной электропроводности тисонитовых фторидов необходимо уменьшить пористость (увеличить плотность) керамических образцов.

Таким образом, перевод плохо проводящего фторида скандия в нанокристаллическое состояние приводит к существенному увеличению про-

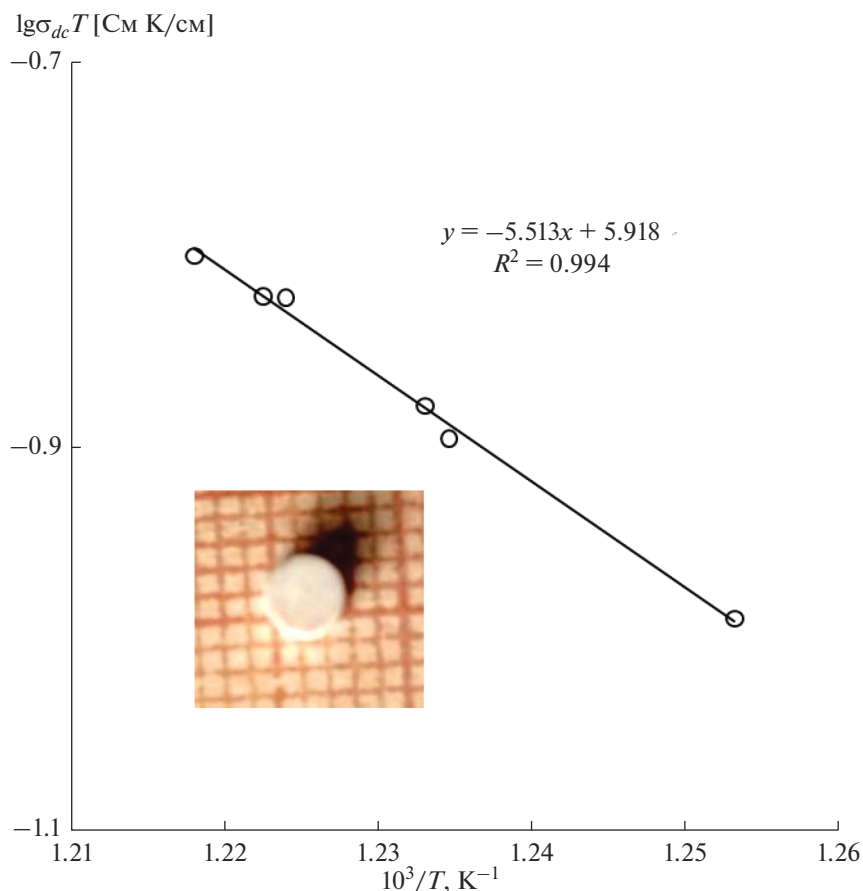
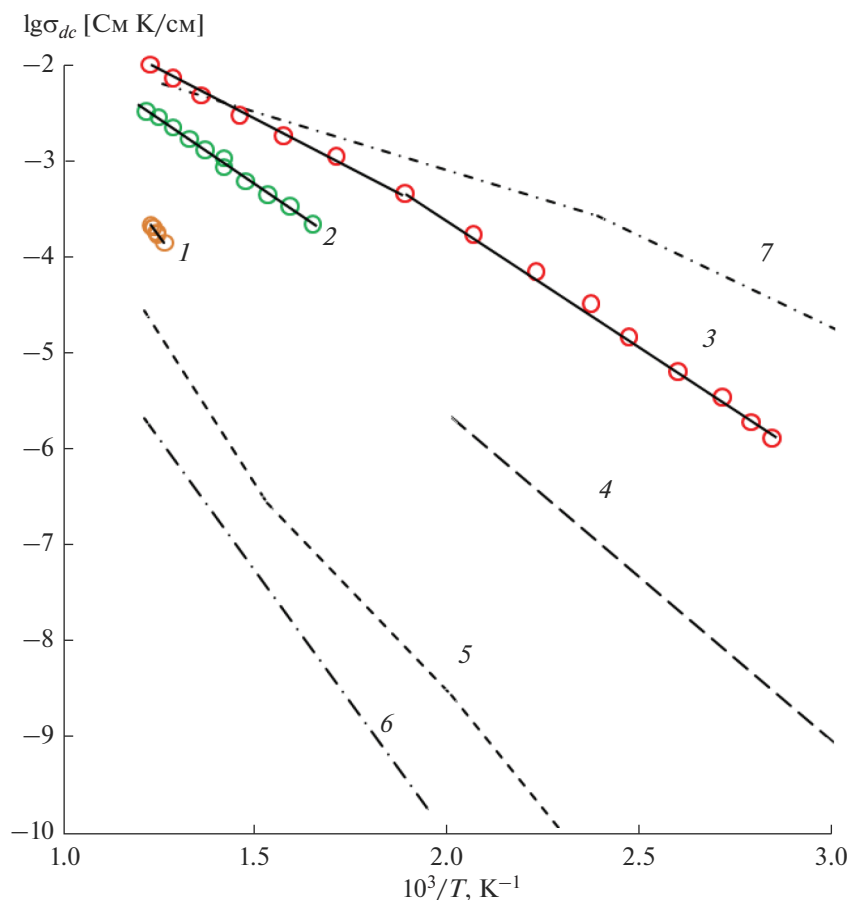


Рис. 2. Общий вид керамической таблетки (1 клетка = 1 мм) и температурная зависимость ионной проводимости нанокристаллов  $\text{ScF}_3$  в координатах Аррениуса–Френкеля.

Таблица 3. Вид материала, метод получения и ионная проводимость для фторидов  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$

Соединение	Материал	Метод получения	$\sigma_{dc}$ , См/см	Источник
$\text{ScF}_3$	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	$1.0 \times 10^{-5}$ (673 К)	Настоящая работа
	Микрокерамика	Керамическая технология	$4 \times 10^{-7}$ (673 К)	[10]
	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	$4 \times 10^{-8}$ (673 К)	[8, 9]
$\text{LaF}_3$	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	$5.4 \times 10^{-4}$ (673 К) $2 \times 10^{-5*}$ (500 К)	[1]
	Нанокерамика	Механический помол	$2 \times 10^{-6}$ (500 К)	[17]
	Микрокерамика	Твердофазный синтез	$6 \times 10^{-4}$ (500 К)	[32]
	Микрокерамика	Твердофазный синтез под давлением	$9 \times 10^{-4}$ (500 К)	[33]
$\text{PrF}_3$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	$6.7 \times 10^{-4}$ (500 К)	[34]
	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	$2.5 \times 10^{-3}$ (673 К) $2.3 \times 10^{-5}$ (500 К)	[1]
	Микрокерамика	Твердофазный синтез под давлением	$6 \times 10^{-4}$ (500 К)	[33]
	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	$1.6 \times 10^{-3}$ (500 К) $1 \times 10^{-4}$ (500 К)	[34] [35]

\* Экстраполированное значение.



**Рис. 3.** Температурные зависимости ионной проводимости нанокристаллических фторидных соединений в координатах Аррениуса: 1 – ScF<sub>3</sub>, осаждение из водного раствора; 2 – LaF<sub>3</sub>, осаждение из водного раствора [1]; 3 – PrF<sub>3</sub>, осаждение из водного раствора [1]; 4 – LaF<sub>3</sub>, механический помол [17]; для сравнения приведены данные для поликристаллов ScF<sub>3</sub> [10] (5) и монокристаллов ScF<sub>3</sub> [8, 9], (6), LaF<sub>3</sub> [34] (7).

проводимости. В дальнейшем предполагается повысить плотность нанокерамики ScF<sub>3</sub> и исследовать влияние неравновесных границ раздела на ее ионопроводящие свойства, а также продолжить исследование влияния технологических форм фторидов разных составов и структур на их электропроводность.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературный синтез из водных растворов солей позволяет легко получать кубический наноразмерный порошок ScF<sub>3</sub>. Сравнительный анализ ионной проводимости нано-, микро- и монокристаллов ScF<sub>3</sub> показывает эффективность перевода вещества в нанокристаллическое состояние. Уровень проводимости нанокристаллов равен  $1 \times 10^{-5}$  См/см при 673 К, в то время как для микрокерамики и монокристаллов он составляет  $4 \times 10^{-8}$ – $4 \times 10^{-7}$  См/см.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучинская И.И., Сорокин Н.И. Нанокристаллические растворы R<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>3</sub> (R = La, Pr) со структурой тисонита: синтез и электропроводность // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 877–884. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600044>
2. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И. Ионная проводимость нанокерамики холодного прессования Pr<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub>, полученной механосинтезом компонентов // ФТТ. 2023. Т. 65. № 1. С. 106–111. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.01.53931.498>
3. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Осико В.В. Синтез порошков Ba<sub>4</sub>R<sub>3</sub>F<sub>17</sub> (R – редкоземельные элементы) из водных растворов // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536–545.

4. *Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П.* Ионная проводимость керамики холодного прессования из помола синтезированных реакций в расплаве твердых электролитов  $R_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  ( $R = La, Nd$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286–289. <https://doi.org/10.7868/S002347611402026X>
5. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С.* О кристаллохимии фторидов редкоземельных элементов // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294–300.
6. *Болотина Н.Б., Черная Т.С., Верин И.А., Хрыкина О.Н., Соболев Б.П.* Диморфизм кристаллов  $RF_3$  ( $R = La-Nd$ ) по данным рентгенодифракционных исследований // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 36–41. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010045>
7. *Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J.* High-Temperature Enthalpies and Related Thermodynamic Functions of the Trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578–1588.
8. *Karimov D., Buchinskaya I., Arkharova N., Prosekov P., Grebenev V., Sorokin N., Glushkova T., Popov P.* Growth from the Melt and Properties Investigation of  $ScF_3$  // Crystals. 2019. V. 9. P. 371–387. <https://doi.org/10.3390/cryst9070371>
9. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Гребенев В.В., Соболев Б.П.* Ионная проводимость монокристаллов  $ScF_3$  (тип  $ReO_3$ ) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 270–274. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020284>
10. *Федоров П.П., Трновцова В., Кочерба Г.И., Соболев Б.П.* Ионная проводимость и диэлектрическая релаксация фторида скандия // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 716–720.
11. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* Фтор-ионная проводимость разных технологических форм твердых электролитов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (тип  $LaF_3$ ) ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R$  – редкоземельные элементы) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 468–474. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020296>
12. *Patro L.N.* Role of Mechanical Milling on the Synthesis and Ionic Transport Properties of Fast Fluoride Ion Conducting Materials // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 2219–2232. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
13. *Puin W., Rodewald S., Ramlau R., Heitjans P., Maier J.* Local and Overall Ionic Conductivity in Nanocrystalline  $CaF_2$  // Solid State Ionics. 2000. V. 131. № 1–2. P. 159–164.
14. *Gaurkhede G.S.* Synthesis and Studies Room Temperature Conductivity, Dielectric Analysis of  $LaF_3$  Nanocrystals // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. № 6. P. 843–848.
15. *Patro L.N., Bharathi K.K., Raju N.R.C.* Microstructural and Ionic Transport Studies of Hydrothermally Synthesized Lanthanum Fluoride Nanoparticles // AIP Adv. 2014. V. 4. P. 127139. <https://doi.org/10.1063/1.4904949>
16. *Breuer S., Gombotz M., Pregartner V., Hanzu I., Martin H., Wilkening R.* Heterogeneous F Anion Transport, Local Dynamics and Electrochemical Stability of Nanocrystalline  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481–503. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
17. *Breuer S., Lunghammer S., Kiesel A., Wilkening M.* F Anion Dynamics in Cation-Mixed Nanocrystalline  $LaF_3$ :  $SrF_2$  // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13669–13681. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2361-x>
18. *Chable J., Martin A.G., Bourdin A., Legein C., Jouanneaux A., Crosuier-Lopez M.P., Galven C., Pieudonne B., Leblanc M., Demourgnes A., Maisonneuve V.* Fluoride Solid Electrolytes: From Microcrystalline to nanostructured tysonite-type  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 980–988. doi: j.jallcom.2016.09.135
19. *Duvel A., Bendarcik J., Sepelak V., Heitjans P.* Mechano-synthesis of the Fast Fluoride Ion Conductor  $BaLaF$  – from the Fluorite to the Tysonite Structure // J. Phys. C. 2014. V. 118. № 13. P. 7117–7129. <https://doi.org/10.1021/JP410018T>
20. *Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Федоров П.П.* Синтез порошков в системе  $BaF_2-SrF_2$  методом мягкой химии // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 988–992. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070228>
21. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V.* Nanofluorides // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 1012–1039.
22. *Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Болдырев К.Н., Карбань О.В., Уваров О.В., Баранчиков А.Е., Осико В.В.* Синтез и исследование ксерогелей фторидов // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1242–1246. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13110109>
23. *Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193–1211.
24. *Bouloufand A., Louer D.* Powder Pattern Indexing with the Dichotomy Method // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 724–731. <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876>
25. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2014. V. 229. S. 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
26. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
27. *Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* Проводимость твердых растворов  $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.40$ ) // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748–1753.
28. *Александров К.С., Воронов А.Н., Втюрин А.Н., Крылов А.С., Молокеев М.С., Павловский М.С., Горяинов С.В., Лихачева А.Н., Анчаров А.И.* Индуцированный давлением фазовый переход в кубическом кристалле  $ScF_3$  // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 764–770.
29. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
30. *Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В.* Синтез бинарных фторидов методом соосаждения

- из водных растворов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604–1610.
31. Achary K.R., Rao Y.B., Patro L.N. Structural and Transport Properties of Mechanochemically Synthesized  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.9}$  // Mater. Lett. 2021. V. 301. P. 130337. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130337>
32. Мурин И.В., Глузов О.В., Амелин Ю.В. Механизм ионного переноса в  $\text{LaF}_3$  // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474–1478.
33. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионная фторидная керамика  $\text{RF}_3$  и  $\text{R}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  (R = La, Ce, Pr, Nd), полученная горячим прессованием // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641–644.
34. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. Ионный перенос в твердых растворах  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  со структурой типа  $\text{LaF}_3$  (тисонита) // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310–319.
35. Алиев А.Э. Транспортные свойства суперионных кристаллов со структурой тисонита // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 79–81.
36. Бучинская И.И., Теплякова Т.О., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. Композиционные материалы в системе  $\text{CaF}_2$ – $\text{BaF}_2$  // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 306–312. <https://doi.org/10.31857/S0023476123020054>