

Подвижность носителей заряда в монокристалле и нанокерамике суперионного проводника $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ ($x = 0.2$)

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2019 г.

В окончательной редакции 14 марта 2019 г.

Принята к публикации 10 июня 2019 г.

Предложена кристаллофизическая модель ионного переноса в суперионном проводнике $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ со структурой флюорита (CaF_2). Проанализирована концентрационная зависимость ионной проводимости для моно-, поли- и нанокристаллов $Pb_{1-x}Sn_xF_2$. Максимальной проводимостью обладает монокристаллическая форма суперионного проводника. На основании структурных и электрофизических данных рассчитаны подвижность и концентрация анионных носителей заряда в монокристалле и нанокерамике $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ ($x = 0.2$). Подвижность носителей $\mu_{mob} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (при 293 К) в монокристалле выше в 7 раз, чем в нанокерамике. Концентрация носителей составляет $n_{mob} = 1.7 \cdot 10^{21}$ и $3.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (4.5 и 9.5% от общего числа анионов) для монокристалла и нанокерамики соответственно. Сравнение изоструктурных монокристаллов $Pb_{0.8}Sn_{0.2}F_2$, $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ показывает, что анионные носители обладают максимальной подвижностью в твердом растворе на основе β - PbF_2 и SnF_2 .

Ключевые слова: суперионная проводимость, фториды, структура флюорита, монокристаллы, нанокерамика.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48406.419

1. Введение

Олово Sn и свинец Pb принадлежат к главной подгруппе 4 группы Периодической системы элементов и имеют электронную конфигурацию $[Kr]5s^25p^2$ и $[Xe]6s^26p^2$ соответственно. В дифторидах олова и свинца катионы имеют нетипичную для этих элементов валентность $2+$. Особенностью электронной структуры катионов Sn^{2+} и Pb^{2+} является наличие неподеленной пары электронов, что приводит к их высокой поляризуемости ($\alpha_{el} = 3-5 \text{ \AA}^3$ [1]). Химическая связь в соединениях SnF_2 и PbF_2 является преимущественно ионной.

Высокотемпературная кубическая модификация β - PbF_2 (тип флюорита — CaF_2) является основным компонентом для синтеза большого числа супериоников $Pb_{1-x}R_xF_{2+(m-2)x}$, образующихся в бинарных системах $PbF_2 - RF_m$ ($m \leq 5$) [2-4]. К их числу относятся кристаллы $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ (x — мольная доля SnF_2), обладающие аномально высокой униполярной анионной (по ионам фтора) проводимостью.

Введение SnF_2 в матрицу β - PbF_2 приводит к образованию в системе $PbF_2 - SnF_2$ [5] флюоритовой фазы (изовалентного твердого раствора) $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ с постоянным числом атомов в элементарной ячейке и предельной концентрацией 33 mol.% SnF_2 ($x = 0.33$) при эвтектической температуре 565°C . Исследования ионного транспорта в суперионном проводнике $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ выполнены на поликристаллических образцах [6,7], монокристаллах [8,9] и нанокерамике [10-13]. Также в работах [9,12] были определены частоты перескоков

ионных носителей заряда в монокристаллах ($x = 0.1$ и 0.2) и нанокерамике ($x = 0.2-0.5$).

Ранее [14,15] нами предложена кристаллофизическая модель ионного переноса, рассчитаны подвижность и концентрация носителей заряда в супериониках $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ и $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$, изоструктурных кристаллам $Pb_{1-x}Sn_xF_2$.

Целью работы является рассмотрение кристаллофизической модели ионного переноса в суперионном проводнике $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ (тип CaF_2), расчет подвижности μ_{mob} носителей заряда в монокристалле и нанокерамике $Pb_{0.8}Sn_{0.2}F_2$, сравнение значений μ_{mob} для изоструктурных супериоников $Pb_{0.8}Sn_{0.2}F_2$, $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и $Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}$ (монокристаллы).

2. Краткая история исследований по синтезу и ионной проводимости твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ со структурой флюорита

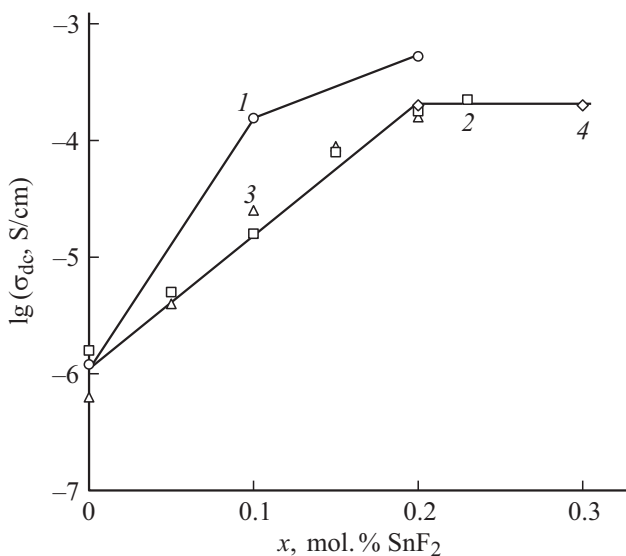
Кристаллы твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ являются ярким примером влияния на ион-проводящие характеристики фторидов изовалентного изоморфизма, который переводит их анионную подрешетку в суперионное состояние. Твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ могут быть получены различными методами, однако их синтез связан с преодолением значительных экспериментальных трудностей. К ним относятся: высокая упругость паров и гигроскопичность дифторидов олова и свинца, переменная

валентность катионов, большая разница в температурах плавления PbF_2 (825°C) и SnF_2 ($\sim 215^\circ\text{C}$).

В работах [6,7] поликристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) были получены сплавлением смесей дифторидов Pb и Sn в закрытых Au -ампулах при $250\text{--}300^\circ\text{C}$ в течение $2\text{--}15$ h. Обнаружено, что параметры решетки твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ уменьшаются с ростом содержания SnF_2 : от 5.94 \AA ($x = 0$) до нижнего в эксперименте значения 5.922 \AA ($x = 0.23$) по данным [6] и до 5.91 \AA ($x = 0.25$) по данным [7].

В работе [9] методом сплавления в закрытых Pt -ампулах в атмосфере N_2 удалось синтезировать небольшие монокристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.1$ и 0.2) размером $\sim 1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$. Для этого сначала смеси дифторидов Pb и Sn отжигали при 880°C в течение 3 h, затем охлаждали до 385°C и вновь отжигали в течение 72 h. Оказалось, что параметры решетки для монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ увеличиваются с ростом содержания SnF_2 : 5.934 \AA ($x = 0$), 5.946 \AA ($x = 0.1$) и 5.957 \AA ($x = 0.2$), что находится в противоречии с данными [6,7].

В работах [10,11] нанокристаллические ($25\text{--}29 \text{ nm}$) порошки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ получены механохимическим синтезом со скоростью помола $200\text{--}800 \text{ rpm}$ в течение 8 h в атмосфере N_2 . Синтезированные неравновесные флюоритовые порошки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ содержали $20\text{--}50 \text{ mol.}\%$ SnF_2 , что превышает верхнюю границу ($33 \text{ mol.}\%$ SnF_2) равновесной области гомогенности из фазовой диаграммы системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ [5]. Параметры решетки нанокристаллических $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.2\text{--}0.5$) практически не менялись: $a = 5.936 \pm 0.003 \text{ \AA}$ [11]. Для проведения электрофизических исследований из нанокристаллических порошков прессовались керамические



Концентрационная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(x)$ при 293 K для суперионика $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$: 1 — монокристаллы [9], 2 — поликристаллы [6], 3 — поликристаллы [7], 4 — нанокерамика [12].

Таблица 1. Статическая проводимость σ_{dc} при 293 K , энтальпия активации ионного транспорта ΔH_σ и энтальпия активации прыжков носителей ΔH_h в разных технологических формах суперионика $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{F}_2$

Форма	$\sigma_{dc}, \text{ S/cm}$	$\Delta H_\sigma, \text{ eV}$	$\Delta H_h, \text{ eV}$	Литература
Поликристалл	$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.35^a	—	[6]
	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.34^a	—	[7]
Монокристалл	$6.8 \cdot 10^{-4}$	0.332^b	0.327	[9]
Нанокерамика	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	[10]
	$2 \cdot 10^{-4}$	0.33^a	0.36	[11]
	$2 \cdot 10^{-4}^e$	0.32^a	—	[12]

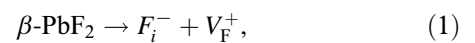
Примечание. ^a из уравнения Аррениуса $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-\Delta H_\sigma/kT)$, ^b из уравнения Аррениуса–Френкеля $\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_\sigma/kT)$, экстраполяция.

таблетки. Их отжиг при 300°C в атмосфере N_2 в течение 6 h приводил к росту размера кристаллических зерен [10].

На рисунке показана построенная по экспериментальным данным [6,7,9,12] концентрационная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(x)$ при 293 K для поли-нано- и монокристаллов из равновесной области гомогенности твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$. Максимальной величиной проводимости обладает монокристаллическая форма суперионного проводника. С увеличением концентрации SnF_2 до $20 \text{ mol.}\%$ ($x = 0.2$) наблюдается рост проводимости σ_{dc} . При более высокой концентрации SnF_2 ($x > 0.2$) кривая $\sigma_{dc}(x)$ выходит на насыщение. В табл. 1 для сравнения приведены характеристики ионной проводимости твердого раствора $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{F}_2$, синтезированного в разных технологических формах. При комнатной температуре (293 K) ионная проводимость $\sigma_{dc} = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ монокристалла $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{F}_2$ превышает в $\sim 10^5$ раз собственную ионную электропроводность флюоритовой матрицы $\beta\text{-PbF}_2$ ($1.0 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ [16], $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ [17]).

3. Кристаллофизическая модель фтор-ионного транспорта в суперионном проводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$

В кристаллах простых фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ и $M\text{F}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) со структурой флюорита точечные дефекты образуются в анионной подрешетке по механизму Френкеля (антифренкелевские дефекты) [18]:



где F_i^- — межузельный ион фтора и V_F^+ — вакансия фтора. При охлаждении кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ „термические“ антифренкелевские дефекты аннигилируют. При охлаждении твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ концентрация „кристаллохимических“ дефектов в них сохраняется, в

отличие от антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице β -PbF₂. Ионные радиусы катионов Pb²⁺ (1.43 Å) и Sn²⁺ (1.41 Å) близки (система „кристаллических радиусов“ Шеннона для координационного числа 8 [19]). Поэтому различие электронных конфигураций катионов Pb²⁺ и Sn²⁺ (а не размерный фактор) является, по-видимому, основной причиной сильного структурного разупорядочения анионной подрешетки, приводящего к образованию „кристаллохимических“ дефектов и к появлению высокой фтор-ионной проводимости у кристаллов Pb_{1-x}Sn_xF₂.

Ионная проводимость кристаллов определяется произведением концентрации n_{mob} и подвижности μ_{mob} носителей заряда

$$\sigma_{\text{dc}} = qn_{\text{mob}}\mu_{\text{mob}} = (qn_0\mu_0/T) \exp[-\Delta H_{\sigma}/kT], \quad (2)$$

где q — заряд, n_0 и μ_0 — предэкспоненциальные множители концентрации и подвижности соответственно. В случае кристаллов со структурой флюорита энтальпия активации ионной проводимости равна

$$\Delta H_{\sigma} = \Delta H_f/2 + \Delta H_h, \quad (3)$$

где ΔH_f — энтальпия образования анионных носителей и ΔH_h — энтальпия активации прыжков v_h анионных носителей.

Для кристаллов Pb_{1-x}Sn_xF₂ в пределах экспериментальной точности наблюдается [9,12]:

$$\Delta H_{\sigma} \approx \Delta H_h. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что концентрация „кристаллохимических“ носителей заряда является температурно-независимой величиной ($\Delta H_f = 0$) и определяется структурным механизмом замещения катионов Pb²⁺ на Sn²⁺. Замена Pb²⁺ на Sn²⁺ приводит к смещению ионов фтора из решеточных позиций в межузельные, переводя „жесткую“ анионную подрешетку кристаллов Pb_{1-x}Sn_xF₂ в структурно-разупорядоченное состояние. При охлаждении разупорядоченное состояние анионной подсистемы сохраняется, что приводит к высоким значениям ионной проводимости при комнатной температуре.

Согласно структурным исследованиям [9,20] во флюоритовых кристаллах Pb_{1-x}M_xF₂ ($M = \text{Sn}, \text{Cd}$) наблюдается недозаселенность основных позиций фтора 8с пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Дефицит ионов фтора в основных позициях 8с компенсируется появлением подвижных ионов фтора в межузельных позициях (носители заряда F_i^-) вблизи позиции 4b. Наличие ионов F_i^- в межузельных позициях флюоритовой структуры Pb_{1-x}Sn_xF₂ подтверждено рентгеноструктурным анализом [9].

В кристаллах Pb_{1-x}Sn_xF₂ (тип CaF₂) в условиях тепловой активации в прыжковом механизме проводимости участвуют носители заряда (ионы фтора), расположенные в кристаллографических межузельных позициях анионной подрешетки. Величина энтальпии активации ионной проводимости $\Delta H_{\sigma} = 0.33 \text{ eV}$ для кристалла

Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂ близка к $\Delta H_{\sigma} = 0.39-0.40 \text{ eV}$ для кристаллов Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ [14,21,22] и Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} [2,15,23], в которых реализуется межузельный механизм ионного транспорта. Теоретические расчеты методом молекулярной динамики [24] показывают, что в анионизбыточных (содержащих межузельные анионы) кристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ наиболее вероятными являются прыжки подвижных ионов фтора по неколлинеарному межузельному механизму. При этом межузельный анион F_i^- , находящийся в кристаллографической позиции 4b пр. гр. $Fm\bar{3}m$, вытесняет ближайший анион, расположенный в основной позиции 8с, в соседнее незанятое межузельное положение (в элементарном акте ионного переноса участвуют два иона фтора).

4. Подвижность носителей заряда в монокристалле и нанокерамике Pb_{1-x}Sn_xF₂ ($x = 0.2$)

В работах [9,12] были получены данные по частотам прыжков v_h носителей заряда в монокристалле и нанокерамике Pb_{1-x}Sn_xF₂ ($x = 0.2$) из зависимости динамической проводимости [25]:

$$\sigma(v) = \sigma_{\text{dc}}[1 + (v/v_h)^n]. \quad (5)$$

При $v < v_h$ — ионные носители участвуют в электропроводности, а при $v > v_h$ — в диэлектрической релаксации. Подвижность μ_{mob} носителей заряда задается соотношением Нернста–Эйнштейна и, в основном, определяется их частотой прыжков v_h и длиной прыжка d :

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

где q — заряд, T — температура. Для межузельного механизма проводимости с неколлинеарными прыжками ионов фтора расстояние прыжка во флюоритовом кристалле (в первом приближении в качестве межузельной позиции взята позиция 4b) равно

$$d = (a/2)\sqrt{3}, \quad (7)$$

где a — параметр элементарной ячейки. С учетом кристаллохимических данных это позволяет рассчитать из (2), (6) и (7) подвижность μ_{mob} и концентрацию n_{mob} носителей заряда. В рамках такого подхода нами ранее проведены исследования [14, 15] микроскопии ионного переноса в супериониках Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}, изоструктурных (тип флюорита) кристаллам Pb_{1-x}Sn_xF₂.

Значения μ_{mob} (при 293 К) и n_{mob} для монокристаллического и нанокерамического твердого раствора Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂ приведены в табл. 2. Можно видеть, что подвижность носителей в монокристаллической форме суперионика ($\mu_{\text{mob}} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sV}$) по сравнению с нанокерамической выше в 7 раз.

Таблица 2. Статическая проводимость σ_{dc} , частота прыжков ν_h , подвижность μ_{mob} при 293 К и концентрация n_{mob} носителей заряда в супериониках на основе β -PbF₂

Кристалл	a , Å	σ_{dc} , S/cm	ν_h , Hz	μ_{mob} , cm ² /sV	n_{mob} , cm ³
Pb _{0.8} Sn _{0.2} F ₂ ^a	5.957 [5]	$6.8 \cdot 10^{-4}$ [5]	$1.4 \cdot 10^8$ [5]	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{21}$
Pb _{0.8} Sn _{0.2} F ₂ ^b	5.935 [7]	$2 \cdot 10^{-4}$ [7,8]	$2.0 \cdot 10^{-7}$ [8]	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{21}$
Pb _{0.67} Cd _{0.33} F ₂ ^a [10]	5.7575	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^7$	$5.1 \cdot 10^{21}$
Pb _{0.9} Sc _{0.1} F _{2.1} ^a [11]	5.87	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^7$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{21}$

Примечание. ^a монокристалл, ^b нанокерамика.

Значение μ_{mob} в монокристалле Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂ выше подвижности межузельных ионов фтора F_i^- ($\mu_i = 8.9 \cdot 10^{-9}$ cm²/sV [16]), но ниже подвижности вакансий фтора V_F^+ ($\mu_v = 2.0 \cdot 10^{-5}$ cm²/sV [16]) в монокристалле флюоритовой матрицы β -PbF₂.

Сравнение ион-проводящих свойств монокристаллов изоструктурных твердых растворов Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂, Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} показывает, что анионные носители обладают максимальной подвижностью в твердом растворе на основе β -PbF₂ и SnF₂ (табл. 2). Значение μ_{mob} для суперионика Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂ выше подвижности носителей в кристаллах Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} в 12.5 и 5.5 раз соответственно.

Величина концентрации носителей n_{mob} для монокристалла Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂ превышает в $4 \cdot 10^5$ раз концентрацию анти-френкелевских дефектов во флюоритовой матрице β -PbF₂ ($n_{mob} = 4.3 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ [17]), что является прямым доказательством сильного структурного разупорядочения в анионной подсистеме кристаллов Pb_{1-x}Sn_xF₂.

5. Заключение

Суперионная проводимость твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xF₂ обусловлена появлением высокой подвижности у ионов F⁻ вследствие структурного разупорядочения анионной подрешетки при изоморфных замещениях катионов Pb²⁺ на Sn²⁺. Предложена кристаллофизическая модель фтор-ионного переноса в суперионном проводнике Pb_{1-x}Sn_xF₂. Ионная проводимость Pb_{1-x}Sn_xF₂ обусловлена непрямыми прыжковыми перемещениями подвижных межузельных ионов F_i^- по флюоритовой решетке. Рассчитаны параметры носителей заряда в монокристаллической ($\mu_{mob} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ cm²/sV, $n_{mob} = 1.7 \cdot 10^{21}$ cm⁻³) и нанокерамической ($\mu_{mob} = 3.5 \cdot 10^{-7}$ cm²/sV, $n_{mob} = 3.6 \cdot 10^{21}$ cm⁻³) формах суперионика Pb_{1-x}Sn_xF₂ с $x = 0.2$. Подвижность носителей заряда в монокристалле Pb_{0.8}Sn_{0.2}F₂ выше в 12.5 и 5.5 раз, чем в изоструктурных супериониках Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1}.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.K. Jorgensen. Topics Current Chem. **56**, 1 (1975).
- [2] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **33**, 5 (1997).
- [3] L.N. Patro, K. Hariharan. Solid State Ionics **239**, 41 (2013).
- [4] M.A. Reddy, M. Fichtner. Fluoride-Ion Conductors/ Eds W.C. West, J. Nanda. World Scientific Publ., Singapore (2016). P. 277.
- [5] П.П. Федоров, В.К. Гончарук, И.Г. Масленникова, И.А. Телин, Т.Ю. Глазунова. Журн. неорган. химии **61**, 252 (2016).
- [6] C. Lucat, A. Rhandour, L. Cot, J.M. Reau. Solid State Commun. **32**, 167 (1979).
- [7] S. Vilminot, G. Perez, W. Granier, L. Cot. Solid State Ionics **2**, 91 (1981).
- [8] Y. Ito, T. Mukoyama, K. Ashio, K. Yamamoto, Y. Suga, S. Yoshikado, C. Julien, T. Tanaka. Solid State Ionics **106**, 291 (1998).
- [9] S. Yoshikado, Y. Ito, Y.M. Reau. Solid State Ionics **154–155**, 503 (2002).
- [10] M. Uno, M. Onitsuka, Y.Ito, S. Yoshikado. Solid State Ionics **176**, 2493 (2005).
- [11] M.M. Ahmad, Y. Yamane, K. Yamada, S. Tanaka. J. Phys. D **40**, 6020 (2007).
- [12] M.M. Ahmad, K. Yamada. J. Chem. Phys. **127**, 124507 (2007).
- [13] M.M. Ahmad. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **25**, 4398 (2014).
- [14] Н.И. Сорокин. ФТТ **57**, 1325 (2015).
- [15] Н.И. Сорокин. ФТТ **60**, 710 (2018).
- [16] R.W. Bonne, J. Schoonman. J. Electrochem. Soc. **124**, 28 (1977).

- [17] И.В. Мурин, А.В. Глумов, О.В. Глумов. *Электрохимия* **15**, 1119 (1979).
- [18] A.V. Lidiard. *Crystals with the fluorite structure/* Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974). P. 101.
- [19] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [20] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M. Ozvoldova, I.I. Buchinskaya, E.A. Zhurova. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5**, 627 (2003).
- [21] И.В. Мурин, С.В.Чернов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **8**, 168 (1982).
- [22] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. *Журн. неорган. химии* **37**, 2653 (1992).
- [23] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайттер. *ФТТ* **44**, 1506 (2002).
- [24] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, И.В. Пиотровская, Е.Н. Бродская. *Неорган. материалы* **38**, 358 (2002).
- [25] D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. *J. Mater. Sci.* **19**, 3236 (1984).

Редактор Д.В. Жуманов