

Частотные зависимости ионной проводимости монокристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La} - \text{Er}$; $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) при низких температурах

© Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

E-mail: sorokin1@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2007 г.

В окончательной редакции 1 августа 2007 г.)

Исследование частотных ($10^{-1} - 10^7$ Hz) зависимостей ионной проводимости σ монокристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (R — редкоземельные элементы, M — щелочно-земельные элементы и Cd) со структурой тисонита проведено в широком температурном интервале (114–410 K), впервые (для этих фаз) захватывающем область температур ниже комнатных. Полученные зависимости $\sigma(\nu)$ обсуждаются в рамках модели прыжковой релаксации. Определены характеристики релаксационного и миграционного процессов, концентрация и подвижность носителей заряда.

Работа поддержана Австрийским исследовательским фондом им. Л. Майтнер (M00231-CHE) и РФФИ (проект № 07-02-01145).

PACS: 66.10.Ed, 82.47.Rs

1. Введение

Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (R — редкоземельные элементы, M — щелочно-земельные элементы и Cd) кристаллизуются в структурном типе тисонита (LaF_3). В последние годы проведены исследования многих физических свойств этих фаз на монокристаллах, полученных в Институте кристаллографии РАН [1]. Нарушения стехиометрии, задаваемые гетеровалентным изоморфным замещением катионов R^{3+} на M^{2+} , оказывают влияние на структурно-чувствительные характеристики. Наиболее чувствительной к нарушениям стехиометрии является фтор-ионная проводимость σ кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$. Она может достигать величин $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ S/cm при 293 K [2–4], что относит кристаллы тисонитовых нестехиометрических фаз к супер-ионным проводникам по фтору.

Для выяснения микроскопического механизма аномально высокой анионной проводимости необходимы измерения в широких диапазонах частот и температур электрофизических свойств кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$. До сих пор температурные зависимости электропроводности тисонитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ изучались только для температур выше комнатной (293 K) [5–9], а их частотные зависимости практически не изучены.

Целью работы являлось исследование частотных зависимостей ионной проводимости монокристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ в широком температурном интервале, охватывающем температуры ниже комнатных (114–410 K).

2. Эксперимент

Монокристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$; $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$; $0 < y \leq 0.28$) и RF_3 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) выращены направленной

кристаллизацией из расплава по методу Бриджмена в лаборатории фторидных материалов Института кристаллографии РАН. Подробное описание методики роста кристаллов дано в [10]. Для подавления реакции пиро-гидролиза рост кристаллов проводили во фторирующей атмосфере, содержащей гелий и газообразные продукты пиролиза тетрафторэтилена. Кристаллы выращивали со скоростью 3–10 mm/h, их принадлежность к структурному типу тисонита (LaF_3) подтверждена рентгенографически (дифрактометры HZG-4 и Philips 1170, излучение $\text{Cu-K}\alpha$).

Образцы вырезали из прозрачных частей кристаллов, выросших в стационарных условиях. Они представляли собой пластины с рабочими поверхностями 50–70 mm² при толщине ~ 2 mm. Качество образцов оценивали с помощью оптического микроскопа Zeiss KL1500. Химический состав твердых растворов определяли с точностью ± 1 mol.% MF_2 [8]. Содержание примеси кислорода в кристаллах было на уровне 0.01–0.02 wt.%.

На рабочие поверхности образцов, которые предварительно оптически полировали и очищали ультразвуком в ацетоне (Bransonic 221), наносили серебряные, золотые и платиновые электроды. Электрофизические свойства измеряли на переменном токе (импедансметр Solartron 1260, диапазон частот $10^{-1} - 10^7$ Hz, напряжение 30 mV). Измерения выполнены в интервале температур от 114 до 410 K в вакууме $\sim 10^{-3}$ Pa. Подробное описание экспериментальной установки приведено в [11].

В [7,12–15] изучено влияние кристаллографической ориентации кристаллов на ионную проводимость (кондуктометрический метод) и подвижность ионов фтора (метод ЯМР) для анион-дефицитных тисонитов с разной степенью отклонения от стехиометрии. В области температур ниже 400 K обнаружены незначительная

Таблица 1. Значения σ_{dc} , ν_h , n_{mob} , μ_{mob} и d для кристаллов $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$

Кристалл	T , К	σ_{dc} , S/cm	ν_h , Hz	n_{mob} , cm^{-3}	μ_{mob} , $cm^2/s \cdot V$	d , nm
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	254.6	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^6$	$9.1 \cdot 10^{20}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	0.55
	230.4	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^6$		$3.6 \cdot 10^{-8}$	0.53
	210.6	$8.4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^5$		$5.8 \cdot 10^{-9}$	0.40
	191.2	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^4$		$7.6 \cdot 10^{-10}$	0.40
	171.7	$7.7 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^3$		$5.3 \cdot 10^{-11}$	0.44
	152.6	$3.1 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^2$		$2.1 \cdot 10^{-12}$	0.34
$Nd_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	210.3	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^{20}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.40
	192.9	$4.7 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^3$		$3.0 \cdot 10^{-10}$	0.56
$Sm_{0.88}Sr_{0.12}F_{2.88}$	209.6	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^{21}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	0.25
$Gd_{0.82}Sr_{0.18}F_{2.82}$	284.4	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$3.7 \cdot 10^3$	$3.6 \cdot 10^{21}$	$2.4 \cdot 10^{-11}$	0.31
$Tb_{0.83}Sr_{0.17}F_{2.83}$	230.4	$4.9 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^1$	$3.5 \cdot 10^{21}$	$8.7 \cdot 10^{-14}$	0.27
$Dy_{0.8}Sr_{0.2}F_{2.8}$	250.4	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$8.9 \cdot 10^1$	$4.1 \cdot 10^{21}$	$2.7 \cdot 10^{-13}$	0.20
$Ho_{0.75}Sr_{0.25}F_{2.75}$	244.7	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$7.4 \cdot 10^1$	$5.2 \cdot 10^{21}$	$2.2 \cdot 10^{-13}$	0.19

анизотропия проводимости ($\sigma_{||c}/\sigma_{\perp c} = 3-4$ при 320 К) для RF_3 и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ при $y < 0.02$ и полное отсутствие анизотропного эффекта для кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ при $y > 0.08$. Поэтому в дальнейшем эксперименты выполнены на неориентированных кристаллах RF_3 и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ в предположении квазиизотропного поведения σ .

3. Результаты и обсуждение

Исследование частотных зависимостей электропроводности ионных кристаллов дает важную информацию о микроскопических характеристиках процессов электропереноса и релаксации. В качестве примера на рис. 1 показаны зависимости $\sigma(\nu)$ для кристалла $Nd_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$; для других кристаллов они имели аналогичный вид. Можно видеть, что при низких частотах наблюдается область частотно-независимой электропро-

водности σ_{dc} , которая соответствует сквозной проводимости на постоянном токе. С дальнейшим увеличением частоты электропроводность резко возрастает по степенному закону $\sigma(\nu) \sim \nu^n$, где $0 < n < 1$.

Поведение частотных зависимостей проводимости кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ находит объяснение в рамках модели прыжковой релаксации [16]

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

где ν_h — средняя частота прыжков (перескоков) носителей заряда. Согласно этой модели, при $\nu < \nu_h$ ионные носители участвуют в процессе электропроводности, а при $\nu > \nu_h$ — в процессе диэлектрической релаксации. Математическая обработка зависимостей $\sigma(\nu)$ позволяет определить не только анионную проводимость σ_{dc} , но и среднюю частоту перескоков носителей заряда ν_h из условия

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

Значения σ_{dc} и ν_h для некоторых кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ приведены в табл. 1. Температурные зависимости частоты прыжков носителей $\nu_h(T)$ имеют активационный характер и удовлетворяют уравнению аррениусовского типа (рис. 2, а)

$$\nu_h = \nu_0 \exp(-\Delta H_h/kT), \quad (3)$$

где ΔH_h — энтальпии активации частоты перескоков анионных носителей. Ранее [17–23] указанная методика была успешно применена к ионным проводникам $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = La-Lu, Y, Bi$) со структурой флюорита (CaF_2).

Для всех изученных кристаллов в режимах нагрева и охлаждения наблюдалась воспроизводимость значений σ_{dc} в пределах $\pm 5\%$. В качестве примера на рис. 2, б показана температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для кристалла $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$. Параметры, характеризующие зависимость $\sigma_{dc}(T)$, рассчитывали по

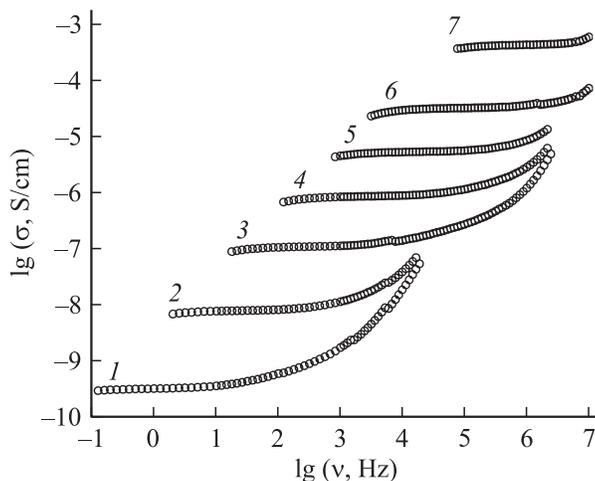


Рис. 1. Частотные зависимости ионной проводимости кристалла $Nd_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ при 152.6 (1), 171.7 (2), 191.2 (3), 210.6 (4), 230.4 (5), 254.6 (6) и 302 К (7).

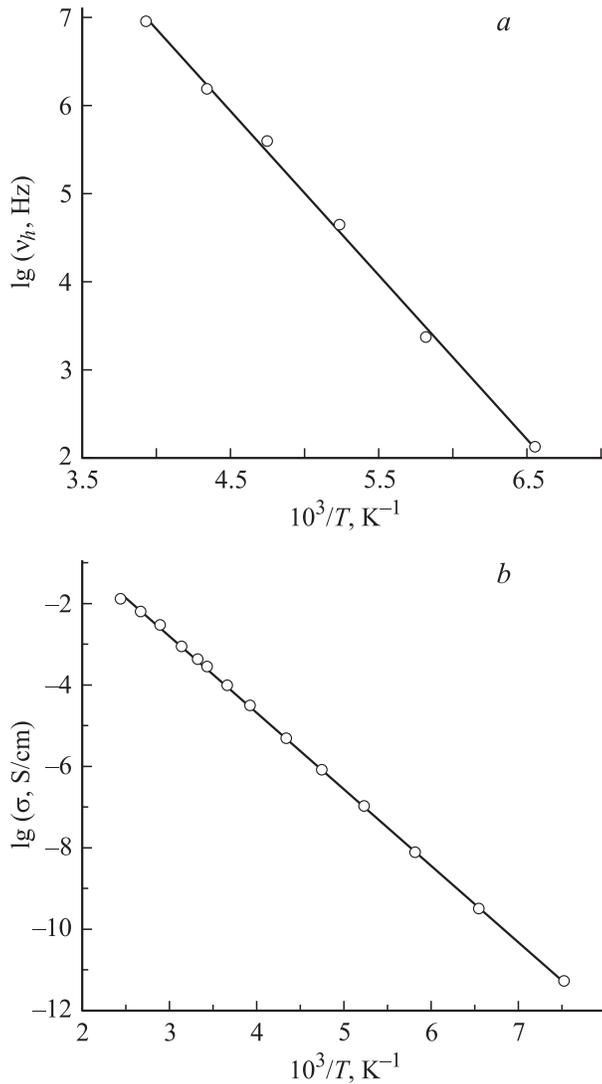


Рис. 2. Температурные зависимости частоты прыжков подвижных анионов (а) и ионной проводимости (б) для кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

формуле Аррениуса-Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_{\sigma}/kT), \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, ΔH_{σ} — энтальпия активации ионной проводимости. Значения множителя A и энтальпии ΔH_{σ} для кристаллов RF_3 и $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ приведены в табл. 2. В пределах экспериментальной точности наблюдается совпадение энтальпий активации проводимости и частоты прыжков: $\Delta H_{\sigma} = \Delta H_h$ (рис. 2). Этот факт позволяет сделать вывод, что процессы ионного транспорта, проявляющиеся при низких частотах, и прыжковой диэлектрической релаксации при высоких частотах взаимосвязаны и определяют-ся одними и теми же носителями заряда.

Среди исследованных кристаллов можно выделить две группы кристаллов с общим катионом Sr^{2+} или Ca^{2+} : первая группа — семейство твердых

растворов $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (26 кристаллов, $\text{R} = \text{La}-\text{Er}$, $0 \leq y \leq 0.28$); вторая группа — семейство твердых растворов $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ (11 кристаллов, $\text{R} = \text{Ce}-\text{Ho}$, $0 \leq y \leq 0.23$). Данные по ионному транспорту кристаллов, относящихся к семейству $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (или $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$), удовлетворяют общей концентрационной зависимости изотермической проводимости от содержания SrF_2 (CaF_2). Этот факт, а также полученные методом ЯМР результаты [24] свидетельствуют о том, что тип катиона R^{3+} в кристаллах $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ (при одинаковом щелочно-земельном катионе M^{2+}) не оказывает значительного влияния на их транспортные свойства. Для тисонитовых твердых растворов $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ концентрационные зависимости $\sigma(y)$ об-

Таблица 2. Значения A и ΔH_{σ} для кристаллов RF_3 и $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$

Кристалл	T , К	$\lg(A \cdot \text{S} \cdot \text{K}/\text{cm})$	ΔH_{σ} , eV
LaF_3	172–409	5.39	0.48
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	133–409	5.61	0.39
CeF_3	172–410	5.09	0.47
$\text{Ce}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$	135–411	5.06	0.34
$\text{Ce}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	152–409	4.59	0.41
$\text{Ce}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	153–410	4.67	0.39
$\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	133–409	5.47	0.38
$\text{Ce}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	152–409	5.06	0.39
$\text{Ce}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{F}_{2.85}$	152–410	6.02	0.45
PrF_3	172–410	5.15	0.47
$\text{Pr}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$	134–348	5.46	0.37
$\text{Pr}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	153–409	5.80	0.41
$\text{Pr}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{F}_{2.93}$	155–409	6.08	0.44
$\text{Pr}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{2.90}$	230–409	6.00	0.45
$\text{Pr}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{F}_{2.88}$	171–408	6.37	0.50
$\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{F}_{2.85}$	191–409	6.51	0.55
NdF_3	192–409	5.09	0.49
$\text{Nd}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$	133–409	5.29	0.37
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	153–410	5.66	0.43
$\text{Nd}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	143–372	5.71	0.41
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	171–409	5.24	0.44
$\text{Nd}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{F}_{2.93}$	153–410	6.00	0.44
$\text{Nd}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{2.90}$	172–410	6.22	0.49
$\text{Nd}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{F}_{2.88}$	173–410	6.35	0.52
$\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{F}_{2.85}$	192–409	6.58	0.57
$\text{Sm}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{F}_{2.94}$	152–410	5.85	0.45
$\text{Sm}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{F}_{2.88}$	173–411	5.96	0.53
$\text{Gd}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{F}_{2.84}$	211–409	6.61	0.63
$\text{Cd}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{F}_{2.82}$	284–410	6.87	0.69
$\text{Tb}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{F}_{2.80}$	211–410	6.17	0.65
$\text{Tb}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{F}_{2.83}$	210–409	5.96	0.63
$\text{Dy}_{0.78}\text{Ca}_{0.22}\text{F}_{2.78}$	230–410	5.92	0.68
$\text{Dy}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{F}_{2.80}$	231–409	5.91	0.66
$\text{Ho}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{F}_{2.77}$	230–409	5.74	0.69
$\text{Ho}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{F}_{2.75}$	220–403	5.79	0.64
$\text{Er}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{F}_{2.72}$	231–409	5.59	0.64

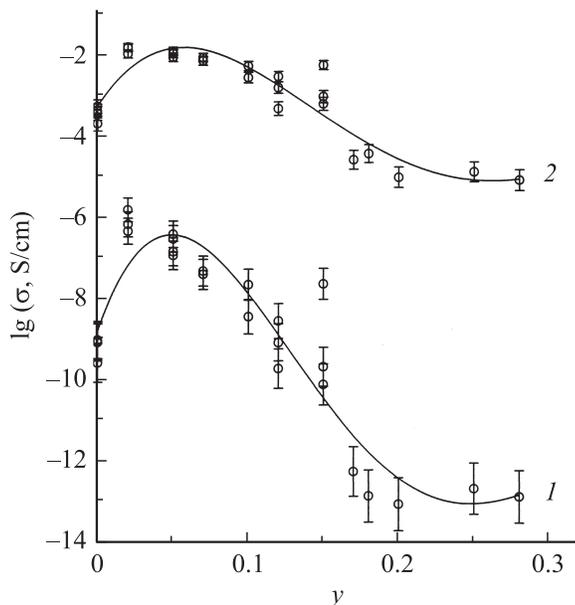


Рис. 3. Концентрационные зависимости анионной проводимости твердых растворов $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.28$) при 200 (1) и 400 К (2).

наруживают максимум при содержании 3–5 mol.% SrF_2 или CaF_2 (рис. 3). С увеличением температуры от 200 до 400 К максимум проводимости сглаживается.

Ионный транспорт в кристаллах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ определяется характеристиками подвижных анионных вакансий [2–9]

$$\sigma_{dc} = qn_{mob}\mu_{mob}, \quad (5)$$

где q , n_{mob} и μ_{mob} — заряд, концентрация и подвижность вакансий V_F^+ . Связь между подвижностью μ_{mob} носителей заряда и частотой их прыжков ν_h задается соотношением Нернста–Эйнштейна

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

где d — расстояние прыжков подвижных анионов. Энтальпия активации ΔH_h определяет температурную зависимость подвижности анионных вакансий

$$\mu_{mob} = (\mu_0/T) \exp(-\Delta H_h/kT). \quad (7)$$

При $\Delta H_\sigma = \Delta H_h$ из (3)–(6) следует, что концентрация носителей заряда в ионных проводниках $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ не зависит от температуры и определяется механизмом образования „примесных“ вакансий:



В процессе ионного транспорта в кристаллах со структурой тисонита принимают участие вакансии фтора V_F^+ разных кристаллографических позиций пр.гр. $R\bar{3}c1$ [16,24–30]. В структуре тисонита атомы фтора рас-

пределены по трем различным позициям с соотношением $F_1:F_2:F_3 = 12:4:2$. Координационное число атомов F_1 по катионам равно четырем. Кристаллохимические различия атомов F_2 и F_3 невелики (координация по катионам равна 3), поэтому при интерпретации физических свойств их часто объединяют в общую комбинированную группу $F_{2,3}$. Тогда соотношение $F_1:F_{2,3} = 2:1$. Теоретические расчеты [31–36] показывают, что в тисонитовых структурах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ наиболее вероятными являются перескоки атомов фтора в пределах одного слоя атомов F_1 и между слоями атомов F_1 через вакантные позиции атомов F_2 . Принято считать [7,37], что ниже 420 К электропроводность преимущественно связана с миграцией вакансий фтора по структурным позициям F_1 . Полученные при $T < 410$ К значения ΔH_h

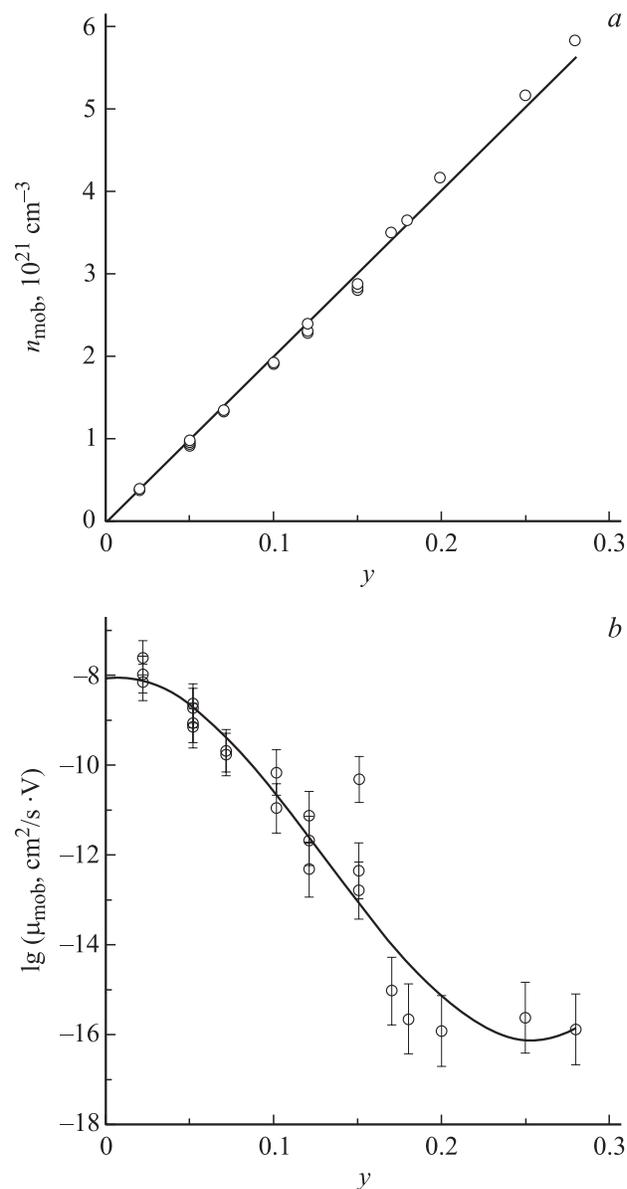


Рис. 4. Зависимости концентрации n_{mob} (a) и подвижности μ_{mob} (b) носителей заряда от содержания SrF_2 для твердых растворов $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0.02 \leq y \leq 0.28$) при 200 К.

и ΔH_σ соответствуют энтальпии миграции вакансий фтора в структуре тисонита по позициям F₁.

Нахождение вкладов в величину электропроводности подвижности μ_{mob} и концентрации n_{mob} ионных носителей представляет трудную задачу в ионике твердого тела. Предположив, что все „примесные“ анионные вакансии принимают участие в ионном транспорте, с учетом структурных данных (пр.гр. $P\bar{3}c1$, $z = 6$; параметры элементарной ячейки a и c для тисонитовых кристаллов взяты из [38]) нами рассчитана концентрация n_{mob} носителей

$$n_{\text{mob}} = 2zy/(\sqrt{3}a^2c). \quad (9)$$

Далее из (5) и (9) вычислена их подвижность μ_{mob} . Рассчитанные значения n_{mob} и μ_{mob} для некоторых кристаллов приведены в табл. 1 и на рис. 4. Наличие максимума проводимости при $y = 0.03-0.05$ для кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (рис. 3) объясняется тем, что с ростом содержания в твердых растворах катионов M^{2+} наряду с увеличением концентрации носителей заряда n_{mob} происходит уменьшение их подвижности μ_{mob} вследствие ион-ионных взаимодействий.

Взяв экспериментально найденные частоты перескоков, можно рассчитать из (6) длины прыжков d подвижных анионов (табл. 1). Значения длины прыжков $d = 0.2-0.5$ nm, что согласуется со средним расстоянием между ближайшими позициями ионов F₁ в кристалле LaF₃ ($d = 0.27$ nm).

Проведенные при низких температурах электрофизические исследования тисонитовых кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ позволили определить особенности микроскопического механизма аномально высокой анионной проводимости (характеристики релаксационного и миграционного процессов, концентрацию и подвижность носителей заряда). Обнаружено, что процессы ионного транспорта при низких частотах и прыжковой диэлектрической релаксации при высоких частотах взаимосвязаны и определяются одними и теми же носителями заряда. Полученные при $T < 410$ K значения энтальпий диэлектрической релаксации ΔH_h и ионной проводимости ΔH_σ соответствуют энтальпии миграции вакансий фтора в структуре тисонита по позициям F₁. Концентрация носителей заряда в ионных проводниках $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ не зависит от температуры и определяется механизмом образования „примесных“ вакансий. Рассчитанные значения концентрации и подвижности ионных носителей составляют $n_{\text{mob}} = 9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_{\text{mob}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ (255 K) для кристалла La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95} и $n_{\text{mob}} = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_{\text{mob}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ (245 K) для кристалла Ho_{0.75}Sr_{0.25}F_{2.75}.

Работа посвящена памяти профессора М. Брайтера (Технический университет, Вена, Австрия).

Авторы признательны Е.А. Кривандиной, З.И. Жмуровой, И.И. Бучинской (Институт кристаллографии РАН, Москва) за предоставленные кристаллы.

Список литературы

- [1] B.P. Sobolev. The rare earth trifluorides. Pt II. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals. Institute of crystallography and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (2001). 460 p.
- [2] L.E. Nagel, M. O'Keefe. Fast ion transport in solids, solid state batteries and devices / Ed. W. van Gool. North-Holland Publ., Amsterdam (1973). P. 165.
- [3] И.В. Мурин. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук **1**, 53 (1984).
- [4] J.M. Reau, J. Grannec. Inorganic solid fluorides: chemistry and physics / Ed. P. Hagenmuller. Academic Press, London (1985). P. 423.
- [5] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Ishikawa. J. Electrochem. Soc. **124**, 280 (1977).
- [6] И.В. Мурин, О.В. Глумов, И.Г. Подколзина, М.Н. Петрова, Б.П. Соболев. ЖПХ **55**, 300 (1982).
- [7] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. Solid State Ionics **13**, 191 (1984).
- [8] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 310 (1996).
- [9] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, В.И. Фистуль, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. ФТТ **41**, 638 (1999).
- [10] Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, О.И. Лямина, А.А. Быстрова, Л.П. Отрошенко, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 958 (1996).
- [11] J.R. Dugas, M.W. Breiter. Electrochim. Acta **41**, 993 (1996).
- [12] A.V. Chadwick, D.S. Hope, G. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. Fast ion transport in solids / Eds P. Vashishta, N. Mundy, G.K. Elsevier. North-Holland, Amsterdam (1979). P. 683.
- [13] A. Roos, A.F. Aalders, J. Schoonman, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn. Solid State Ionics **9-10**, 571 (1983).
- [14] C. Hoff, H.D. Wiemhofer, O.V. Glumov, I.V. Murin. Solid State Ionics **101-103**, 445 (1997).
- [15] V.V. Sinitsyn, O. Lips, A.F. Privalov, F. Fujara, I.V. Murin. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1201 (2003).
- [16] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. J. Mater. Sci. **19**, 3236 (1984).
- [17] Э.Ф. Хайретдинов, А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, П.П. Федоров. ФТТ **28**, 2546 (1986).
- [18] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, А.И. Баранов. ФТТ **29**, 3184 (1987).
- [19] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov. Solid State Ionics **36**, 29 (1989).
- [20] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin. Solid State Ionics **36**, 7 (1989).
- [21] N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, J.M. Reau, P. Hagenmuller. Solid State Commun. **79**, 635 (1991).
- [22] Н.И. Сорокин, А.К. Иванов-Шиц, Л.Л. Вистинь, Б.П. Соболев. Кристаллография **37**, 421 (1992).
- [23] Н.И. Сорокин, Г.А. Щавлинская, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. Электрохимия **34**, 1031 (1998).
- [24] М.Г. Изосимова, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, Ю.В. Амелин, И.В. Мурин, А.Н. Мурин. Неорган. материалы **23**, 2056 (1987).
- [25] K. Lee, L. Sher. Phys. Rev. Lett. **14**, 1027 (1965).
- [26] M. Goldman, L. Shen. Phys. Rev. **144**, 321 (1966).
- [27] А.Г. Лундин, С.П. Габуда, А.И. Лифшиц. ФТТ **9**, 357 (1967).

- [28] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **18**, 135 (1982).
- [29] М.Г. Изосимова, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Е.А. Кривандина, Б.П. Соболев. ФТТ **28**, 2644 (1986).
- [30] А.Н. Мацулев, В.М. Бузник, А.И. Лившиц, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **30**, 3554 (1988).
- [31] Л.П. Отрошенко, В.Б. Александров, Б.А. Максимов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **33**, 658 (1985).
- [32] С.Ф. Радаев, Е.А. Кривандина, Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **36**, 369 (1991).
- [33] A. Roos, M. Buijs, K.E.D. Wapenaar, J. Schoonman. J. Phys. Chem. Solids **46**, 655 (1985).
- [34] A. Rhandour, J.M. Reau, S.F. Matar, S.B. Tian, P. Hagenmuller. Mat. Res. Bull. **20**, 1309 (1985).
- [35] А.Ф. Привалов, И.В. Мурин. ФТТ **41**, 1616 (1999).
- [36] I. Brach, H. Schulz. Solid State Ionics **15**, 135(1985).
- [37] И.В. Мурин, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. ЖПХ **53**, 1474 (1980).
- [38] Б.П. Соболев, В.Б. Александров, П.П. Федоров, К.Б. Сейранян, Н.Л. Ткаченко. Кристаллография **21**, 96 (1976).