

08,09

## Дефектная структура допированного литием оксида никеля

© С.Н. Шкерин<sup>1</sup>, А.Ю. Николаев<sup>1</sup>, О.И. Гырдасова<sup>2</sup>, Т.А. Кузнецова<sup>1</sup>, А.Р. Муллабаев<sup>1</sup>,  
Р.К. Абдурахимова<sup>1</sup>, А.В. Косов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: shkerin@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июня 2023 г.

В окончательной редакции 15 июня 2023 г.

Принята к публикации 5 августа 2023 г.

Термолизом на воздухе при 700°C формиатных прекурсорных комплексов  $Ni_{1-x}Li_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  получены соответствующие твердые растворы  $Ni_{1-x}Li_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Показано наличие двух, отличающихся свойствами, областей твердых растворов с ГЦК-структурой ( $Fm\bar{3}m$ ), разделенных составом с 4 at.% лития. Изучение а) реального состава синтезированных образцов; б) фазового состава и параметров решетки, включая объем элементарной ячейки, и в) пикнометрической плотности, позволило определить массу формульной единицы и ее зависимость от концентрации лития. Исследования методом рамановской спектроскопии при использовании двух разных источников (633 и 532 nm) в области температур от комнатной до 700°C позволили выделить стоксовские линии из совокупности всех рефлексов, большая часть которых обусловлена фотолюминесценцией. Совокупность рентгеновских данных и результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяют описать структуру материала, как дефектный флюорит. Для твердых растворов с концентрацией лития более 4% эта структура является стабильной. Твердые растворы с малой концентрацией лития в ходе высокотемпературной обработки приобретают структуру каменной соли с ромбоздрическими искажениями.

**Ключевые слова:** Ni(Li)O, пикнометрическая плотность, комбинационное (рамановское) рассеяние света, фазовый переход.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56329.113

### 1. Введение

Хотя первые исследования оксида никеля, допированного оксидом лития Ni(Li)O относятся к 1954 г. [1], надежных данных о дефектной структуре этих материалов найти в открытой литературе не удастся. В [2] указывают наличие катионов никеля с разным зарядовым состоянием, что основано на проявлении магнитных свойств данных оксидов. С этих же позиций, т.е. сосуществования катионов  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{3+}$ , рассматривается увеличение электропроводности материала при повышении концентрации лития [3]. Отмечается невозможность свойства [4], что принято обсуждать с позиции влияния активности кислорода на соотношение долей катионов никеля с разным зарядовым состоянием [5,6] и неконтролируемой потерей лития при повышенных температурах в ходе синтеза [7]. Основная активность исследователей последние десятилетия была направлена на материалы с очень высокой концентрацией лития, которые соответствуют  $LiNiO_2$ , находящем применение как электродные материалы литиевых источников тока. Лишь в последние несколько лет снова возник интерес к Ni(Li)O в свете применения новых низкотемпературных методов синтеза [8]. Настоящее сообщение посвящено свойствам твердых растворов Ni(Li)O, полученных методом „мягкого синтеза“. Сопоставление результатов по

химическому составу, объему элементарной решетки и пикнометрической плотности позволило впервые получить достоверные данные о массе формульной единицы, т.е. о дефектности данных твердых растворов. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света, выполненная с применением источников с разной длиной волны, позволила выделить стоксовские линии, характеризующие структуру материала на фоне полос фотолюминесценции, характерных для Ni(Li)O при комнатной температуре.

### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1. Изготовление образцов

Синтезировали одиннадцать образцов  $Ni_{1-x}Li_xO$  с различным содержанием лития: от 0 до 10 mol.% с шагом в 1 mol.%. Стехиометрические смеси карбоната никеля  $NiCO_3$  (производитель Уральский завод химической продукции, ЧДА, ГОСТ 4466-78) и карбоната лития  $Li_2CO_3$  (ХЧ), предварительно прокаленного при 600°C, растворяли в азотной кислоте до образования гомогенного раствора, который упаривали до сухих остатков смешанного нитрата  $Ni(Li)(NO_3)_2$ .

К полученному нитрату приливали концентрированную муравьиную кислоту. Реакция ионного обмена про-

исходит бурно с обильным выделением окислов азота. После прекращения выделения бурого газа получаем комплекс с органическим лигандом — сложный формиат состава  $Ni_{1-x}Li_x(HCOO)_{2-x}$ , который использовали в качестве индивидуально прекурсора для получения конечного продукта. Отжиг прекурсоров проводили в два этапа:

— в течение одного h при  $400^\circ\text{C}$  удаляли продукты разложения формиатной группы ( $H_2O$  и  $CO_2$ );

— затем в течение 4h при  $700^\circ\text{C}$  формировали твердые растворы  $Ni_{1-x}Li_xO$ .

## 2.2. Определение концентрации лития

Определение массовой доли оксида лития в пробах исследуемых образцов керамики  $NiO-Li_2O$  проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Навеску порошка массой около 0.1g взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001g во фторопластовых стаканах. В стакан с навеской пробы добавляли  $2\text{ cm}^3$  азотной кислоты, очищенной методом дистилляции без кипения, стакан накрывали фторопластовой крышкой и нагревали при температуре  $150^\circ\text{C}$  до полного растворения навески. После чего содержимое стакана количественно переносили в мерную колбу вместимостью  $100\text{ cm}^3$ . Исходный раствор разбавляли 1 wt.% раствором азотной кислоты до ориентировочной концентрации лития  $50-100\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$  и анализировали на масс-спектрометре. Градуировочную характеристику спектрометра, выражающую собой зависимость величины аналитического сигнала изотопа лития-7 от массовой концентрации лития, устанавливали по трем стандартным образцам для градуировки с концентраций лития 30, 50 и  $120\text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$  и трем сериям измерений. За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных измерений.

## 2.3. Рентгеновские исследования

Аттестацию и контроль фазового состава образцов проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker Advance D8 в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ). Съемка образцов проходила при комнатной температуре на воздухе в диапазоне  $10-122^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$  при угловой скорости сканирования  $0.8^\circ/\text{min}$ , общее количество шагов составило 11000. Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программного пакета Smart Lab Studio II на базе данных PDF-2 ICDD (Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2019).

## 2.4. Определение пикнометрической плотности

Пикнометрическую плотность определяли на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340. Гарантированная

воспроизводимость составляет  $\pm 0.01\%$  от номинального предельного объема при условии анализа чистых сухих образцов с установившейся температурой, с использованием гелия в температурном диапазоне  $15-35^\circ\text{C}$ . Погрешность измерений составляет  $0.03\%$  от показаний плюс  $0.03\%$  от объема камеры анализа.

## 2.5. Исследования методом комбинационного рассеяния света

Исследования методом КРС проведены на оборудовании Renishaw U 1000 microscope-spectrometer с двумя разными источниками:

— зеленого излучения ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ); мощность Nd:YAG-лазера составляла 50 mW;

— в красном излучении ( $\lambda = 633\text{ nm}$ ) мощность HeNe-лазера составляла 30 mW.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен пример дифрактограммы, а в табл. 1 результаты их обсчета. За исключением образца с целевой концентрацией лития 5% все образцы являются однофазными, с кубической структурой, соответствующей группе симметрии  $Fm\bar{3}m$ . В образце с пятью процентами целевой концентрации лития присутствует вторая фаза — металлический никель.

На рис. 2, а представлены экспериментально определенные концентрации оксида лития в образцах. Полученные результаты позволяют говорить о двух разных твердых растворах. Концентрации лития в оксиде никеля пересчитаны из результатов рис. 2, а и представлены на рис. 2, б в качестве доли лития в исследуемом материале. Для самого богатого по литию состава, целевая концентрация которого была заложена как 10%, в реальности обнаружено 8.4. Это отражает унос лития в

**Таблица 1.** Результаты обработки рентгеновских дифрактограмм

№	<i>a</i>	$\Delta a$	$R_{wp}, \%$	$R_p, \%$	<i>S</i>	$\chi^2$
0	4.17832	1.8E-5	3.57	2.74	1.7813	3.1729
1	4.17793	1.9E-5	4.26	3.05	2.1846	4.7724
2	4.17666	8E-6	3.73	2.79	1.9254	3.707
3	4.17571	1.1E-6	3.69	2.78	1.8807	3.537
4	4.17465	7E-6	3.98	2.95	2.0503	4.2038
6	4.16889	1.2E-5	3.71	2.82	1.8633	3.4719
7	4.16783	1.3E-5	3.87	2.93	1.9034	3.6229
8	4.16605	3E-5	3.88	2.99	1.9658	3.8644
9	4.16399	3E-5	4.13	3.1	2.0446	4.1803
10	4.16381	2E-5	3.77	2.9	1.8777	3.5259

ходе синтеза. Количество потерянного лития отличается для двух разных областей твердых растворов (рис. 2, *b*). Состав, разделяющий два твердых раствора, соответствующий целевому в 5% лития после коррекции на унос составляет порядка 4%.

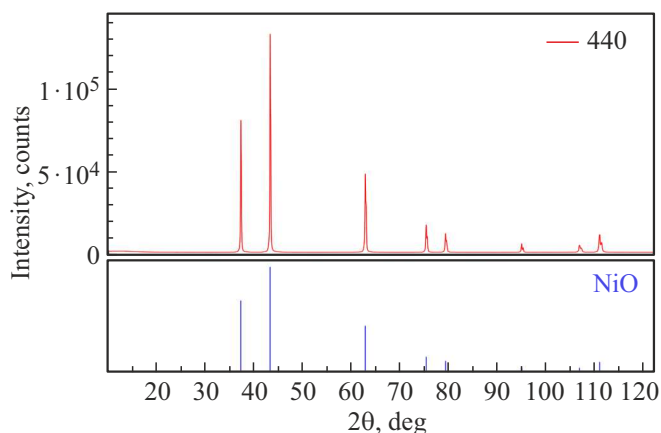


Рис. 1. Пример дифрактограммы

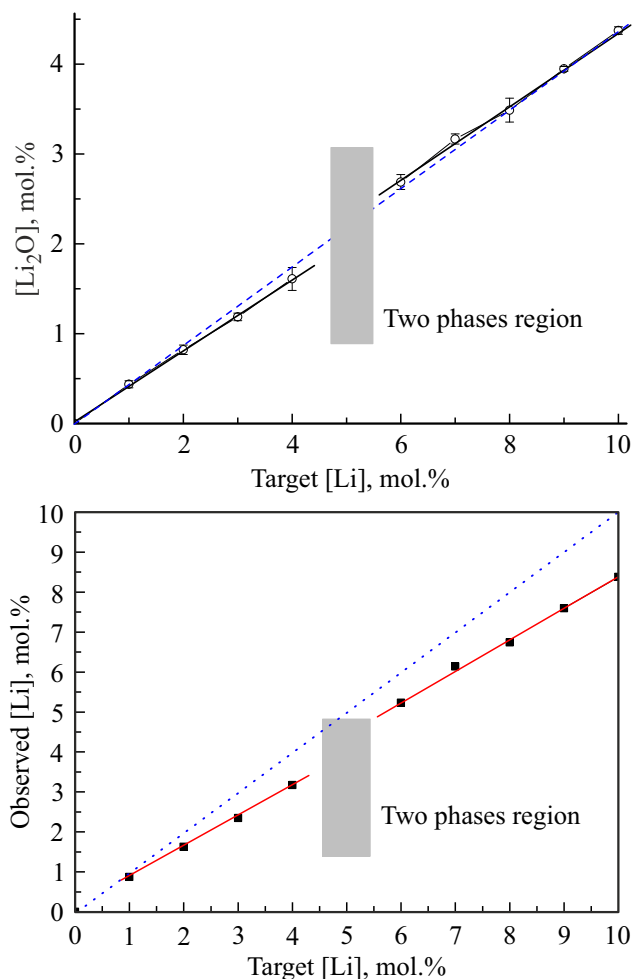


Рис. 2. Экспериментально определенная концентрация оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$  (вверху) и концентрации лития  $\text{Ni}(\text{Li})\text{O}$  (внизу) в зависимости от целевой концентрации.

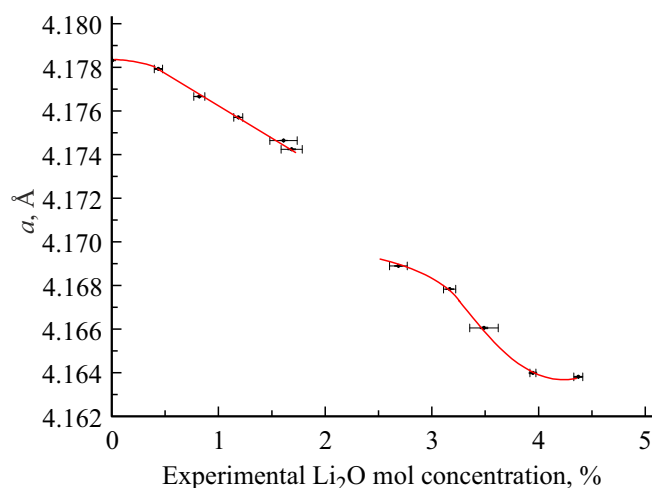


Рис. 3. Зависимость параметра решетки кубической структуры с группой симметрии  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  от концентрации оксида лития.

На рис. 3 показаны параметры решетки кубической структуры в зависимости от концентрации лития. Для области составов с концентрацией катионов лития менее 4% (для  $\text{Li}_2\text{O}$  соответствует 2%) зависимость параметра решетки от состава близка к линейной, что характерно для растворов. Для области составов с концентрацией катионов лития более 4% наблюдается сложный характер зависимости, похожий на ступеньку.

На рис. 4 представлена пикнометрическая плотность для однофазных образцов. Поскольку, как описано в экспериментальной части, погрешность измерений рассчитывается с учетом свободного объема камеры, совокупность результатов также представлена в табл. 2. Квадратиками на рисунке 4 представлены литературные данные из двух разных источников для недопированного оксида никеля. Наши результаты хорошо согласуются с ними. Из рис. 4 очевидно разнонаправленное поведение зависимостей плотности от концентрации лития для разных областей твердого раствора.

Поскольку пикнометрическая плотность однофазного материала свободна от вкладов трехмерных (поры в керамике, вторые фазы) и двумерных (границы зерен керамики) дефектов, удастся рассчитать массу формульной единицы, отражающей вклад дефектов с меньшей размерностью, в первую очередь, точечных (рис. 5).

При расчете массы формульной единицы исходим из

- известной плотности (рис. 4),
- объема элементарной ячейки, равной кубу параметра решетки из рис. 3,
- представления, что элементарная ячейка формируется четырьмя формульными единицами.

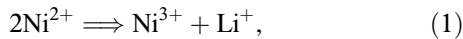
Горизонтальной пунктирной линией на рис. 5 представлена масса бездефектного оксида никеля (74.699 g/mol). Масса для недопированного оксида никеля оказалась ниже (73.4343 g/mol, показано стрелочками), что показывает на наличие вакансий в полученном материале. Если считать, что это только кислородные вакансии, то их 7.9% от полного количества кислородных

**Таблица 2.** Определение пикнометрической плотности системы NiO-Li

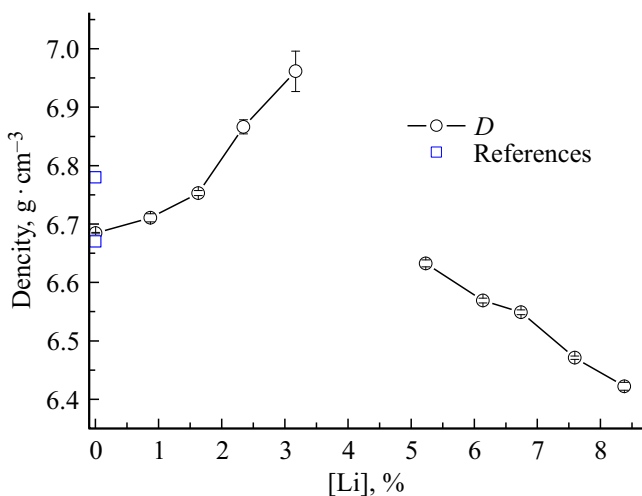
№	Состав образца	Пикнометрическая плотность, g/cm <sup>3</sup>	Объем, см <sup>3</sup>
1	NiO	6.6843 ± 0.0012	0.2053 ± 0.0004
2	NiO–1%Li	6.7105 ± 0.0069	0.1222 ± 0.0001
3	NiO–2%Li	6.7530 ± 0.0042	0.0689 ± 0.0001
4	NiO–3%Li	6.8664 ± 0.0122	0.0544 ± 0.0001
5	NiO–4%Li	6.9614 ± 0.0345	0.0316 ± 0.0002
7	NiO–6%Li	6.6326 ± 0.0060	0.1646 ± 0.0001
8	NiO–7%Li	6.5690 ± 0.0042	0.2287 ± 0.0001
9	NiO–8%Li	6.5489 ± 0.0040	0.1523 ± 0.0001
10	NiO–9%Li	6.4712 ± 0.0028	0.3356 ± 0.0001
11	NiO–10%Li	6.4221 ± 0.0068	0.2398 ± 0.0003

позиций. Аналогичный подход для оценки концентрации абсолютно доминирующих катионных вакансий дает 2.1%.

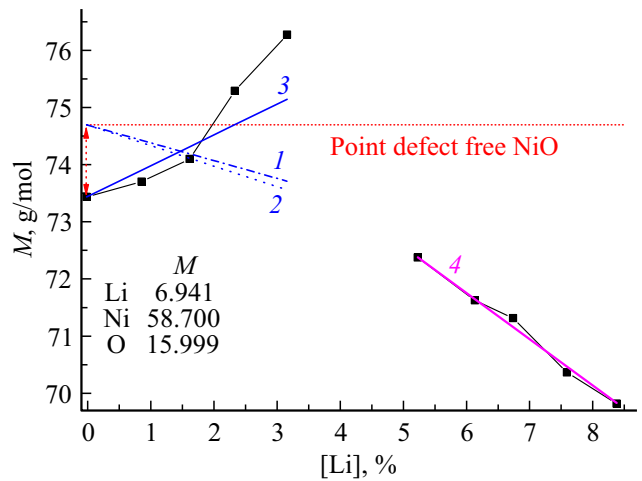
В литературе наиболее популярными представлениями о дефектной структуре Ni(Li)O основано на реакции



идущей без участия обмена кислородом. Ее обоснованием служат магнитные и электрические свойства, описываемые сосуществованием катионов никеля в разных зарядовых состояниях. Изменение массы при введении лития в этом случае описывается  $-\Delta m = m_{Ni} - m_{Li}$ . Такое поведение соответствует прямой 1 на рис. 5. Очевидно, что оно отличается от наблюдаемой экспериментальной зависимости.

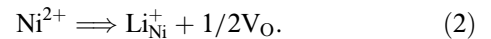


**Рис. 4.** Пикнометрическая плотность Ni(Li)O в зависимости от концентрации лития.



**Рис. 5.** Масса формульной единицы в зависимости от количества введенного лития. Горизонтальная линия — масса бездефектного оксида никеля, 1–4 изменение массы в рамках различных моделей.

Альтернативным, но так же популярным, подходом является рассмотрение образования кислородных вакансий



Изменение массы при введении лития в этом случае описывается

$$-\Delta m = (m_{Ni} - m_{Li}) + 1/2m_O.$$

Такое поведение соответствует прямой 2 на рис. 5. Очевидно, что оно также отличается от наблюдаемой зависимости, которая монотонно растет. Описание возрастающего поведения наблюдаемой массы формульной единицы возможно через механизм уничтожения вакансий при введении лития. Прямая 3 на рис. 5 соответствует наклону

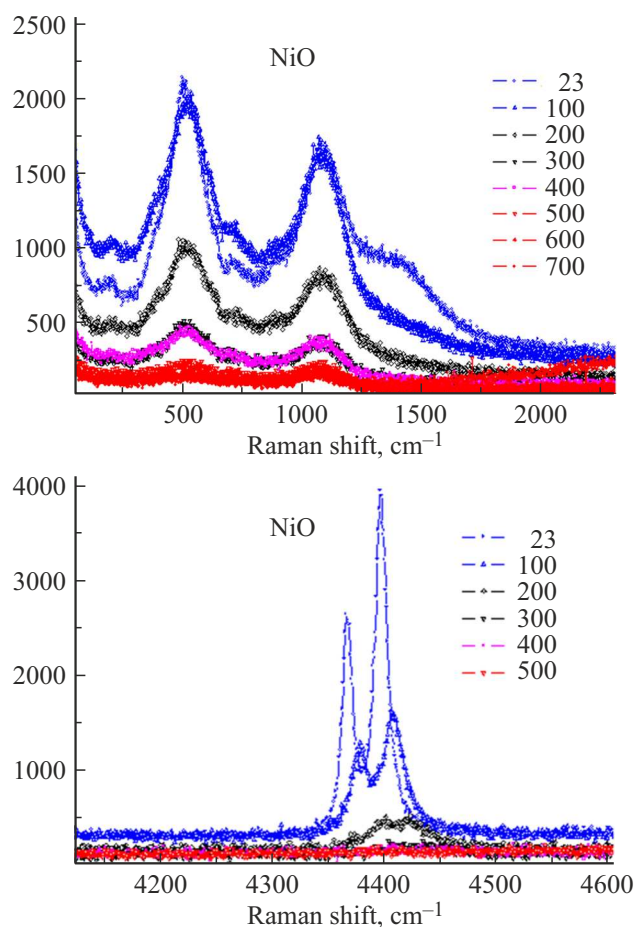
$$\Delta m = (m_{Ni} + m_O) + (m_{Li} + 1/2m_O), \quad (3)$$

когда введение 1/2 (Li<sub>2</sub>O) делает энергетически невыгодным существование еще по одной анионной и катионной вакансий. Возрастающий ход экспериментальной кривой является нелинейным, что подразумевает более сложные механизмы образования или уничтожения дефектов, чем представленный прямой 3. Но столь большая величина наклона и ее знак вынуждают рассматривать именно механизмы, заполнения катионных вакансий.

Обращает на себя внимание правая часть рис. 5, соответствующая второму твердому раствору — она описывается прямой. Изменение массы для этого участка экспериментальной зависимости может быть описано как

$$-\Delta m = ((m_{Ni} - m_{Li}) + 1/2m_O) + (m_{Ni} + m_O), \quad (4)$$

что соответствует образованию кислородной вакансии по механизму (2), сопряженному с вынужденным формированием по одной вакансии, как катионной, так и



**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния света, полученные при длине волны возбуждения 532 nm и различных температурах.

в анионной подрешетках. Соответствие экспериментальных результатов и модели (4) указывает на то, что именно она, по-видимому, и реализуется.

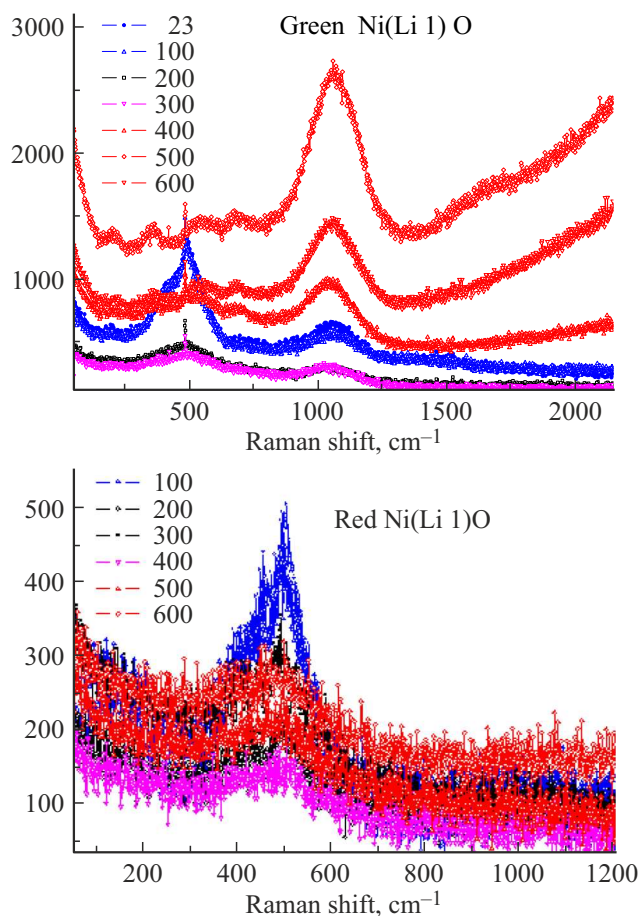
Кроме того, на рис. 5 обращает на себя внимание наличие точек, находящихся выше прямой бездефектного оксида никеля. Это может указывать на наличие междоузельных катионов. Подтверждение такого предположения можно сделать методами колебательной спектроскопии. В случае материалов на основе оксида никеля это сложная задача, так как спектры комбинационного рассеяния света (КРС), полученные в источниках с разной длиной волны, не совпадают, что указывает на значимый вклад фотолюминесценции. Подобные эффекты недавно подробно рассматривались для материалов со структурой флюорита [9,10]. Избавится от влияния фотолюминесценции, обусловленной дефектами, можно повышением температуры, в результате чего они исчезают. Отделить стоковские линии от линий фотолюминесценции можно по их независимости от длины волны используемого излучения. В связи с этим исследование методом (рамановского) комбинационного рассеяния света мы выполняли при повышении температуры, а для ряда составов, и с использованием двух

различных лазеров. На рис. 6 представлены спектры КРС для недопированного оксида никеля при использовании зеленого лазера. Обращает внимание, что при изменении температуры от комнатной (23°C) до 400°C на рис. 6, а исчезает ряд полос.

На рис. 6, б представлены линии фотолюминесценции в области больших волновых чисел, наблюдающиеся для всех образцов. При повышении температуры их частоты сдвигаются в длинноволновую область, интенсивность уменьшается, вплоть до исчезновения. Это характерный пример для фотолюминесценции дефектов, типа кислородных вакансий. Именно такие линии ранее сообщены в [10].

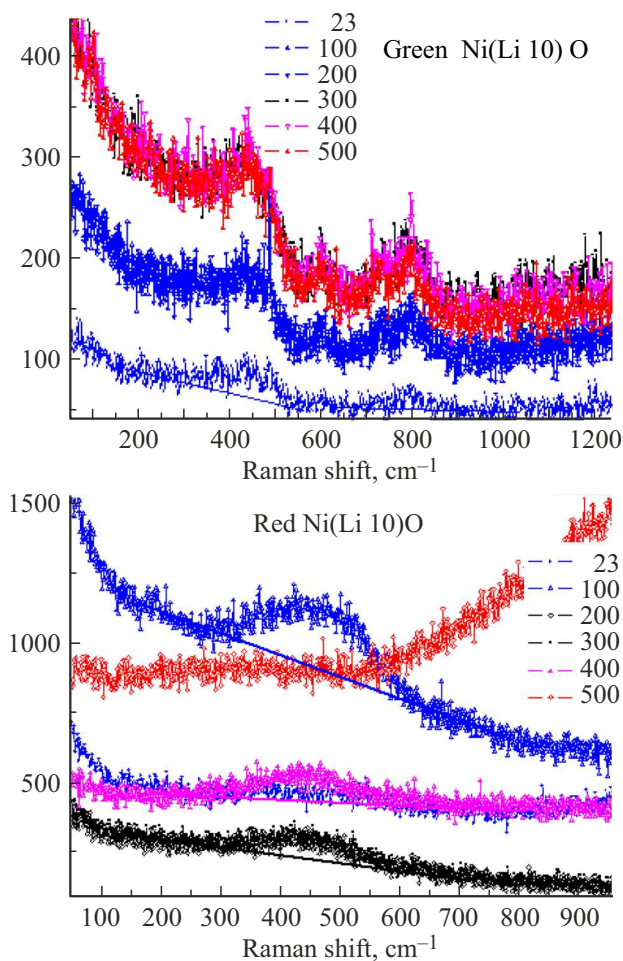
На рис. 7 и 8 сравниваются спектры КРС с применением двух разных источников. Отчетливо видно, что только одна, весьма широкая линия, вблизи 480  $\text{cm}^{-1}$  является стоковской. Такой спектр характерен для структуры флюорита [11], а не каменной соли, где характерны пара линий 184 и 275  $\text{cm}^{-1}$  [12].

Как структура флюорита, так и структура каменной соли являются кубическими, с группой симметрии  $Fm\bar{3}m$ . У них совпадает базис катионов: (0, 0, 0), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2). Именно он определяет



**Рис. 7.** Спектры комбинационного рассеяния света, полученные при различных температурах. А — при использовании зеленого (532 nm), В — красного (633 nm) источников.





**Рис. 8.** Спектры комбинационного рассеяния света, полученные при различных температурах. А — при использовании зеленого (532 нм), В — красного (633 нм) источников.

рентгеновскую дифракцию. Как следствие, эти две структуры проблематично разделить методом рентгеновской дифракции.

Но для этих двух структур существенно отличается базис для анионов. Для структуры каменной соли характерны четыре позиции анионов, а для структуры флюорита — восемь. Координационное число катиона в структуре каменной соли — 6, в структуре флюорита — 8.

Исходя из результатов рис. 7 и 8 исследованные образцы, включая недопированный оксид никеля, обладают структурой флюорита, а не каменной соли, как обычно обсуждается. В свете этого нового знания, результаты рис. 5 надо сравнивать не с прямой для бездефектного оксида никеля, а с прямой для гипотетического оксида никеля со структурой флюорита (90.69 g/mol), что снимает вопрос о междоузельных катионах. Вместе с тем, дефектность решетки была бы неприемлемо высока, если бы мы считали всю решетку, имеющей структуру флюорита. По-видимому, речь идет о катионном каркасе с описанным выше базисом и группой симметрии  $Fm\bar{3}m$ , внутри которого имеется перераспределение анионов. Экспозиция образцов в течении 150 h при 850°C при-

водит не только к потери части лития образцами, но и к изменению структуры для твердых растворов с малым содержанием лития. Их структура на комнатной температуре становится ромбоэдрической ( $R\bar{3}m$ , PDF Card 00-044-1159, 1992). Она характеризуется координационным числом 6, т.е. соответствует структуре каменной соли, хотя и искаженной. Симметрия образцов для твердых растворов с большим содержанием лития не изменяется и остается кубической, с группой симметрии  $Fm\bar{3}m$ .

По совокупности полученных результатов можно сделать вывод о существовании фазового перехода в твердых растворах  $Ni(Li)O$ . При малых, до 4 молярных процентов концентрациях лития, устойчивой является структура каменной соли, что совпадает с данными для недопированного оксида никеля. Ее формирование происходит через образование структуры типа флюорита, которая для этой области составов метастабильна, но именно она исходно получается при использовании мягких методов синтеза. В отличие от недопированного оксида никеля, кубического при комнатной температуре, твердые растворы на его основе имеют при комнатной температуре ромбоэдрические искажения.

Для твердых растворов с концентрацией лития больше 4% характерна стабильная структура флюорита.

#### 4. Заключение

Термолизом на воздухе при 700°C формиатных прекурсорных комплексов  $Ni_{1-x}Li_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  получены соответствующие твердые растворы  $Ni_{1-x}Li_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). За исключением одного состава (около четырех молярных процентов лития) все образцы являются однофазными. Показано наличие двух, отличающихся свойствами, областей твердых растворов с ГЦК-структурой ( $Fm\bar{3}m$ ), разделенных этой концентрацией лития.

Изучение

- а) реального состава синтезированных образцов,
- б) фазового состава и параметров решетки, включая объем элементарной ячейки,
- в) пикнометрической плотности

позволило определить массу формульной единицы и ее зависимость от концентрации лития. Изменение массы формульной единицы при изменении концентрации лития существенно отличается от моделей, имеющих в литературе (1 и 2 на рис. 5):

1) изменения происходят гораздо быстрее, чем следует из существующих моделей и, в ряде случаев, имеют обратный знак;

2) для твердых растворов с малой концентрацией лития масса формульной единицы возрастает, причем для ряда составов даже выше, чем масса бездефектного оксида никеля. Это ставит вопрос о существовании междоузельных катионов, что проверяли с использованием метода комбинационного рассеяния света.

Исследования методом рамановской спектроскопии при использовании двух разных источников (633 и 532 nm) в области температур от комнатной до 700°C позволили из совокупности всех рефлексов, большая часть которых обусловлена фотолюминесценцией, выделить одну, весьма широкую линию, вблизи 480  $\text{cm}^{-1}$ , которая является стоковской. Такой спектр характерен для структуры флюорита, а не каменной соли, что снимает вопрос о существовании междуузельных катионов.

Длительный отжиг при повышенной температуре не меняет симметрию решетки твердых растворов с концентрацией лития больше 4%, она остается кубической, типа флюорита. Для твердых растворов с малой концентрацией лития симметрия решетки понижается до ромбоэдрической, что соответствует структуре каменной соли с соответствующими искажениями. По совокупности полученных результатов можно сделать вывод о существовании фазового перехода в твердых растворах Ni(Li)O. При малых, до 4 молярных процентов концентрациях лития, устойчивой является структура каменной соли. Ее формирование происходит через образование структуры типа флюорита, которая для этой области составов метастабильна, но именно она исходно получается при использовании мягких методов синтеза. Для твердых растворов с концентрацией лития больше 4% характерна стабильная структура флюорита.

## Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] P.I. Fensham. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3, 969 (1954).
- [2] J Goodenough, D. Wickham, W.J. Croft. *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 107 (1958).
- [3] Г.К. Степанов, А.М. Трунов. *Изв. СО АН СССР* **6**, 67 (1961).
- [4] J. Deren, M. Rekas. *Roczniki Chem. Ann. Soc. Chim. Polonorum.* **46**, 1411 (1972).
- [5] H. Migeon, M. Zanne, C. Gleitzer, J. Aubry. *J. Mater. Sci.* **13**, 461 (1978).
- [6] J. Deren, M. Rekas, G. Rog. *Roczniki Chem. Ann. Soc. Chim. Polonorum.* **46**, 1837 (1972).
- [7] E. McCalla, G.H. Carey, J.R. Dahn. *Solid State Ionics* **219**, 11 (2012).
- [8] A. Bhatt, R. Ranjitha, M. Santosh, C. Ravikumar, S. Prashantha, R. Maphanga, G. de Silva. *Materials* **13**, 2961 (2020). DOI: 10.3390/ma13132961
- [9] С.Н. Шкерин, Е.С. Юльянова, Э.Г. Вовкотруб. *Неорган. материалы.* **57**, 11, 1213 (2021).

- [10] С.Н. Шкерин, А.Н. Мещерских, Т.В. Ярославцева, Р.К. Абдурахимова. *ФТТ* **64**, 12, 1985 (2022).
- [11] V.G. Keramidas, W.B. White. *J. Chem. Phys.* **59**, 3, 1561 (1973).
- [12] R.S. Krishnan. *Proc. Royal Soc. London. Ser. A* **187**, 1009, 188 (1946).

Редактор Т.Н. Василевская