

04,11

## Ионная проводимость нанокерамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ , полученной механосинтезом компонентов

© Н.И. Сорокин, Н.А. Ивановская, И.И. Бучинская

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 13 октября 2022 г.

В окончательной редакции 13 октября 2022 г.

Принята к публикации 19 октября 2022 г.

Методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 302–779 К проведены исследования ионной проводимости нанокерамики  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ , полученной холодным прессованием порошка, механосинтезированного из компонентов  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PrF}_3$ . Исследованный материал представляет собой твердый раствор со структурой тисонита (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ,  $Z = 6$ ) и параметрами решетки  $a = 7.0906(4)$  и  $c = 7.2538(4)$  Å. С увеличением температуры проводимость керамики возрастает от  $1.9 \cdot 10^{-5}$  до  $6.7 \cdot 10^{-2}$  S/cm, энтальпия активации ионного переноса  $\Delta H_\sigma = 0.407 \pm 0.005$  и  $0.345 \pm 0.005$  eV при 302–502 и 502–779 К соответственно. Механизм электропроводности обусловлен миграцией вакансий фтора по границам нанокристаллических зерен. Внутризеренная проводимость керамики близка к электропроводности монокристалла такого же состава. Керамику холодного прессования  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  можно использовать в качестве перспективного твердого электролита в „комнатных“ фтор-ионных источниках тока.

**Ключевые слова:** ионная проводимость, импедансная спектроскопия, фториды, структура тисонита, нанокерамика холодного прессования, механосинтез.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53931.498

### 1. Введение

В конденсированных системах  $\text{MF}_2\text{--RF}_3$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$  и  $R = \text{La--Lu, Y}$ ) образуются широкие области кристаллических фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  со структурой тисонита (тип  $\text{LaF}_3$ ) и переменным числом ионов в элементарной ячейке [1–5]. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  являются анион-дефицитными гетеро-валентными твердыми растворами и обладают высокой фтор-ионной электропроводностью [6–10].

Величина ионной проводимости тисонитовой фазы  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  одного и того же химического состава ( $R, M, y$ ) в сильной степени зависит от технологической формы, методов и условий проведения синтеза [11]. Фторпроводящие электролиты  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  получают в виде монокристаллов (из расплава методами направленной кристаллизации [12,13]), микрокерамики с размером зерен 1–10  $\mu\text{m}$  (твердофазным синтезом с высокотемпературным отжигом, горячим прессованием [14–16]) и нанокерамики с размером зерен 10–100 nm (механосинтезом, механическим диспергированием, сосаждением из водных растворов, раствор-расплавной кристаллизацией [17–20]).

Ионная проводимость тисонитовых твердых растворов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ,  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$  изучена подробно, в то время как твердые растворы с  $M = \text{Pb, Cd}$  исследованы в меньшей степени. Синтез тисонитовых фаз с участием  $\text{PbF}_2$  является более сложным процессом, чем с дифторидами щелочноземельных элементов ( $\text{Ca, Sr, Ba}$ ). В [1,6] приведены сведения о получении и исследова-

нии рентгенографических и электрофизических свойств тисонитовых фаз  $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  с  $R = \text{Pr, Nd}$ , полученных направленной кристаллизацией из расплава. Выращивание кристаллов  $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  ( $0 \leq y \leq 0.09$ ) из расплава затруднено большой разницей в температурах плавления  $\text{PrF}_3$  (1677 К) и  $\text{PbF}_2$  (1099 К) и высокой летучестью дифторида свинца.

В последнее время исследования ионной проводимости тисонитовых фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  в нанокристаллической форме привлекают пристальное внимание. Нанокерамические материалы  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (особенно  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ) широко используются во фтор-ионных источниках тока нового поколения [21–24]. Полученные результаты показали, что нанокерамики  $R_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  [18,19,21–27] обладают довольно низкими величинами „комнатной“ ионной проводимости ( $10^{-8}$ – $10^{-6}$  S/cm) и требуют высокотемпературного отжига для ее повышения. Существенным фактором, влияющим на анионную проводимость нанокерамических образцов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ , является миграция вакансий фтора на границах нанокристаллических зерен [28–30].

Возможность получения наноразмерных частиц  $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  путем механосинтеза показана в [31]. В литературе отсутствуют сведения о целенаправленном получении и исследовании других свинец-содержащих тисонитовых нанокерамик.

Целью работы является приготовление механосинтезом с последующим холодным прессованием нанокерамического твердого электролита  $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  и измерение его ионной проводимости.

## 2. Эксперимент

В качестве исходных компонентов использовали коммерческие реактивы  $PbF_2$  (чистота 99.995% Sigma-Aldrich) и  $PrF_3$  (чистота 99.99% Lanhit). Для очистки от кислородсодержащих примесей порошкообразные реактивы предварительно были высушены в вакууме и переплавлены в атмосфере  $He + CF_4$ .

Для механического измельчения использовалась высокоэнергетическая шаровая планетарная мельница Retsch PM-200 (объем размоленного стакана  $50\text{ cm}^3$ , 13 стальных шаров диаметром 10 mm, отношение массы шаров к массе вещества 17:1), инертная атмосфера Ar (99.9995%). Частота вращения составила 600 rpm, энергонапряженность помола  $\sim 0.2\text{ W/g}$ .

Механосплавление твердого раствора  $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  из смеси компонентов  $PrF_3:PbF_2$  в соотношении 9:1 проводилось в течение 12 h. Подробности методики получения фторидных твердых растворов механосинтезом описаны в [27,32,33].

Керамика холодного прессования  $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  приготовлена при комнатной температуре на ручном прессе Karl Zeiss. Прессование осуществляли при статическом давлении 600 МПа в течение 10 min. Взвешивание цилиндрических образцов и вычисление их объема из геометрических размеров показали, что плотность керамик холодного прессования составляет 80–85% от рентгенографической плотности твердого раствора  $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$  [1]. В [34] указано, что к низкой плотности керамик холодного прессования тисонита  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  приводит агломерация наночастиц в порошковом образце.

Регистрация рентгенограмм продуктов механосинтеза проводилась с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex-600 в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ , излучение  $CuK_\alpha$  (40 kV, 15 mA,  $NiK_\beta$ -фильтр). Рентгенофазовый анализ (РФА) для поиска и идентификации присутствующих в образцах кристаллических фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku) по базе данных ICDD PDF-2 (2017). Расчет параметров элементарных ячеек тисонитовой фазы в рамках пр. гр.  $P\bar{3}c1$  проводился методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программного обеспечения Jana-2006.

Образец для электрофизических измерений представлял собой цилиндр толщиной 1.65 mm и диаметром 3 mm. На торцевые поверхности образца наносились инертные электроды (серебряная паста Leitsilber). Статическая  $dc$ -электропроводность  $\sigma_{cer}$  керамического образца измерялась методом импедансной спектроскопии в интервале температур 302–779 K в режиме охлаждения. Температурные измерения  $\sigma_{cer}(T)$  проводились по стабилизированным (время стабилизации 15–30 min) точкам с шагом  $\sim 25\text{ K}$ . Измерения импеданса  $Z^*(\omega)$  электрохимических ячеек  $Ag|керамика|Ag$  выполнялись в диапазонах частот  $5\text{--}5 \cdot 10^5\text{ Hz}$  и сопротивлений  $1\text{--}10^7\ \Omega$  (импедансметр Tesla BM-507), в вакуу-

ме  $\sim 1\text{ Pa}$ . Для сравнения проведены также импедансные измерения керамики холодного прессования тисонитового компонента  $PrF_3$ . Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений приведены в [35]. Относительная погрешность измерений  $Z^*(\omega)$  составляла 5%.

Импедансные измерения позволяют надежно определить объемное сопротивление  $R_b$  керамики по пересечению годографов импеданса  $Z^*(\omega)$  для электрохимических ячеек с осью активных сопротивлений. Значения  $dc$ -проводимостей определялись по формуле

$$\sigma_{cer} = h/SR_b, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина образца и  $S$  — площадь электрода.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых керамиках. Ионный транспорт в твердом растворе  $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  высокозарядных ( $Pb^{2+}$ ,  $Pr^{3+}$ ) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена ионами  $F^-$ . На это прямо указывают результаты исследования методом  $F^{19}$  ЯМР тисонитовых кристаллов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La, Ce, Nd; M = Ca, Sr, Ba, Cd$ ) [19,36–38], в которых обнаружена высокая диффузия ионов  $F^-$ .

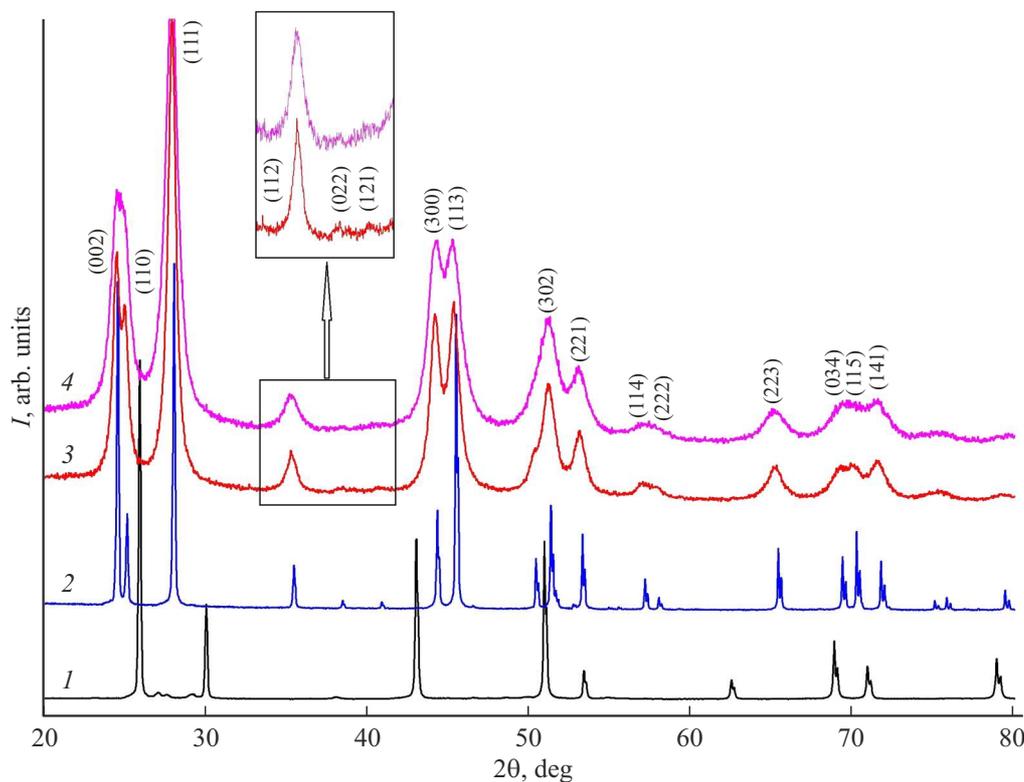
## 3. Обсуждение результатов

По результатам РФА параметры решетки исходных компонентов равны  $a = 5.939(4)\ \text{\AA}$  для  $PbF_2$  (тип флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и  $a = 7.0769(4)$ ,  $c = 7.2378(5)\ \text{\AA}$  для  $PrF_3$  (тип тисонита, пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ). Механосинтез проводился в двух режимах, длительностью  $\tau = 1$  и 12 h с контролем состава. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходных компонентов (1) и (2) и продуктов механосинтеза продолжительностью  $\tau = 1\text{ h}$  (3) и 12 h (4). РФА показал, что за время 1 h синтез полностью прошел, фиксируется одна тисонитовая фаза  $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.0948(3)$  и  $c = 7.2522(3)\ \text{\AA}$ . Примесь исходных компонентов в пределах точности метода не наблюдается.

По ширине дифракционных рефлексов оценивался средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, который, в первом приближении, соответствует среднему размеру кристаллических частиц. Расчеты проводили по формуле Селякова–Шеррера [33]:

$$B_s = K\lambda/\beta \cos \theta, \quad (2)$$

где  $K$  — коэффициент для учета формы зерна ( $K \approx 0.94$  для сферических частиц),  $\lambda$  — длина волны излучения (в нашем случае  $\lambda_{CuK_\alpha} = 0.154\text{ nm}$ ),  $\theta$  — угол Брэгга для дифракционного пика,  $\beta$  — наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальной составляющей уширения при оценке пренебрегали. Полученный размер ОКР составляет  $13 \pm 3\text{ nm}$ .

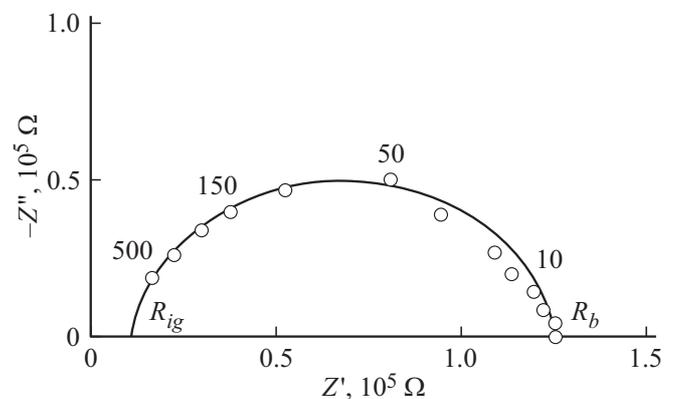


**Рис. 1.** Дифрактограммы исходных компонентов и твердого раствора: 1 — PbF<sub>2</sub> (пр. гр. *Fm* $\bar{3}$ *m*), 2 — PrF<sub>3</sub> (пр. гр. *P* $\bar{3}$ *c*1), 3 и 4 — Pr<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> (пр. гр. *P* $\bar{3}$ *c*1), полученный механосинтезом длительностью  $\tau = 1$  и 12 h соответственно.

В результате продолжения помола до  $\tau = 12$  h параметры решетки изменяются незначительно:  $a = 7.0906(4)$  и  $c = 7.2538(4)$  Å, дифракционные линии уширяются, рефлексы (022) и (121), отвечающие за принадлежность к пр. гр. *P* $\bar{3}$ *c*1, практически сливаются с фоном. Оценка размера ОКР по формуле (2) дает величину  $7 \pm 3$  nm.

Таким образом, длительность механического синтеза  $\tau = 1$  h вполне достаточна для получения твердого раствора Pr<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> с параметрами решетки, близкими к параметрам насыщенного твердого раствора по данным [1], где предел растворимости PbF<sub>2</sub> в PrF<sub>3</sub> определен как  $9 \pm 2$  mol.%.

Образец для электрофизических измерений был спрессован из нанопорошка, полученного механосинтезом длительностью  $\tau = 12$  h с меньшей величиной ОКР. На рис. 2 представлен годограф импеданса  $Z^*(\omega)$  электрохимической ячейки с керамикой Pr<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> холодного прессования и Ag-электродами при 302 K. Удастся разделить вклады в общее сопротивление  $R_b$  от сопротивления объема зерен  $R_{ig}$  и сопротивления контактов зерен  $R_{gb}$ . Здесь  $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$  — общее сопротивление керамического образца,  $R_{ig}$  — внутриверенное (interior grain) сопротивление,  $R_{gb}$  — межзеренное (grain boundary) сопротивление. Значения проводимостей  $\sigma_{cer}$ ,  $\sigma_{ig}$  и  $\sigma_{gb}$  равны  $1.9 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.3 \cdot 10^{-4}$  и  $2.0 \cdot 10^{-5}$  S/cm соответственно. Внутриверенная про-



**Рис. 2.** Годограф импеданса  $Z^*(\omega)$  для системы Ag|керамика|Ag при 302 K. Нанокристаллический порошок Pr<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> приготовлен механическим синтезом ( $R_b = 1.25 \cdot 10^5 \Omega$ ,  $R_{ig} = 1 \cdot 10^4 \Omega$ ). Цифры у точек указывают частоту в kHz.

димость  $\sigma_{ig}$  нанокерамики Pr<sub>0.9</sub>Pb<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub> не сильно отличается от электропроводности ( $4.5 \cdot 10^{-4}$  S/cm [39,40]) монокристалла Pr<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>F<sub>2.9</sub>. Можно видеть, что основной вклад в ионную проводимость образца вносит межзеренное сопротивление  $R_{gb}$  нанокерамики.

На рис. 3 показана температурная зависимость ионной проводимости керамики холодного прессования

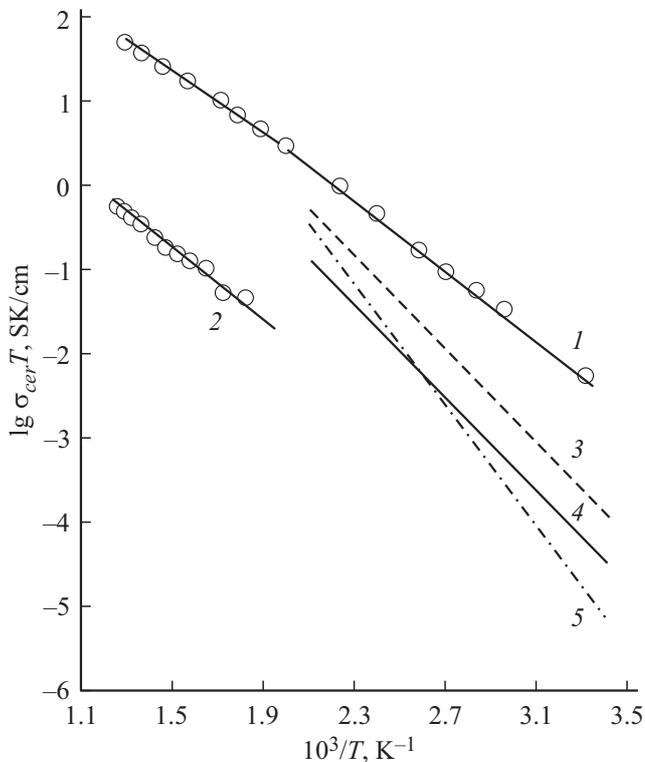
**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки ( $a, c$ ), средний размер кристаллических зерен ( $B_s$ ) и параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамик  $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ ,  $PrF_3$  и  $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ 

Состав	$a, c, B_s, \text{nm}$	$\sigma_0, \text{SK/cm}$	$\Delta H_\sigma$	$\sigma_{cer}, \text{S/cm}$
$Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$	$a = 0.70906$ $c = 0.72538$ $B_s = 7$	$8.99 \cdot 10^3$ $3.67 \cdot 10^4$	0.345 (502–779 К) 0.407 (302–502 К)	$6.0 \cdot 10^{-3}$ (500 К)
$PrF_3$	$a = 0.70769$ $c = 0.72378$	$1.76 \cdot 10^2$	0.396 (551–798 К)	$3.6 \cdot 10^{-5}$ (500 К)
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ [18]	$a = 0.722$ $c = 0.739$ $B_s = 13$	$3.54 \cdot 10^5$	0.55 (293–473 К)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (473 К)
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ [26]	$B_s = 10-20$	–	0.54 (293–473 К)	$2.4 \cdot 10^{-4}$ (473 К)

$Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$  в температурном интервале 302–779 К в режиме охлаждения. Увеличение величины электропроводности от 302 до 779 К составляет  $3.5 \cdot 10^3$  раз. Кондуктометрические данные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

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

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности и  $\Delta H_\sigma$  — энтальпия активации ионного пере-

**Рис. 3.** Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{cer}(T)$  нанокерамических образцов: 1 —  $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ , 2 —  $PrF_3$ , 3 —  $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$  [18], 4 —  $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$  [26], 5 —  $La_{0.8}Sn_{0.2}F_{2.8}$  [43].**Таблица 2.** Состав, способ получения и ионная проводимость тисонитовых керамик с холодным прессованием продуктов реакции в системах  $RF_3-MF_2$  ( $R = Pr, La; M = Pb, Sn, Sr, Ba$ ) и флюоритовой керамики в  $PbF_2-CdF_2$ 

Твердый раствор	Метод синтеза	$T, \text{K}$	$\sigma_{cer}, \text{S/cm}$	Ссылка
$Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$	МС	302	$1.9 \cdot 10^{-5}$	Настоящая работа
$Pr_{0.958}Pb_{0.042}F_{2.958}$ $Pr_{0.882}Pb_{0.118}F_{2.882}$	НК	296	$7.3 \cdot 10^{-5}$ $3.1 \cdot 10^{-5}$	[6]
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	МД	293	$5 \cdot 10^{-7}$	[42]
$La_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$	МС	298	$2.4 \cdot 10^{-6}$	[31]
$La_{0.8}Sn_{0.2}F_{2.8}$	МС	293	$3.2 \cdot 10^{-8}$	[43]
$La_{0.8}Ca_{0.2}F_{2.8}$	МС	298	$1 \cdot 10^{-6}$	[27]
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	МД	293	$5 \cdot 10^{-6}$	[17]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	МС	293	$2 \cdot 10^{-7}$	[18]
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$	МС	293 293 350	$1 \cdot 10^{-7}$ $4.2 \cdot 10^{-7}$ $7 \cdot 10^{-7}$	[26] [18] [19]
$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$	МС МД	297 297	$2.4 \cdot 10^{-5}$ $5.1 \cdot 10^{-5}$	[32]

Примечание. МС — механический синтез, МД — механическое диспергирование, НК — направленная кристаллизация.

носа. На зависимости  $\sigma_{cer}(T)$   $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$  наблюдается изгиб при 502 К, являющийся характерной особенностью для тисонитовых фторидов. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса для нанокерамик  $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ ,  $PrF_3$  (настоящая работа) и  $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$  (литературные данные) приведены в табл. 1.

Величина  $\sigma_{cer}$  при 773 К для нанокерамики  $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$  по сравнению с  $PrF_3$  превосходит в 110 раз. Полученные значения энтальпии активации

ионной проводимости для керамик  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  и  $\text{PrF}_3$  соответствуют энергиям миграции вакансий фтора в тисонитовых структурах  $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$  [14,15,39–41].

В табл. 2 сравнивается ионная проводимость тисонитовых керамик, полученных холодным прессованием продуктов реакции, в системах  $RF_3-MF_2$  ( $R = \text{Pr, La}$ ;  $M = \text{Pb, Sn, Sr, Ba}$ ) и  $\text{PbF}_2-\text{CdF}_2$ . Можно видеть, что высокие кондуктометрические характеристики керамики холодного прессования  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  позволяют рассматривать ее как перспективный фторпроводящий твердый электролит со структурой тисонита для использования во фтор-ионных источниках тока.

#### 4. Заключение

На примере высокопроводящего керамического электролита  $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  предложена перспективная методика получения свинец-содержащих тисонитовых твердых электролитов, в которой используется твердый раствор в форме нанопорошка, полученный механосинтезом компонентов  $\text{PrF}_3$  и  $\text{PbF}_2$ . Продуктом механосинтеза является твердый раствор  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  со структурой тисонита. Для завершения процесса механосинтеза достаточной является длительность помола  $\tau = 1$  h.

Измерена ионная проводимость керамики холодного прессования  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  в интервале температур 302–779 К. „Комнатная“ ионная проводимость равна  $1.9 \cdot 10^{-5}$  S/cm при 302 К. Высокие кондуктометрические характеристики керамики холодного прессования  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  позволяют рассматривать ее как перспективный фторпроводящий твердый электролит со структурой тисонита для низкотемпературных исследований.

#### Благодарности

Авторы благодарят Д.Н. Каримова и А.Г. Иванову за обсуждение работы.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- И.И. Бучинская, Н.А. Архарова, А.Г. Иванова, Д.Н. Каримов. Кристаллография **65**, 147 (2020).
- В.Р. Sobolev, N.I. Tkachenko. J. Less-Common. Met. **85**, 155 (1982).
- В.Р. Sobolev, K.B. Seiranian. J. Solid State Chem. **39**, 337 (1981).
- В.Р. Sobolev, P.P. Fedorov. J. Less-Common. Met. **60**, 33 (1978).
- M. El Omari, J.M. Reau, J. Senegas. Phys. Status Solidi A **121**, 415 (1990).
- Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская. Электрохимия **57**, 465 (2021).
- В.Р. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. Photonic & electronic properties of fluoride materials / Eds A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016) P. 465.
- Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. Кристаллография **60**, 123 (2015).
- Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. Кристаллография **59**, 609 (2014).
- M. El Omari, J. Senegas, J.M. Reau. Solid State Ionics **107**, 281 (1998).
- Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **61**, 468 (2016).
- I.I. Buchinskaya, D.N. Karimov. Crystals **11**, 629 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11060629>
- V. Vasylyev, P. Molina, M. Nakamura, E.G. Villora, K. Shimamura. Opt. Mater. **33**, 1710 (2011).
- T. Takahashi, H. Iwahara, T. Ishikawa. J. Electrochem. Soc. **124**, 280 (1977).
- И.В. Мурын, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. ЖПХ **53**, 1474 (1980).
- Н.И. Сорокин, А.Н. Смирнов, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Электрохимия **45**, 641 (2009).
- Н.И. Сорокин, Н.А. Ивановская, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 286 (2014).
- C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner. ACS Appl. Mater. Interfaced. **6**, 2103 (2014).
- A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C **118**, 7117 (2014).
- P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko. J. Fluorine Chem. **132**, 1012 (2011).
- M. Anji Reddy, M. Fichtner. J. Mater. Chem. **21**, 17059 (2011).
- I. Mahammad, R. Witter, M. Fichtner, M. Anji Reddy. ASC Appl. Energy Mater. **2**, 1553 (2019).
- K. Motohashi, T. Nakamura, Y. Kimura, Y. Uchimoto, K. Amezawa. Solid State Ionics. **338**, 113 (2019).
- L. Liu, L. Yang, D. Shao, K. Luo, C. Zou, Z. Luo, X. Wang. Ceram. Int. **46**, 20521 (2020). [doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161)
- M. Anji Reddy, M. Fichtner. J. Phys. Chem. C **21**, 17059 (2011).
- M. Gombotz, V. Pregarner, I. Hanzu, H. Martin, R. Wilkening. Nanomaterials **9**, 1517 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9111517>
- Б.П. Соболев, И.А. Свиридов, В.И. Фадеева, С.Н. Сульянов, Н.И. Сорокин, З.И. Жмурова, И.И. Ходос, А.С. Авиллов, М.А. Запорожец. Кристаллография **53**, 919 (2008).
- L.N. Patro. J. Solid State Electrochem. **24**, 2219 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
- А.К. Иванов-Шиц, Л.Н. Демьянец. Кристаллография **48**, S170 (2003).
- K.R. Achary, Y. Braskara, L.N. Patro. Mater. Lett. **301**, 130337 (2021).

- [31] Ц. Цзи, И.О. Трефилов. Матер. междунар. молодеж. науч. форума „Ломоносов-2021“ / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс (2021).
- [32] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Н.А. Ивановская, А.С. Орехов. Кристаллография **67**, 318 (2022).
- [33] В.В. Болдырев. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Наука, Новосибирск (1983). 65 с.
- [34] J. Chable, A.G. Martin, A. Bourdin, M. Body, C. Legein, A. Jouauneaux, M.P. Crosnier-Lopez, C. Galven, B. Dieu-donne, M. Leblanc, A. Demourgues, V. Maisonneuve. J. Alloys Comp. **692**, 980 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
- [35] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [36] F. Fujara, D. Kruk, O. Lips, A.F. Privalov, V. Sinitsyn, S. Stork. Solid State Ionics **179**, 2350 (2008).
- [37] M. El Omari, J. Senegas, J.M. Reau. Solid State Ionics **107**, 293 (1998).
- [38] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **18**, 135 (1982).
- [39] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 310 (1996).
- [40] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 402 (2008).
- [41] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. Solid State Ionics **13**, 191 (1984).
- [42] Н.А. Ивановская, Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Тез. докл. VIII междунар. конф. „Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов“ НИТУ МИСиС, М. (2019). С. 103.
- [43] Н. Мельникова, В. Боднар, О. Глумов, И. Мурин. Тез. докл. XII междунар. совещ. „Фундаментальные проблемы ионки твердого тела“. Изд. группа „Граница“, Черногловка (2014). С. 175.

Редактор К.В. Емцев