

# Кристаллофизическая модель электропереноса в суперионном проводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ( $x = 0.1$ )

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2017 г.)

Исследованы частотные ( $\nu = 10^{-1} - 10^7$  Hz) зависимости электропроводности  $\sigma(\nu)$  монокристаллов суперионного проводника  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  (10 mol%  $\text{ScF}_3$ ) со структурой типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) в интервале температур 153–410 К. Из экспериментальных кривых  $\sigma(\nu)$  определены статическая объемная проводимость  $\sigma_{dc} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  S/cm и средняя частота прыжков  $\nu_h = 1.5 \cdot 10^7$  Hz носителей заряда (подвижных ионов  $F^-$ ) при комнатной температуре (293 К). Энтальпии термоактивированных процессов ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  ( $\Delta H_\sigma = 0.393 \pm 0.005$  eV) и диэлектрической релаксации  $\nu_h(T)$  ( $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.03$  eV) совпадают в пределах их погрешностей. Предложена кристаллофизическая модель фтор-ионного переноса в кристаллической решетке  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ . Рассчитаны характеристические параметры носителей заряда: концентрация  $n_{mob} = 2.0 \cdot 10^{21}$  cm $^{-3}$ , расстояние прыжков  $d \approx 0.5$  nm и подвижность  $\mu_{mob} = 4.5 \cdot 10^{-7}$  cm $^2$ /sV (293 К).

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45680.279

## 1. Введение

Фторид свинца  $\text{PbF}_2$  является диморфным. Его низкотемпературная ромбическая форма  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$  относится к структурному типу котуннита (cotunnite  $\text{PbCl}_2$ ), а высокотемпературная кубическая модификация  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  — к структурному типу флюорита (fluorite  $\text{CaF}_2$ ). Флюоритовая форма  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  является базовой матрицей для синтеза большого количества суперионных проводников — твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+(m-2)x}$ , образующихся в бинарных системах  $\text{PbF}_2 - \text{RF}_m$  ( $m \leq 5$ ) [1–3]. К их числу относятся анион-избыточные твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x$  — мольная доля  $\text{ScF}_3$ ) с переменным числом ионов в элементарной ячейке. Кристаллы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  являются ярким примером влияния на электрофизические характеристики фторидов гетеро-валентного изоморфизма, который переводит их анионную подрешетку в суперионное состояние.

Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{PbF}_2 - \text{ScF}_3$  [4], введение  $\text{ScF}_3$  в матрицу  $\text{PbF}_2$  приводит к образованию флюоритовой нестехиометрической фазы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  с предельной концентрацией  $16 \pm 2$  mol%  $\text{ScF}_3$  ( $x = 0.16 \pm 0.02$ ) при эвтектической температуре  $685 \pm 5$  °C. Однако получение однофазных образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  представляет непростую задачу. Так, синтезированные твердофазным синтезом [5] поликристаллические образцы на основе матрицы  $\text{PbF}_2$  с добавками до 10 mol%  $\text{ScF}_3$  представляли собой смеси кубической и ромбической модификаций. Это привело к невозможности кондуктометрических данных для этих образцов в цикле нагрев–охлаждение.

В работе [6] направленной кристаллизацией из расплава методом Бриджмена были получены монокристаллы флюоритовой фазы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  в области состава

0–10 mol%  $\text{ScF}_3$ . При охлаждении монокристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ , выращенных из расплава, концентрация „кристаллохимических“ анионных дефектов в них сохраняется, в противоположность „термическим“ антифренкелевским дефектам во флюоритовой матрице  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ . Несоответствие валентности, ионных радиусов, различие электронных конфигураций катионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$  являются причиной структурного разупорядочения анионной подрешетки и появления высокой фтор-ионной проводимости [1,2,5–7] у твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ .

Для кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  наблюдается нелинейный рост проводимости с изменением состава [1,6,7]. Составы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0.07 - 0.1$ ) обладают максимальной фтор-ионной проводимостью  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm [1,7] для поликристаллических образцов и  $1.5 \cdot 10^{-4}$  S/cm [2],  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm [6] для монокристаллов, которая превышает в  $\sim 50 - 100$  раз проводимость матрицы  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  при комнатной температуре.

В работе [8] была измерена ионная проводимость  $\sigma_{dc}$  (индекс *dc* обозначает *direct current*) монокристаллов суперионного проводника  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  в широком температурном интервале 153–873 К (температура плавления  $T_{fus} = 1023$  К [4]). В этом интервале температур значения  $\sigma_{dc}$  монокристаллов  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  изменяются от  $2 \cdot 10^{-10}$  до 1.2 S/cm (на 10 порядков).

Однако характеристические параметры ионного переноса в суперионном проводнике  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ , такие как частота перескоков  $\nu_h$ , подвижность  $\mu_{mob}$  и концентрация  $n_{mob}$  носителей заряда, оставались неизученными. Для микроскопического описания суперионной проводимости  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  необходимо провести измерения частотно-температурных зависимостей электропроводности  $\sigma(\nu, T)$ . В рамках такого подхода нами проведены исследования подвижности ионов фтора в супериониках

$R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (тип тисонита) [9] и  $Pb_{1-x}Cd_xF_2$  (тип флюорита) [10].

Целью работы являлось исследование частотных зависимостей электропроводности  $\sigma(\nu)$  суперионного проводника  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  в температурном интервале, охватывающем температуры ниже комнатных (153–410 К) и рассмотрение кристаллофизической модели ионного переноса.

## 2. Эксперимент

Монокристаллы твердого раствора  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  получены из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена. Методика выращивания кристаллов дана в работах [4,6,8]. Для подавления реакции пиролизного роста фторидных кристаллов проводили во фторирующей атмосфере, содержащей гелий и газообразные продукты пиролиза политетрафторэтилена. Монокристаллы выращивали со скоростью протяжки тигля  $\sim 3.5$  мм/ч, скорость охлаждения до комнатной температуры  $\sim 100$  К/ч.

Сохранение кубической макросимметрии и принадлежность кристаллов к структурному типу флюорита (тип  $CaF_2$ ) подтверждена рентгенографически (дифрактометр HZG-4, излучение  $CuK\alpha$ , внутренний стандарт—Si). На рентгенограммах не обнаружено расщепления флюоритовых рефлексов и/или появления новых сверхструктурных рефлексов, соответствующих упорядочению или распаду твердого раствора. Химический состав твердого раствора  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  определен с точностью  $10 \pm 1$  mol%  $ScF_3$  по концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки для твердых растворов  $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$  [11]. Содержание примеси кислорода в кристаллах 0.01–0.02 мас%.

Образец для электрофизических исследований имел высокое оптическое качество (оптический микроскоп Zeiss KL1500) и представлял собой плоскопараллельную пластину площадью  $S = 37$  мм<sup>2</sup> при толщине  $h = 2.05$  мм. Его ориентировка относительно кристаллографических осей не проводилась в предположении изотропного поведения проводимости  $\sigma_{dc}$  (кубическая симметрия). На рабочие поверхности образца наносили серебряные электроды из пасты Leitsilber.

Электропроводность  $\sigma(\nu)$  измеряли переменным током методом (импедансметр Solartron 1260, диапазон частот  $10^{-1}$ – $10^7$  Hz, напряжение 30 мВ). Электрофизические измерения выполнены при охлаждении в интервале температур 410–153 К в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па. Описание экспериментальной установки приведено в работе [12]. Погрешность кондуктометрических измерений  $\leq 2\%$ . Предварительные данные по проводимости  $\sigma_{dc}$  кристаллов  $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$  опубликованы в работе [8].

## 3. Обсуждение результатов

Частотные зависимости  $\sigma(\nu)$  для монокристаллов  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  при разных температурах показаны

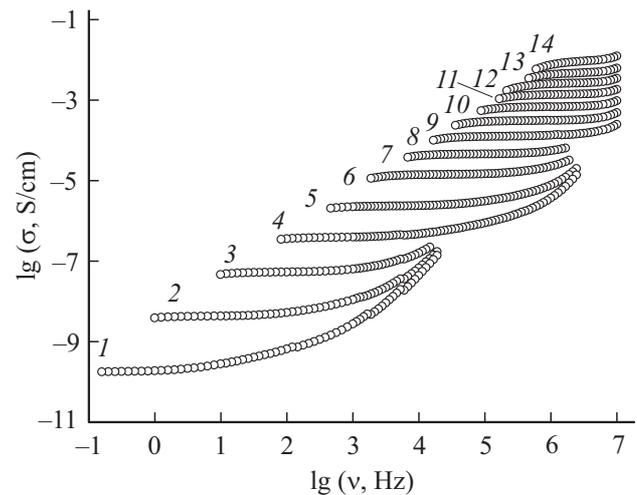


Рис. 1. Частотные зависимости  $\sigma(\nu)$  для монокристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  при 152.9 (1), 172.2 (2), 191.4 (3), 210.3 (4), 230.5 (5), 254.9 (6), 273.8 (7), 292.5 (8), 311.0 (9), 329.6 (10), 348.1 (11), 366.6 (12), 385.4 (13) и 409.8 К (14).

на рис. 1. В области низких частот на кривых  $\sigma(\nu)$  наблюдается участок частотно-независимой электропроводности, который соответствует статической проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ . С увеличением частоты электропроводность возрастает по степенному закону  $\sigma(\nu) \sim \nu^n$ , где  $0 < n < 1$ . С ростом температуры участок  $\sigma(\nu)$ , соответствующий  $\sigma_{dc}$ , смещается в сторону высоких частот, при этом в области низких частот проявляются поляризационные процессы накопления заряда на межфазных границах  $Ag/Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  (не показаны на рис. 1).

Частотные зависимости электропроводности суперионного проводника  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  находят объяснение в рамках прыжкового механизма [13]:

$$\sigma(\nu) = \sigma_{dc} [1 + (\nu/\nu_h)^n], \quad (1)$$

где  $\nu_h$  — средняя частота прыжков носителей заряда, которая характеризует их распределение по частотам (энергиям). При  $\nu < \nu_h$  ионные носители участвуют в процессе электропроводности, а при  $\nu > \nu_h$  — в процессе диэлектрической релаксации. При  $\nu = \nu_h$  выполняется равенство:

$$\sigma(\nu_h) = 2\sigma_{dc}. \quad (2)$$

Значения  $\sigma_{dc}$  и  $\nu_h$ , определенные математической обработкой зависимостей  $\sigma(\nu)$  по уравнениям (1) и (2) в интервале температур 153–255 К, приведены в таблице.

На рис. 2 показана температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  при 153–410 К. Кривая  $\sigma_{dc}(T)$  удовлетворяет уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma_{dc} = (\sigma_0/T) \exp[-\Delta H_\sigma/kT], \quad (3)$$

где  $\sigma_0 = 2.5 \cdot 10^5$  S · K/cm — предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $\Delta H_\sigma = 0.393 \pm 0.005$  eV —

Значения статической проводимости  $\sigma_{dc}$ , средней частоты прыжков  $\nu_h$ , подвижности  $\mu_{mob}$  и расстояние прыжков  $d$  носителей заряда в монокристалле  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$

$T, K$	$\sigma_{dc}, S/cm$	$\nu_h, Hz$	$\mu_{mob}, cm^2/sV$	$d, nm$
254.9	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^6$	$4.4 \cdot 10^{-8}$	0.6
230.5	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^{-9}$	0.4
210.3	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	0.4
191.4	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$4.0 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	0.6
172.2	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$5.6 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	0.5
152.9	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$3.5 \cdot 10^1$	$6.3 \cdot 10^{-13}$	0.4

энтальпия активации ионной проводимости. При комнатной температуре (293 K) ионная проводимость кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$   $\sigma_{dc} = 1.5 \cdot 10^{-4} S/cm$ , что превышает в  $\sim 10^4$  раз электропроводность кристалла  $\beta-PbF_2$  ( $1.0 \cdot 10^{-8} S/cm$  [14],  $1.5 \cdot 10^{-8} S/cm$  [15]).

Средняя частота прыжков носителей заряда  $\nu_h$  имеет активационный характер, и ее температурная зависимость  $\nu_h(T)$  соответствует уравнению аррениусовского типа (рис. 3):

$$\nu_h = \nu_0 \cdot \exp[-\Delta H_h/kT], \quad (4)$$

где предэкспоненциальный множитель  $\nu_0 = 3.5 \cdot 10^{13} Hz$ , энтальпия активации прыжков анионных носителей  $\Delta H_h = 0.37 \pm 0.03 eV$ .

В условиях тепловой активации в переносе заряда во флюоритовом кристалле  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  участвуют ионные носители, расположенные в кристаллографических позициях анионной подрешетки (механизм проводимости прыжкового типа). Величина ионной проводимости кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  определяется произведением концентрации и подвижности носителей заряда:

$$\begin{aligned} \sigma_{dc} &= qn_{mob}\mu_{mob} \\ &= (qn_0\mu_0/T) \exp[-(\Delta H_f + \Delta H_h)/kT], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $q$  — заряд,  $n_0$  и  $\mu_0$  — предэкспоненциальные множители концентрации и подвижности соответственно,  $\Delta H_f$  — энтальпия образования анионных носителей.

В пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энтальпий активации проводимости и частоты перескоков носителей:  $\Delta H_\sigma \approx \Delta H_h$ . Этот факт свидетельствует о том, что процессы ионного транспорта (низкие частоты) и прыжковой диэлектрической релаксации (высокие частоты) взаимосвязаны и определяются одними и теми же носителями заряда.

Поскольку  $\Delta H_\sigma \approx \Delta H_h$ , из выражений (2) и (4) следует, что концентрация носителей заряда не зависит от температуры ( $\Delta H_f = 0$ ) и определяется механизмом гетеровалентных замещений  $Pb^{2+}$  на  $Sc^{3+}$ . Гетеровалентные замещения катионов  $Pb^{2+}$  на  $Sc^{3+}$  (зарядовая неоднородность катионной подсистемы) приводят к образованию дополнительных ионов фтора в кристаллах

$Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$  (к пространственной неоднородности анионной подсистемы). Структурно-разупорядоченное состояние анионной подсистемы в кристалле  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ , имеющее кристаллохимическую (нетермическую) природу, сохраняется и при низких температурах.

Для флюоритовых твердых растворов  $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$  реализуется междоузельный механизм гетеровалентных замещений:



где  $F_{int}^{-}$  — междоузельный ион фтора. Концентрация избыточных (по отношению к стехиометрическому со-

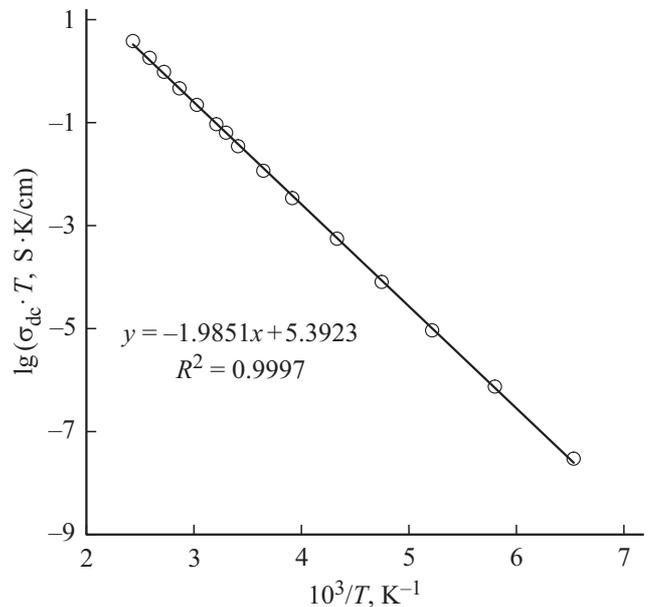


Рис. 2. Температурная зависимость  $\lg(\sigma_{dc}T)$  для монокристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ .

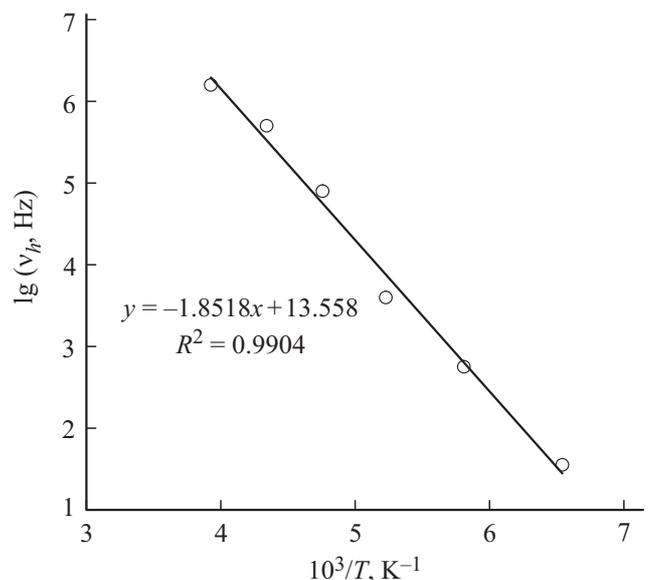


Рис. 3. Температурная зависимость  $\lg \nu_h$  для монокристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ .

ставу) ионов фтора  $n_{ns}$  в  $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ :

$$n_{ns} = Zx/a^3, \quad (6)$$

где  $Z = 4$  — количество формульных единиц в структуре флюорита,  $x$  — мольная доля  $ScF_3$  в твердом растворе,  $a$  — параметр элементарной ячейки. Для кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  при  $x = 0.10 \pm 0.01$  и  $a = 0.587$  нм концентрация избыточных (междоузельных) ионов фтора равна  $n_{ns} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Предполагая, что все междоузельные ионы фтора подвижны, полученная величина  $n_{mob} = n_{ns} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  в кристалле  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  превышает в  $\sim 10^6$  раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице  $\beta$ - $PbF_2$  ( $n_{mob} = 4.3 \pm 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [14]), что является прямым доказательством сильного структурного разупорядочения анионной подсистемы кристаллов  $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ .

Зная статическую проводимость  $\sigma_{dc}$  и концентрацию носителей заряда  $n_{mob}$ , можно оценить подвижность носителей  $\mu_{mob}$ :

$$\mu_{mob} = \sigma_{dc}/qn_{mob} = (\mu_0/T) \exp[-\Delta H_h/kT], \quad (7)$$

где предэкспоненциальный множитель  $\mu_0 = \sigma_0/qn_{mob} = 7.8 \cdot 10^2 \text{ cm}^2\text{K/sV}$ . В интервале температур 153–255 К рассчитанные по уравнению (7) значения  $\mu_{mob}$  для кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  приведены в таблице. Подвижность носителей заряда при 293 К  $\mu_{mob} = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$  в суперионном кристалле  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  выше подвижности междоузельных ионов фтора  $F_{int}^-$  в матричном кристалле  $\beta$ - $PbF_2$  ( $\mu_{int} = 8.9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sV}$  [14],  $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sV}$  [15]), но ниже подвижности вакансий фтора  $V_F^+$  в этом кристалле ( $\mu_{vac} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sV}$  [14],  $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sV}$  [15]).

Подвижность  $\mu_{mob}$  носителей заряда задается соотношением Нернста–Эйнштейна и определяется частотой их прыжков  $\nu_h$  и расстоянием прыжков  $d$ :

$$\mu_{mob} = q\nu_h d^2/6kT. \quad (8)$$

Зная подвижность носителей  $\mu_{mob}$  и частоту прыжков  $\nu_h$ , можно оценить расстояние прыжков  $d$ :

$$d = [6kT\mu_{mob}/q\nu_h]^{1/2}. \quad (9)$$

В интервале температур 153–255 К рассчитанные по уравнению (9) значения  $d$  для кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  приведены в таблице. Среднее значение  $d = 0.5 \pm 0.1$  нм.

Теоретические расчеты методом молекулярной динамики [16] показывают, что во флюоритовых кристаллах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  наиболее вероятными являются прыжки подвижных ионов фтора по неколлинеарному междоузельному (эстафетному) механизму. В этом случае междоузельный анион  $F_{int}^-$ , находящийся в кристаллографической позиции  $4b$  пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ , вытесняет ближайший анион, расположенный

в основной позиции  $8c$ , в соседнее незанятое междоузельное положение (в элементарном акте ионного переноса участвуют два иона фтора). Для механизма проводимости с неколлинеарными прыжками ионов фтора расстояние прыжка с учетом параметра элементарной ячейки кристалла  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_2$   $a \approx 0.587$  нм [4,6] (в первом приближении в качестве междоузельной взята позиция  $4b$  пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ )  $d = a\sqrt{3/2} \approx 0.508$  нм при 293 К. „Кристаллохимическое“ значение  $d \approx 0.51$  нм, рассчитанное из структурных данных, хорошо совпадает со средним значением  $d = 0.5 \pm 0.1$  нм, полученным из экспериментальных данных в интервале 153–255 К.

## 4. Заключение

Суперионная проводимость монокристаллов твердого раствора  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  обусловлена появлением высокой подвижности у ионов  $F^-$  вследствие структурного разупорядочения анионной подрешетки при изоморфных гетеровалентных замещениях катионов  $Pb^{2+}$  на  $Sc^{3+}$ . Процессы ионного транспорта и прыжковой диэлектрической релаксации в суперионном проводнике  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$  обусловлены, по-видимому, неколлинеарными прыжковыми перемещениями подвижных междоузельных  $F_{int}^-$  (носителями заряда) по флюоритовой решетке. Проведенные исследования частотных зависимостей электропроводности  $\sigma(\nu)$  совместно с результатами температурных исследований зависимости статической проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  позволили рассчитать параметры ионного переноса в суперионном проводнике  $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ : проводимость  $\sigma_{dc} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ , средняя частота прыжков  $\nu_h = 1.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ , подвижность носителей заряда  $\mu_{mob} = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sV}$  (при 293 К), концентрация носителей заряда  $n_{mob} = 2.0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , средняя длина прыжков  $d \approx 0.5$  нм.

Автор благодарит И.И. Бучинскую за предоставленный кристалл и профессора Б.П. Соболева за обсуждение работы.

## Список литературы

- [1] И.В. Мурин. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 53 (1984).
- [2] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорг. материалы **33**, 5 (1997).
- [3] И.И. Бучинская, П.П. Федоров. Усп. хим. **73**, 404 (2004).
- [4] П.П. Федоров, В. Трновцова, В.А. Мелешина, В.Д. Чуговых, Б.П. Соболев. Неорг. материалы **30**, 406 (1994).
- [5] A. Meyer, J. ten Eiken, O.V. Glumov, W. Gunsser, M. Karus, I.V. Murin. Radiation Effects and Defects in Solids **137**, 147 (1995).
- [6] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, I.I. Buchinskaya, V. Smatko, F. Hanic. Solid State Ionics **119**, 181 (1999).
- [7] J. Eicken, W. Gunsser, S.V. Chernov, A.V. Glumov, I.V. Murin. Solid State Ionics **53–56**, 843 (1992).

- [8] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтгер. ФТТ **44**, 1506 (2002).
- [9] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 402 (2008).
- [10] Н.И. Сорокин. ФТТ **57**, 1325 (2015).
- [11] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Кристаллография **37**, 1210 (1992)
- [12] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 402 (2008).
- [13] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 3236 (1984).
- [14] R.W. Vonne, J. Schoonman. J. Electrochem. Soc. **124**, 28 (1977).
- [15] И.В. Мурин, А.В. Глумов, О.В. Глумов. Электрохимия **15**, 1119 (1979).
- [16] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, И.В. Пиотровская, Е.Н. Бродская. Неорганические материалы **38**, 358 (2002).