04

Выращивание кристаллов и анизотропия ионной проводимости трифторида DyF_3

© Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин

Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова“
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: dnkarimov@gmail.com, nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2025 г.
В окончательной редакции 24 мая 2025 г.
Принята к публикации 26 мая 2025 г.

Методом направленной кристаллизации впервые выращены кристаллографически ориентированные монокристаллы DyF_3 — представителя третьей структурной группы трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) (структура β-YF_3, пр. гр. $Pnma$, параметры элементарной ячейки $a = 6.4603(2)$, $b = 6.9104(1)$, $c = 4.3808(2)$ Å). Проведены температурные (386–783 K) измерения ионной проводимости этого кристалла вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси b. Обнаружено, что кристаллы DyF_3 обладают слабой анизотропией электропроводности, коэффициент $\sigma_{\|b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$ и $\sigma_{\|b} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm (при 500 K). Обсуждается взаимосвязь между характеристиками ионного транспорта и кристаллохимическим строением для общего семейства трифторидов РЗЭ со структурой β-YF_3, включающего соединения RF_3 (R = Dy, Tb, Ho), низкотемпературные модификации β-RF_3 (R = Er, Y) и твердые растворы $Gd_{0.3}Er_{0.7}F_3$, $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$. Показано, что для этого семейства ромбических трифторидов при возрастании радиуса катионов РЗЭ энтальпия активации ионного переноса (вакансионный механизм) уменьшается, что приводит к увеличению ионной проводимости.

Ключевые слова: электропроводность, ионный перенос, точечные дефекты, трифторид диспрозия, рост кристаллов.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60941.138-25

1. Введение

Явление анизотропии ионной проводимости во фторидных кристаллах, представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения для понимания механизмов ионного переноса во фторпроводящих твердых электролитах. Экспериментальные данные по изучению анизотропии электропроводности фторидов позволяют выявить структурные пути ионного транспорта и изучить связь ионного транспорта с особенностями кристаллического строения [1]. Однако такого рода исследования фторидов малочисленны и затруднены рядом обстоятельств. Проведение ориентационно-зависимых экспериментов требует использование крупных монокристаллов нужного качества, а рост кристаллов фторидов из расплава осложняется пирогидролизом [2]. Электрофизические измерения фторидов необходимо проводить методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне частот для определения ионной электропроводности на постоянном токе (direct current conductivity — σ_{dc}) [3,4], при этом особое внимание уделять разделению объемного импеданса кристалла и импеданса границы кристалл/электрод.

Большой гомологический ряд трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) RF_3, состоящий из 17 соединений (R = Sc, Y, La и лантаноиды Ce–Lu), разделяется на пять структурных групп [5,6]. К группе I относятся соединения LaF_3, CeF_3, PrF_3 и NdF_3 со структурой тисонита (LaF_3), к группе II — диморфные соединения PmF_3, SmF_3, EuF_3 и GdF_3 со структурами LaF_3 (высокие температуры) и β-YF_3 (низкие температуры), к группе III — соединения TbF_3, DyF_3 и HoF_3 со структурой β-YF_3, к группе IV — диморфные соединения ErF_3, TmF_3, YbF_3, LuF_3 и YF_3 со структурами α-YF_3 (высокие температуры) и β-YF_3 (низкие температуры) и группа V — соединение ScF_3 со структурой ReO_3. Кристаллы 16 трифторидов РЗЭ (за исключением ScF_3 с кубической симметрией) должны обладать анизотропным поведением физических свойств.

Химические связи в трифторидах RF_3 имеют практически ионный характер [7]. К настоящему времени исследования анизотропии ионной проводимости (по анионам F^-) проведены лишь для небольшого числа трифторидов РЗЭ: LaF_3 [8–11], CeF_3 [12] (для двух из четырех соединений группы I), TbF_3 [13,14], HoF_3 [15] (для двух из трех соединений группы III), ErF_3 [14], YF_3 [16,17] (для двух из пяти соединений группы IV), а также изовалентного твердого раствора $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ [14,17].

Трифторид диспрозия принадлежит к структурной группе III RF_3 (R = Tb, Dy и Ho), показывающих идентичное геохимическое поведение, не претерпевающих полиморфных превращений вплоть до плавления и непосредственно кристаллизующиеся из расплава в структурном типе β-YF_3 [18–20]. Этот же тип структуры имеют

низкотемпературные модификации β-RF_3 для $R = $ Er, Tm, Yb, Lu, Y [21]. Небольшие монокристаллы DyF_3 (несколько миллиметров) были получены из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера в [22]. Кристаллы на основе DyF_3 и TbF_3 рассматриваются как перспективные материалы для магнитооптических приложений [22–25] и дозиметрии γ-излучения [26].

Целью работы является выращивание кристаллографически ориентированных монокристаллов DyF_3, исследование их температурных зависимостей ионной проводимости по разным кристаллографическим направлениям и обсуждение взаимосвязи между характеристиками ионного транспорта и кристаллохимического строения для семейства кристаллов RF_3 со структурой β-YF_3, принадлежащих к группам III и IV гомологического ряда трифторидов РЗЭ.

2. Эксперимент

Кристаллы трифторида диспрозия выращивали из расплава ($T_{fus} = 1439 \pm 10$ K [18]) в двухзонной установке резистивного типа в графитовом тигле методом вертикальной направленной кристаллизации (методом Бриджмена) [27]. Для подавления реакции пирогидролиза эксперименты по выращиванию кристаллов DyF_3 проводили во фторирующей атмосфере $He + CF_4$. В качестве исходного реактива использовали трифторид диспрозия, синтезированный из Dy_2O_3 (чистота 99.998%) гидрофторидным методом. Расплав выдерживали при 1500 K для гомогенизации в течение 3 h. Процесс кристаллизации проводили с использованием ориентированных вдоль кристаллографического направления [010] затравок, предварительно полученных при спонтанной кристаллизации расплава DyF_3. Скорость опускания тигля составляла 3 mm/h при температурном градиенте в ростовой зоне установки 60 K/cm. Применяли графитовый тигель специальной конструкции, позволяющий снизить весовые потери реактива на испарение, которые не превышали 0.5 wet.% от массы исходной загрузки. После кристаллизации были получены ростовые були диаметром 10–15 mm и длиной до 30 mm (рис. 1). Содержание кислородных примесей в кристаллах не превышало 150 ppm (измерено методом плавления в среде инертного газа на анализаторе LECO ONH836). Ориентировка образцов для электрофизических исследований проводилась с учетом их идеальной спайности по кристаллографической плоскости (010) [20,28].

Кристаллы DyF_3 относятся к ромбической сингонии, пр.гр. $Pnma$, с числом формульных единиц в элементарной ячейке, равным 4. Уточненные параметры элементарной ячейки $a = 6.4603(2)$, $b = 6.9104(1)$, $c = 4.3808(2)$ Å (порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение CuK_α) хорошо согласуются со структурными данными [25,29,30].

Ионную электропроводность σ_{dc} на постоянном токе определяли из спектров комплексного импеданса $Z^*(\omega)$

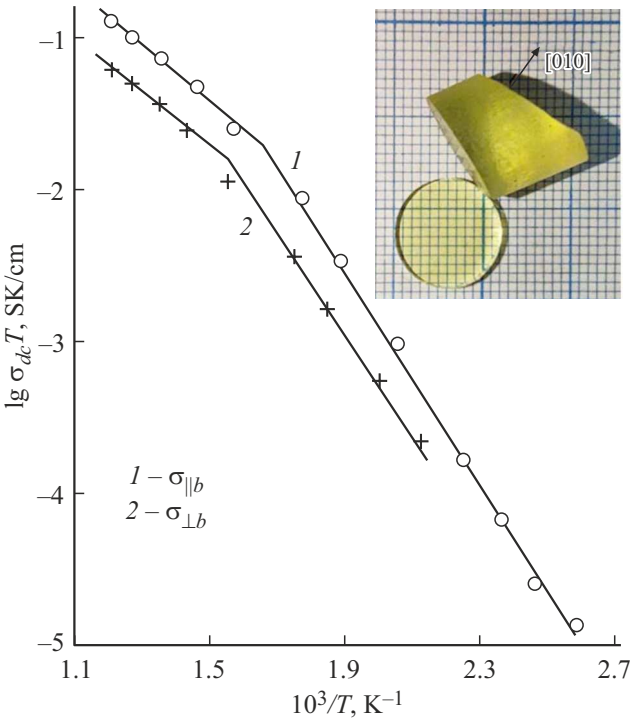

Рис. 1. Ориентационные температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ и внешний вид монокристаллов DyF_3.

в диапазоне частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz (прибор Tesla BM-507). Описание экспериментальной установки (собственная конструкция и изготовление СКБ Института кристаллографии, Москва) и методика электрофизических измерений приведены в [31,32]. Для кондуктометрических измерений из були вырезались плоскопараллельные образцы толщиной 2–3 mm, ориентированные вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси b. В качестве ионблокирующих электродов применяли графитовую пасту DAG-580, площадь электродов составляла 25–55 mm^2.

Измерения импеданса $Z^*(\omega) = \mathrm{Re}[Z^*] + j\mathrm{Im}[Z^*]$ (j — мнимая единица) электрохимической системы $C|DyF_3|C$ проводили в вакууме ~ 0.1 Pa в интервале температур 428–783 K в режиме охлаждения. Наличие блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов в спектрах импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимической ячейки $C|DyF_3|C$ свидетельствует об ионном характере электропроводности кристаллов DyF_3. В [33,34] показано, что электронная проводимость трифторидов РЗЭ незначительна. В виду большой разницы в зарядах Dy^{3+} и F^- подвижность трехзарядных катионов Dy^{3+} маловероятна, поэтому ионный транспорт обусловлен подвижными дефектами в анионной (фторной) подрешетке. Результаты исследования методом ^{19}F ЯМР [8,11,35,36] прямо указывают на то, что ионный перенос в трифторидах РЗЭ происходит во фторной подрешетке.

Объемное сопротивление R_b образцов определяли по пересечению годографа комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ с осью активных сопротивлений $\mathrm{Re}[Z^*(\omega)]$. Расчет удель-

Таблица 1. Параметры ионного переноса в кристаллах DyF_3 по разным кристаллографическим направлениям в соответствии с уравнением (2)

Направление	Низкотемпературная область	Высокотемпературная область
$\parallel b$ [010]	$A_1 = 7.8 \cdot 10^3$ SK/cm $\Delta H_{\sigma,1} = 0.674 \pm 0.005$ eV $\sigma_{\parallel b} = 9.9 \cdot 10^{-7}$ S/cm (470 K)	$A_2 = 29.7$ SK/cm $\Delta H_{\sigma,2} = 0.38 \pm 0.02$ eV $\sigma_{\parallel b} = 1.8 \cdot 10^{-4}$ S/cm (829 K)
$\perp b$ [010]	$A_1 = 1.6 \cdot 10^3$ SK/cm $\Delta H_{\sigma,1} = 0.64 \pm 0.01$ eV $\sigma_{\perp b} = 4.8 \cdot 10^{-7}$ S/cm (471 K)	$A_2 = 9$ SK/cm $\Delta H_{\sigma,2} = 0.35 \pm 0.03$ eV $\sigma_{\perp b} = 8.0 \cdot 10^{-5}$ S/cm (826 K)

ной ионной электропроводности образцов проводили с учетом их геометрических размеров:

$$\sigma_{dc} = (h/S)R_b^{-1}, \qquad (1)$$

где h — толщина, S — площадь электрода. Относительная погрешность измерений σ_{dc} не превышала 5%. Температурную зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ описывали уравнением Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = A\exp(-\Delta H_\sigma/kT), \qquad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель ионной электропроводности, ΔH_σ — энтальпия активации процесса ионного переноса, k — постоянная Больцмана и T — температура.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов DyF_3 вдоль и перпендикулярно оси b элементарной ячейки показаны на рис. 1. В дальнейшем, при обозначении проводимости по кристаллографическим направлениям индекс dc будем опускать. Максимальные значения σ_{dc} наблюдаются вдоль оси b. Температурные зависимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\perp b}(T)$ разбиваются на два участка при $T_0 \approx 550$ K. На каждом участке зависимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\perp b}(T)$ описываются уравнением (2). Изгибы на зависимостях $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\perp b}(T)$ при $T = T_0$ указывают на смену механизма ионного переноса в этой области температур.

Параметры ионного переноса в трифториде диспрозия для двух кристаллографических направлений приведены в табл. 1. Энтальпии активации ионного транспорта на высоко- и низкотемпературных участках для DyF_3 (табл. 1) хорошо согласуются со значениями $\Delta H_{\sigma,1} = 0.65{-}0.75$ eV и $\Delta H_{\sigma,2} = 0.37{-}0.45$ eV для ранее изученных соединений RF_3 ($R =$ Tb, Ho, Er, Y) со структурой типа β-YF_3 [13–16].

Для исследованных трифторидов РЗЭ со структурами β-YF_3 и LaF_3 (пр.гр. $P\overline{3}c1$) выполняется условие $\Delta H_{\sigma,1} > \Delta H_{\sigma,2}$, которое обусловлено участием вакансий фтора разных кристаллографических позиций в механизме ионного переноса для низко- и высокотемпературных областей электропроводности [8–16,37].

Как видно из рис. 1, в интервале температур 386–829 K кристаллы DyF_3 обладают незначительной анизотропией ионной проводимости $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$. В изоструктурном твердом растворе $Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3$ она практически исчезает: $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 1.1$ [14,17].

Согласно результатам исследований [13–16,35] в плотноупакованных ромбических структурах RF_3 со структурой β-YF_3 образуются точечные дефекты по механизму Шоттки (катионные и фторные вакансии). При этом подвижными носителями заряда являются вакансии фтора, определяющие механизм ионной электропроводности. Вакансионный механизм ионной электропроводности связан с трансляционными перескоками ионов фтора по вакантным структурным позициям в кристаллической решетке.

В табл. 2 даны экспериментальные данные [8–15,38] по анизотропии ионной проводимости кристаллов RF_3 со структурами β-YF_3 и LaF_3. Видно, что анизотропный эффект ионного переноса для трифторидов РЗЭ DyF_3 (TbF_3, HoF_3) и LaF_3 (CeF_3), кристаллизующихся в разных структурных типах, является довольно слабым.

При этом в трифторидах РЗЭ путь наивысшей ионной проводимости имеет кристаллографическую направленность: ось b ромбической элементарной ячейки (тип β-YF_3) и ось c тригональной элементарной ячейки (тип LaF_3). Максимальные значения ионной проводимости вдоль оси b (пр.гр. $Pnma$) и оси c (пр.гр. $P\overline{3}c1$) обусловлены наибольшей величиной подвижности ионов фтора в этих направлениях, поскольку параметры решетки b и c имеют максимальные значения для ромбической и тригональной элементарных ячеек соответственно. Незначительная величина анизотропии ионной проводимости во всех исследованных кристаллах RF_3 со структурами β-YF_3 и LaF_3 указывает на трехмерный $3D$-характер ионного транспорта и отсутствие в этих структурах выделенных каналов проводимости.

В структурном мотиве β-YF_3 (рис. 2) вдоль оси b чередуются анионные слои, образованные атомами F_1, и катион-анионные слои, содержащие атомы РЗЭ и F_2. Отношение анионов разных типов в элементарной ячейке β-YF_3 равно $F_1 : F_2 = 2 : 1$. Согласно [13,15] при $T < T_0$ в кристаллах со структурой β-YF_3 анионный перенос происходит во фторной подсистеме F_1, при

Таблица 2. Сравнение анизотропии ионной проводимости кристаллов трифторидов РЗЭ со структурами β-YF_3 и LaF_3

Кристалл	Тип структуры	r^{**}_{cat}, Å	T, K	σ_{dc}, S/cm / $\Delta H_{\sigma,1}$, eV	Коэффициент анизотропии $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b}$, $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c}$	Литература
TbF_3	Тип β-YF_3, пр. гр. Pnma	1.095	500	$8 \cdot 10^{-6}$ $(\sigma_{\parallel b})$/0.61	2	[13]
DyF_3		1.083	500	$2.5 \cdot 10^{-6}$ $(\sigma_{\parallel b})$/0.674	2.3	настоящая работа
HoF_3		1.072	500	$5 \cdot 10^{-6}$ $(\sigma_{\parallel b})$/0.765	1	[15]
$Gd_{0.5}Y_{0.5}F^*_3$		1.091	500	$1.6 \cdot 10^{-5}$ $(\sigma_{\parallel b})$/0.73	1.1	[14]
LaF_3	Тип LaF_3, пр. гр. $P\bar{3}c1$	1.216	500	$1.5 \cdot 10^{-3}$ $(\sigma_{\parallel c})$	1.6	[8]
			500	$3 \cdot 10^{-4}$ $(\sigma_{\parallel c})$	4	[10]
			300	$1 \cdot 10^{-6}$ $(\sigma_{\parallel c})$	1.6	[9]
			300	$7 \cdot 10^{-7}$ $(\sigma_{\parallel c})/0.3 - 0.4$	2	[11]
CeF_3		1.196	500	$5.6 \cdot 10^{-4}$ $(\sigma_{\parallel c})$/0.44	2.4	[12]

Примечание: * твердый раствор, ** значения r_{cat}, приведены в системе „эффективных ионных радиусов“ для КЧ = 9 [38].

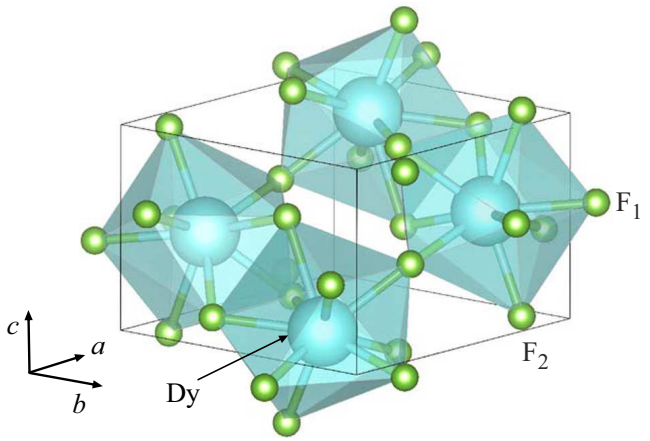

Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла DyF_3 (тип β-YF_3, пр. гр. *Pnma*).

$T \approx T_0$ имеет место обмен вакансиями фтора между подсистемами F_1 и F_2, при $T > T_0$ анионный перенос происходит по всем фторным позициям.

На рис. 3 показана зависимость энтальпии активации ионного переноса в низкотемпературной области $\Delta H_{\sigma,1}$ от величины ионного радиуса редкоземельных катионов r_{cat} для ромбических трифторидов РЗЭ, принадлежащих к группам III и IV гомологического ряда трифторидов РЗЭ. Анализ кондуктометрических данных показывает следующую тенденцию. При возрастании величины радиуса катионов РЗЭ энтальпия активации ионного переноса (вакансионный механизм) уменьшается, что приводит к увеличению ионной проводимости кристаллов. Максимальной величиной ионной электропроводности обладают кристалл TbF_3. Аналогичная закономерность изменения величины ионной проводимости от радиуса катионов РЗЭ обнаружена для кристаллов KR_3F_{10} (R = Tb, Dy, Ho, Y) [39].

Крупные катионы РЗЭ (R = Tb) увеличивают объем элементарной ячейки кристаллов со структурой β-YF_3, что приводит к уменьшению энтальпии активации анионного переноса и, как следствие, к увеличению фтор-

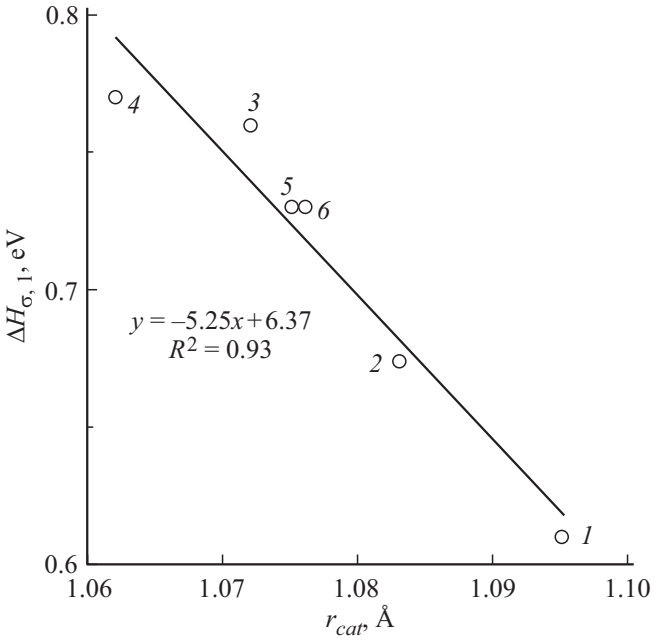

Рис. 3. Зависимость энтальпии активации ионного транспорта $\Delta H_{\sigma,1}$ (низкотемпературная область) от величины ионного радиуса редкоземельных катионов r_{cat} для соединений TbF_3 [13] (*1*), DyF_3 (*2*), HoF_3 [15] (*3*), модификаций β-ErF_3 [14] (*4*), β-YF_3 [14] (*5*) и твердого раствора $Gd_{0.3}Er_{0.7}F_3$ [14] (*6*). Линия — аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением ($x = \Delta H_{\sigma,1}$, $y = r_{cat}$, R — коэффициент корреляции).

ионной проводимости. Размерный эффект является не очень большим. Он приводит к уменьшению энтальпии активации ионного переноса на 0.16 eV и увеличению проводимости при 500 K в ~ 5 раз.

Следует подчеркнуть большую разницу в абсолютной величине ионной проводимости ромбических и тисонитовых трифторидов РЗЭ RF_3 (табл. 2). С кристаллохимических позиций она объясняется понижением координационного числа (КЧ) катионов РЗЭ R^{3+} для структурного типа β-YF_3 по сравнению с типом тисонита [40]. Типичным анионным полиэдром катиона R^{3+} является тригональная призма, обеспечивающая минимальное КЧ = 6. Способ пространственного расположения таких призм приводит к увеличению КЧ = 9 для структуры типа β-YF_3 и КЧ =11 для тисонитовых структур. В структуре β-YF_3 (в отличие от структуры LaF_3) затруднено образование анион-дефицитных твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ [40], и, как следствие, появление подвижных анионных вакансий.

Поскольку область растворимости гетеровалентных примесей в соединениях со структурой β-YF_3 практически отсутствует, то это не позволяет увеличивать в них величину ионной проводимости путем гетеровалентного легирования, как это можно сделать в случае тисонитовых твердых растворов $Dy_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M = Ca, Sr) [41,42].

4. Заключение

Методом направленной кристаллизации выращены кристаллографически ориентированные монокристаллы DyF_3 — представителя структурной группы III из большого гомологического ряда трифторидов РЗЭ. Параметры элементарной ячейки трифторида диспрозия равны $a = 6.4603(2)$, $b = 6.9104(1)$, $c = 4.3808(2)$ Å.

Проведены температурные измерения ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллографически ориентированных образцов DyF_3. Обнаружена слабая анизотропия анионной проводимости DyF_3 с коэффициентом $\sigma_{\|b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$. Максимальная ионная проводимость наблюдается вдоль оси b: $\sigma_{\|b} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm при 500 K. Ромбические трифториды РЗЭ со структурой β-YF_3 из группы III, также как и тригональные трифториды РЗЭ со структурой LaF_3 из группы I, обладают практически трехмерной ионной 3D-проводимостью: $\sigma_{\|b,c}/\sigma_{\perp b,c} = 2{-}4$ при 300–500 K.

Показано, что в семействе ромбических RF_3, включающих соединения группы III и низкотемпературные модификации группы IV, при возрастании величины ионного радиуса катионов РЗЭ наблюдается уменьшение энтальпии активации фтор-ионного транспорта, приводящее к увеличению их ионной проводимости.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Том 2. Изд-во СПбУ, СПб (2010). 1000 с.
[2] B.P. Sobolev. The Rare Earth Thrifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
[3] A. Düvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C. **118**, *13*, 7117 (2014). https://doi.org/10.1021/jp410018t
[4] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 2103 (2014). https://doi.org/10.1021/am4052188
[5] O. Greis, J.M. Haschke. Rare Earth Fluorides. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (chapter 45), K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.). Elsevier North-Holland, Amsterdam. **5**, 387 (1982). https://doi.org/10.1016/S0168-1273(82)05008-9
[6] Б.П. Соболев. Кристаллография **64**, *5*, 701 (2019). https://doi.org/10.1134/S0023476119050199 [B.P. Sobolev. Crystallogr. Rep. **64**, *5*, 713 (2019). https://doi.org/10.1134/S1063774519050183]
[7] С.С. Бацанов, Е.В. Дулепов, Л.И. Кожевина. Журн. структ. химии **8**, *4*, 714 (1967).
[8] A.V. Chadwick, D.S. Hope, G. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. In: Fast Ion Transport in Solids, P. Vashishta, N. Mundy, G.K. Shenoy (Eds.). Elsevier North-Holland, Amsterdam. (1979). P. 683.
[9] A. Roos, F.C.M. van de Pol, J. Schoonman. Solid State Ionics. **13**, 1913 (1984).
[10] C. Hoff, H.D. Wiemhofer, O. Glumov, I.V. Murin. Solid State Ionics **101–103**, 445 (1997).
[11] V.V. Sinitsyn, O. Lips, A.F. Privalov, F. Fijara, I.V. Murin. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1201 (2003). https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00050-7
[12] Н.И. Сорокин, В.В. Гребенев, Д.Н. Каримов. ФТТ **63**, *9*, 1376 (2021). https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51313.054
[13] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев. Кристаллография **64**, *4*, 596 (2019). https://doi.org/10.1134/S0023476119040222
[14] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M.D. Valkovskii, T. Sramkova, A.A. Bystrova, B.P. Sobolev. Ionics **3**, 313 (1997).
[15] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер. ФТТ **44**, *2*, 272 (2002).
[16] В. Трновцова, П.П. Федоров, Б.П. Соболев, К.Б. Сейранян, С.А. Оганесян, М.Д. Вальковский. Кристаллография **41**, *4*, 731 (1996).
[17] V. Trnovcova L. Mitas, C. Jeskova, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Extended Abstracts. 6th Inter. Conf. on Solid State Ionics. Garmisch-Partenkirchen, Germany (1987). P. 236.
[18] F.H. Spedding, B.J. Beaudry, D.C. Henderson, J. Moorman. J. Chem. Phys. **60**, *4*, 1578 (1974). https://doi.org/10.1063/1.1681233

[19] G. Garton, P.J. Walker. Mater. Res. Bull. **13**, *2*, 129 (1978). https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90077-6
[20] J. Anders., N. Limberg, B. Paulus. Materials **15**, *17*, 6048 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15176048
[21] O. Greis, M.S.R. Cader. Thermochim. Acta **87**, 145 (1985). https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6
[22] A.V. Savinkov, S.L. Korableva, A.A. Rodionov, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin, M.S. Tagirov, H. Suzuki, K. Matsumoto, S. Abe. J. Phys. Condens. Matter. **20**, *48*, 485220 (2008). https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/48/485220
[23] A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, M.A. Malik, P. O'Brien, Y. Hasegawa. Bull. Chem. Soc. Jpn. **88**, *10*, 1453 (2015). https://doi.org/10.1246/bcsj.20150198
[24] D. Vojna, D.N. Karimov, A.G. Ivanova, P.A. Popov, H. Kumai, R. Yasuhara, O. Slezák, M. Smrž, T. Mocek. Opt. Mater. **142**, 114016 (2023). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016
[25] U.V. Valiev, D.N. Karimov, G.W. Burdick, R. Rakhimov, V.O. Pelenovich, D. Fu. J. Appl. Phys. **121**, *24*, 243105 (2017). https://doi.org/10.1063/1.4989839
[26] C. Saliman. Nucl. Instr. Meth. B. **267**, *14*, 2423 (2009). https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.001
[27] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, П.А. Попов, А.В. Кошелев, Н.В. Самсонова. Кристаллография **66**, *6*, 975 (2021). https://doi.org/10.31857/S0023476121060175 [D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, A.V. Koshelev, N.V. Samsonova, P.A. Popov. Crystallogr. Rep. **66**, *6*, 1113 (2021). https://doi.org/10.1134/S1063774521060171]
[28] Д.Н. Каримов, Д.С. Лисовенко, Н.Л. Сизова, Б.П. Соболев. Кристаллография **63**, *1*, 106 (2018). https://doi.org/10.7868/S0023476118010101 [D.N. Karimov, N.L. Sizova, B.P. Sobolev, D.S. Lisovenko. Crystallogr. Rep. **63**, *6*, 96 (2018). https://doi.org/10.1134/S1063774518010108]
[29] B.P. Sobolev; E.A. Sulyanova. Int. J. Mol. Sci. **24**, 17080 (2023). https://doi.org/10.3390/ijms242317080
[30] O. Greis, T. Petzel. Z. anorgan. und allgem. Chem. **403**, *1*, 1 (1974).
[31] D.N. Karimov, N.I. Sorokin. Solid State Ionics **417**, 116710 (2024). https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116710
[32] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. // ФТТ **25**, *6*, 1748 (1983).
[33] A. Roos, J. Schoonman. Solid State Ionics **1984**. *13*, 205 (1984).
[34] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **61**, *1*, 53 (2019). https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46893.181
[35] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск. (1978). С. 90.
[36] F. Wang, C. Grey. Chem. Mater. **9**, 1068 (1997).
[37] Н.И. Сорокин. Кристаллография **68**, *1*, 58 (2023). https://doi.org/10.31857/S0023476123010253
[38] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A. **32**, *5*, 751 (1976). https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
[39] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.I. Sorokin. Zeitschrift für Kristallographie **237**, *10–12*, 429 (2022). https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0032
[40] V. Trnovcova, L.S. Garashina, A. Skubla, P.P. Fedorov, R. Cicka, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev. Solid State Ionics 2003. **57**, 195 (2003). https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6
[41] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, *3*, 402 (2008).
[42] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Электрохимия **43**, *4*, 420 (2007).

Редактор Емцев В.В.