

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ТИСОНИТА (LaF_3) И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИХ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ

© 2019 г. Д. Н. Каримов^{1,*}, Н. И. Сорокин^{1,**}, В. И. Соколов², Б. П. Соболев¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: dnkarimov@gmail.com

** E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2018 г.

После доработки 19.02.2018 г.

Принята к публикации 19.04.2018 г.

Из расплава методом Бриджмена получены кристаллы $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) со структурой тисонита (LaF_3), исследованы их спектры оптического пропускания, зависимости параметров решетки, плотности, показателя преломления и фтор-ионной проводимости от содержания Eu^{2+} (y – мольная доля EuF_2). Кристаллы $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ являются однофазными, при $y \leq 0.12$ они кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$), при $y = 0.15$ наблюдается стабилизация высокотемпературной тисонитовой α -фазы (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$). Изученные кристаллы прозрачны в ИК-диапазоне до 12 мкм. Введение EuF_2 в матрицу NdF_3 приводит к монотонному уменьшению плотности и показателя преломления. Зависимость проводимости от состава $\sigma_{dc}(y)$ имеет немонотонный характер. Максимальной $\sigma_{dc} = 2.0 \times 10^{-4}$ См/см при 293 К обладает кристалл $\text{Nd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{F}_{2.97}$. Для него концентрация носителей заряда составляет $n_{mob} = 5.8 \times 10^{20}$ см⁻³, а их подвижность $\mu_{mob} = 2.2 \times 10^{-6}$ см²/Вс (при 293 К). Величина σ_{dc} для $\text{Nd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ в 2.5 раза меньше проводимости $\text{Ce}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, обладающего наилучшими электролитическими характеристиками среди твердых электролитов $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba).

DOI: 10.1134/S0023476119020140

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературная химия фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ), склонных к образованию нетипичной валентности R^{2+} (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}), отстает от состояния изученности химии трифторидов РЗЭ RF_3 . Это связано с тем, что отсутствие коммерческих реактивов RF_2 для названных РЗЭ требует их получения в лабораторных условиях. Контролировать степень восстановления РЗЭ затруднительно, поэтому всегда возникает вопрос о химическом составе кристаллов.

Фторидные материалы, содержащие ионы европия в низшей степени окисления ($2+$), представляют интерес как фторпроводящие твердые электролиты (ФТЭЛ), нарушения стехиометрии в которых достигаются гетеровалентными изоморфными замещениями РЗЭ R^{3+} на Eu^{2+} [1–3]. Настоящее исследование связано с поиском и оптимизацией по составу ФТЭЛ с участием дифторида EuF_2 , не углубляясь в проблемы его частич-

ного окисления. При низкой степени окисления Eu^{2+} кристаллы $R_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ можно рассматривать как псевдобинарные. Значительная доля окисленного до состояния Eu^{3+} переводит этот материал в трехкомпонентное состояние [4].

В качестве объекта исследования выбрана тисонитовая фаза $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$, образующаяся в системе $\text{EuF}_2\text{–NdF}_3$. Она представляет интерес как ФТЭЛ, являясь структурным аналогом высокопроводящих твердых электролитов $\text{Nd}_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [5–8]. Данное исследование имеет фундаментальное значение для развития высокотемпературной химии фторидов РЗЭ с нетипичной валентностью и фторидного материаловедения, поскольку базируется на использовании чистого компонента EuF_2 [9]. Практическое значение имеет получение впервые концентрационной серии тисонитовых кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$, в которых стехиометрия в структурном типе LaF_3 нарушается изоморфным введением иона евро-



Рис. 1. Внешний вид кристалла $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ и изготовленных элементов для исследований.

пия в состоянии окисления Eu^{2+} , по размерам слабо отличающегося от Sr^{2+} . Выращивание фторидных материалов с участием Eu^{2+} длительное время было затруднено из-за сложности стабилизации его двухвалентного состояния. Тисонитовые кристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M – Sr, Ba, двухвалентные РЗЭ; R – трехвалентные РЗЭ) представляют особый интерес с тех пор, как интенсивно стали создавать фтор-ионные источники тока [10–13], которые по многим параметрам могут конкурировать с литий-ионными. Ионный радиус Eu^{2+} близок к радиусу Sr^{2+} , но не равен ему. Результат замены Sr^{2+} в тисонитовых ФТЭЛ на ионы Eu^{2+} *a priori* предсказать невозможно.

Целью работы является получение впервые объемных кристаллов тисонитовой нестехиометрической фазы $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$), в которой стехиометрия нарушается введением Eu^{2+} , их характеристика и исследование концентрационной зависимости их фтор-ионной проводимости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовая диаграмма системы EuF_2 – NdF_3 не изучена. Однако система EuF_2 – NdF_3 аналогична системам MF_2 – NdF_3 (M = Ca, Sr, Ba) [14] и в первую очередь системе SrF_2 – NdF_3 ввиду близости ионных радиусов катионов Eu^{2+} (1.25 \AA для координационного числа 8) и Sr^{2+} (1.26 \AA). Введение EuF_2 в матрицу NdF_3 должно приводить к образованию нестехиометрической фазы $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$, имеющей широкую область гомогенности, с дефектной структурой тисонита (LaF_3). В изученной системе EuF_2 – LaF_3 область гомогенности тисонитовой фазы $La_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ имеет предел $y = 0.08$ [15].

Выращивание кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ проводили из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации в двухзонной установке с резистивным нагревом в многоячейстых графитовых тиглях в смешанной атмосфере ($He + HF + H_2$). Фтористый водород получали термическим разложением $BaF_2 \times HF$. В качестве исходных реактивов использовали порошки NdF_3 и EuF_3 (чистота 99.99 мас. %, Ланхит). Поликристаллический EuF_2 (параметр решетки $a = 5.842(1) \text{ \AA}$) получали взаимодействием расплава EuF_3 с элементарным кремнием по методике [9]. Для проведения ростовых экспериментов выбраны составы $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ с содержанием EuF_2 $y = 0$ – 0.15 (по шихте). Температурный градиент в ростовой зоне составлял $\sim 80 \text{ К/см}$. Скорость вывода тигля не превышала 3 мм/ч . Средняя скорость охлаждения кристаллов после роста составляла 100 К/ч . Потери на испарение не превышали 0.8 мас. \% . Были получены кристаллические булы диаметром 12 мм и длиной до 50 мм . Внешний вид кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ и изготовленных из них оптических образцов показан на рис. 1. Окраска образцов при естественном освещении изменяется от фиолетовой (для $y = 0$) до розовой с введением EuF_2 .

Рентгенофазовый анализ кристаллов выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение $CuK\alpha$). Регистрация дифрактограмм проводилась в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2014). Расчет параметров элементарной ячейки проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием пакета программ Jana2006. Образцы для исследований толщиной $h = 2$ – 3 мм вырезали из центральных участков кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ и полировали.

Плотность кристаллов ρ измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при комнатной температуре ($T = 293 \text{ К}$) с точностью не менее 0.01 г/см^3 .

Показатели преломления n кристаллов на длине волны $\lambda = 0.633 \text{ мкм}$ были измерены при $T = 293 \text{ К}$ с использованием призмного устройства связи Metricon 2010/M (Metricon corp.). Показатель преломления с точностью не хуже ± 0.0005 определяли из зависимости коэффициента отражения R излучения от угла падения θ в условиях нарушенного полного внутреннего отражения при ТЕ-поляризации падающего луча He-Ne-лазера по формуле:

$$n = N_p \sin \theta_{crit},$$

где $N_p = 2.15675$ – показатель преломления измерительной призмы прибора, θ_{crit} – критический угол полного внутреннего отражения.

Спектры пропускания кристаллов регистрировали с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) и ИК-фурье-спектрометра Nicolet Nexus 5700 (Thermo Scientific) в диапазоне длин волн $\lambda = 0.2\text{--}15$ мкм.

Электропроводность на постоянном токе σ_{dc} кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ определяли методом импедансной спектроскопии. Измерения выполняли в диапазонах частот $5\text{--}5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1\text{--}10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM-507) в вакууме ~ 1 Па при $T = 293$ К. Методика электрофизических измерений приведена в [16]. Относительная погрешность измерений σ_{dc} составляла 5%. В качестве материала инертных электродов использовалась серебряная паста (Leitsilber). Площадь электродных поверхностей составляла $S = 50\text{--}100$ мм². Кондуктометрические измерения проведены на неориентированных образцах, поскольку анизотропией электропроводности кристаллов нестехиометрических тисонитов можно пренебречь [7, 17]. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов при низких частотах указывает на ионный характер электропереноса в изученных кристаллах. Из годографов комплексного импеданса кристаллов с серебряными электродами находили объемное сопротивление R_b , из величины которого с учетом геометрических размеров образцов (h, S) рассчитывали электропроводность:

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

Электронная проводимость кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ весьма незначительна [18], а результаты исследования методом ЯМР F^{19} [19–21] указывают на то, что ионный перенос в них сосредоточен в пределах анионной (фторной) подрешетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры пропускания образцов кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ приведены на рис. 2а. Коротковолновый край пропускания составляет ~ 0.4 мкм. В ИК-области кристаллы прозрачны до 12 мкм. Интенсивные, характерные для ионов Eu^{3+} (переходы из основного 7F_0 состояния на 7F_4 и 7F_6 уровни $4f^6$ конфигурации иона Eu^{3+}) полосы поглощения в области 2 и 3.5 мкм наблюдаются в спектрах пропускания кристаллов EuF_{2+x} (рис. 2б). Эти полосы удобно использовать для экспрессного контроля наличия ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$, так как их спектральное положение приходится на диапазоны прозрачности матрицы NdF_3 . Данные полосы поглощения в выращенных в работе кристаллах $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ не детектируются, что указывает на возможное

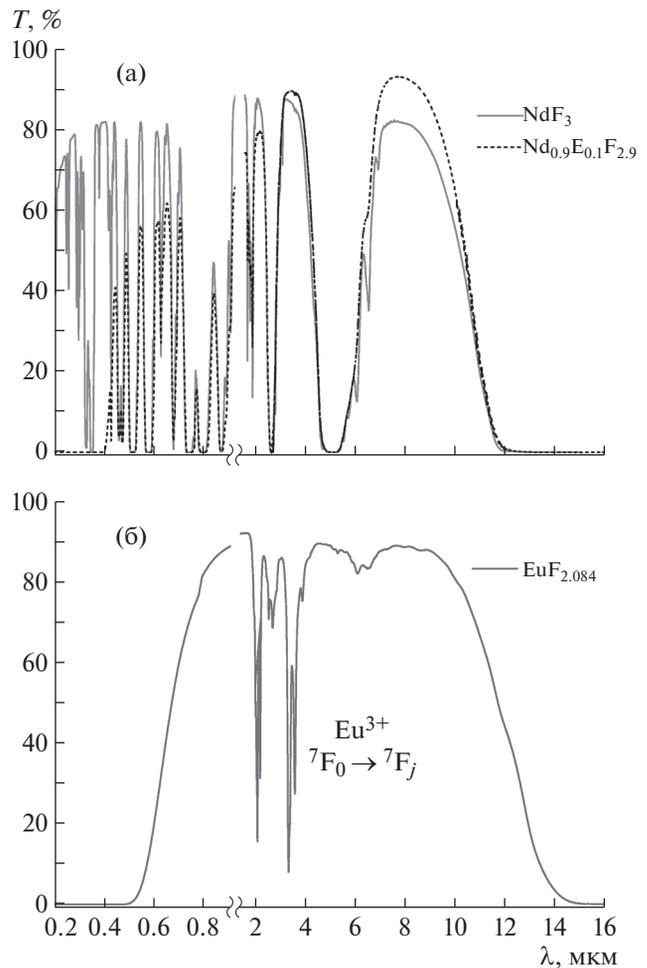


Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ для $y = 0, 0.1$ (а) и $\text{EuF}_{2.084}$ [2] (б). Толщина образцов $h = 2$ мм.

присутствие ионов Eu^{3+} только в фоновом количестве.

Рентгенофазовый анализ кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) показал, что все изученные образцы однофазные (рис. 3). При $y \leq 0.12$ они кристаллизуются в тригональной ячейке (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$). При дальнейшем увеличении содержания EuF_2 в кристаллах (до $y = 0.15$) наблюдается стабилизация высокотемпературной тисонитовой α -формы, структура которой подчиняется симметрии $P6_3/mmc$ с гексагональной ячейкой втрое меньшего объема ($Z = 2$). Концентрационный структурный переход с изменением объема элементарной ячейки и пространственной группы характерен для нестехиометрических тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La--Nd}$, $M = \text{Ca, Sr, Ba}$), что было показано в [22, 23].

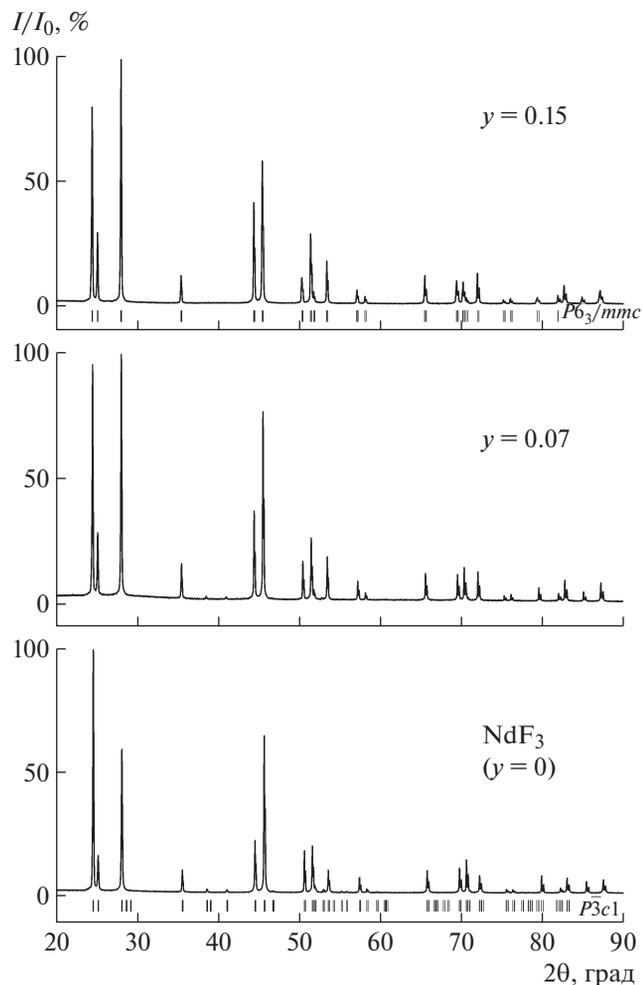


Рис. 3. Дифрактограммы образцов кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ для $y = 0, 0.07$ и 0.15 . Указаны положения рефлексов Брэгга для пр. гр. $P3c1$ и $P6_3/mmc$.

Параметры тригональной ячейки $a(y)$ и $c(y)$ для $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ слабоквадратично возрастают с увеличением мольной доли y и изменяются в пределах $a = 7.0295(3)–7.0475(1)$ и $c = 7.1981(3)–7.2311(1)$ Å для $y = 0–0.12$ соответственно (рис. 4). Состав $\text{Nd}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ ($y = 0.15$) характеризуется следующими параметрами гексагональной ячейки: $a = 4.0708(1)$, $c = 7.2391(3)$ Å. Зависимость плотности $\rho(y)$ имеет практически линейный характер в диапазоне составов $0.02 < y \leq 0.15$, значения плотности кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ изменяются в пределах от $6.490(5)$ до $6.326(10)$ г/см³ для $y = 0–0.15$ (рис. 4).

Концентрационная зависимость показателя преломления $n_o(y)$ кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ представлена на рис. 5 (кривая 1). Кристаллы являются одноосными и оптически отрицательны-

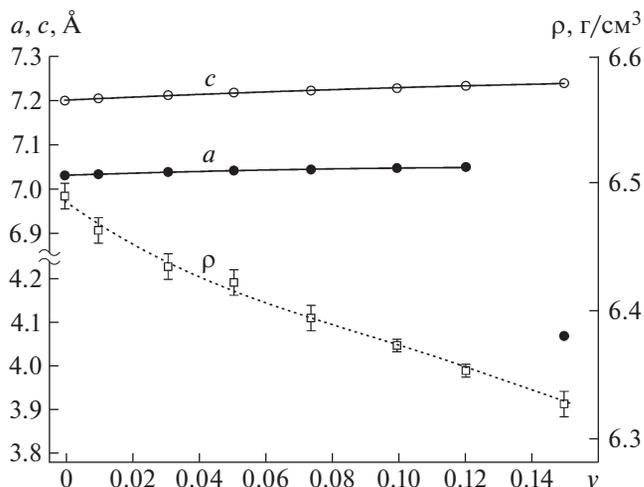


Рис. 4. Концентрационные зависимости параметров решетки (слева) и гидростатической плотности ρ (справа) кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$.

ми ($n_o > n_e$). Использование неориентированных образцов позволило исследовать только обыкновенный показатель n_o . Значения n_o ($\lambda = 0.633$ мкм) образцов с $y = 0–0.12$ монотонно уменьшаются в диапазоне от 1.618 до 1.595, что сравнимо с данными [24] по величинам показателей преломления кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0–0.12$) (рис. 5, кривые 2, 3). Отметим, что показатели преломления компонентов EuF_2 и SrF_2 этих кристаллов твердых растворов и их молекулярные рефракции R существенно различаются (для EuF_2 $n = 1.555$ [25], $R = 9.380$; для SrF_2 $n_D = 1.438$, $R = 7.710$ [26]).

Зависимость фтор-ионной проводимости $\sigma_{dc}(y)$ кристаллов $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ показана на рис. 6, она имеет немонотонный вид. При этом максимальная проводимость обнаружена у кристалла состава $\text{Nd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{F}_{2.97}$. Величина σ_{dc} для $\text{Nd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ равна 2.0×10^{-4} См/см при 293 К, что в 2.5 раза меньше проводимости кристалла $\text{Ce}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, который обладает наилучшими электролитическими характеристиками среди кристаллов $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba) [5, 8]. Для сравнения на рис. 6 приведена зависимость $\sigma_{dc}(y)$ для кристаллов нестехиометрической фазы $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ [5, 27]. Сравнение ионопроводящих свойств фаз $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ показывает, что их зависимости от содержания двухвалентных ионов Eu^{2+} и Sr^{2+} $\sigma_{dc}(y)$ практически совпадают. Максимум $\sigma_{dc}(y)$ для обеих тисонитовых фаз обнаружен при содержании компонента MF_2 ($M = \text{Eu}^{2+}, \text{Sr}$) $y = 0.024–0.03$. Проводимость наиболее проводя-

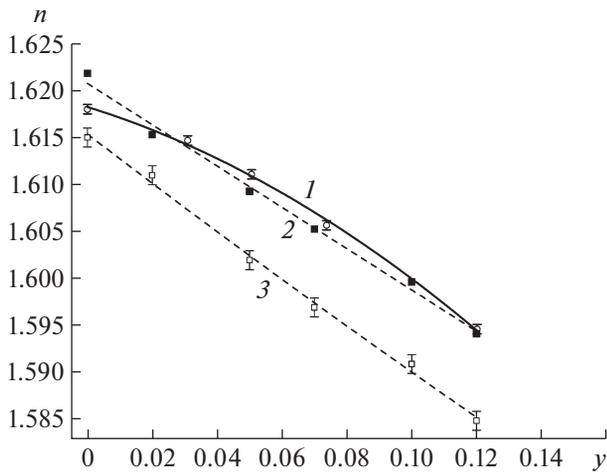


Рис. 5. Зависимости показателя преломления $n_o(y)$ кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ на длине волны $\lambda = 0.633$ мкм (1), зависимости $n_o(y)$ (2) и $n_e(y)$ (3) кристаллов $Nd_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($\lambda = 0.546$ мкм) [24].

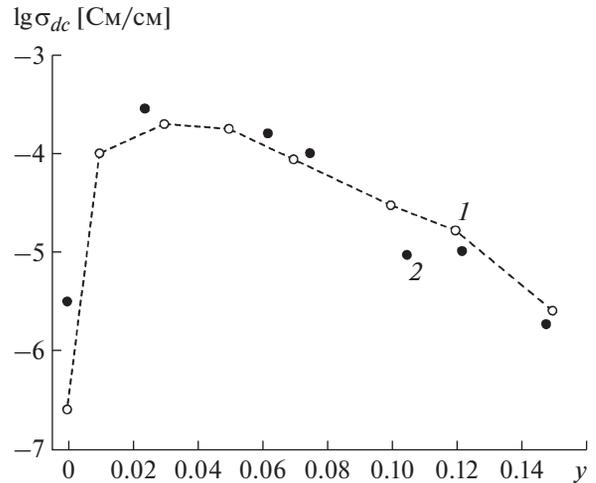


Рис. 6. Концентрационная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(y)$ для кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ (1) и $Nd_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (2) при $T = 293$ К.

шего кристалла $Nd_{0.97}Eu_{0.03}F_{2.97}$ лишь незначительно уступает $\sigma_{dc} = 2.9 \times 10^{-4}$ См/см кристалла $Nd_{0.976}Sr_{0.024}F_{2.976}$.

Гетеровалентные замещения в катионной подрешетке обуславливают появление подвижных вакансий фтора в анионной подрешетке кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$:



где V_F^+ – ионный носитель заряда. Механизм ионной проводимости в тисонитовой фазе $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ связан с миграцией примесно-индуцированных вакансий фтора V_F^+ в объеме кристаллов.

Концентрация носителей заряда в ионных проводниках $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ определяется механизмом образования “примесных” вакансий V_F^+ и может быть рассчитана:

$$n_{mob} = 2Zy/(\sqrt{3}a^2c),$$

где a и c – параметры решетки тисонитовой фазы, $Z = 2$ и 6 для гексагональной и тригональной сингоний соответственно. Подвижность анионных вакансий V_F^+ находили по формуле

$$\mu_{mob} = \sigma_{dc}/qn_{mob}.$$

Полученные значения n_{mob} и μ_{mob} для кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ приведены на рис. 7, где видно, что с ростом содержания EuF_2 поведение за-

висимостей $n_{mob}(y)$ и $\mu_{mob}(y)$ различно. С увеличением y значения n_{mob} растут линейно, в то время как зависимость $\mu_{mob}(y)$ монотонно уменьшается. Падение величины σ_{dc} кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$ в этом интервале составов вызвано уменьшением подвижности носителей заряда вследствие ионных взаимодействий между ними. Характеристики носителей заряда для наиболее проводящего кристалла $Nd_{0.97}Eu_{0.03}F_{2.97}$ составляют $n_{mob} = 5.8 \times$

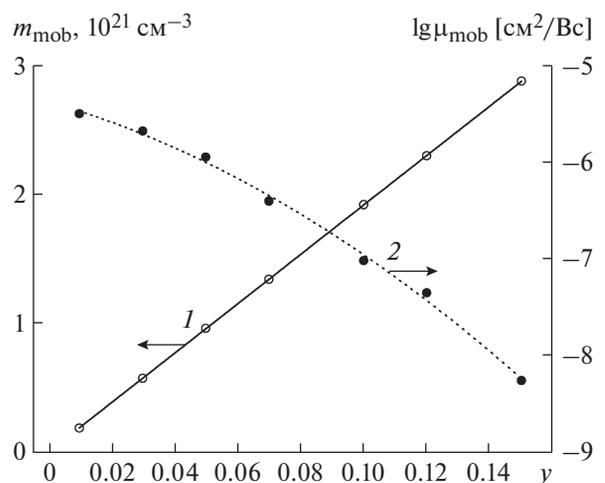


Рис. 7. Зависимости концентрации $n_{mob}(y)$ (1) и подвижности $\mu_{mob}(y)$ при $T = 293$ К (2) от содержания Eu^{2+} (y) для кристаллов $Nd_{1-y}Eu_yF_{3-y}$.

$\times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $\mu_{\text{mob}} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $T = 293 \text{ К}$.

ВЫВОДЫ

Из расплава методом Бриджмена выращены кристаллы тисонитовой нестехиометрической фазы $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$), проведено исследование их оптических, спектроскопических и проводящих характеристик. Концентрационная зависимость плотности, параметров решетки с увеличением доли EuF_2 (y) носит монотонный убывающий характер. По данным рентгенофазового анализа для составов с $y > 0.12$ наблюдается характерный концентрационный структурный переход с изменением объема элементарной ячейки и пространственной группы ($P\bar{3}c1 \rightarrow P6_3/mmc$). Зависимость проводимости от содержания Eu^{2+} $\sigma_{dc}(y)$ носит немонотонный характер с выраженным максимумом в области $y \approx 0.03$. Максимальная проводимость кристалла $\text{Nd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ $\sigma_{dc} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ ($T = 293 \text{ К}$). Механизм ионного переноса в изученных кристаллах $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ обусловлен прыжковыми перемещениями подвижных вакансий фтора, являющимися носителями заряда. Сравнение ионопроводящих свойств кристаллов фаз $\text{Nd}_{1-y}\text{Eu}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ показывает, что их зависимости $\sigma_{dc}(y)$ практически совпадают.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00707) в части выращивания кристаллических образцов и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части исследования их характеристик с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Тез. докл. междунар. конф. “Стекла и твердые электролиты”. Санкт-Петербург. Россия. 17–19 мая. 1999. С. 27.
2. Соболев Б.П., Туркина Т.М., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 702.
3. Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Тез. докл. Первого Рос. кристаллограф. конгресса. Москва. 21–26 ноября 2016. Москва, 2016. С. 85.
4. Каримов Д.Н., Попов П.А., Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 413.
5. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
6. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Фистуль В.И. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 638.
7. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
8. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Photonic and electronic properties of fluoride materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
9. Каримов Д.Н., Ильина О.Н., Иванова А.Г. и др. // Патент РФ на изобретение RU 2627394, приоритет от 13.12.2016. г.
10. Потанин А.А. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58.
11. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
12. Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 4943.
13. Gschwind F., Rodriguez-Garsia G., Sandbeck D.J.S. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76.
14. Sobolev B.P. The high temperature chemistry of rare earth trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona: Institut d’Estudis Catalans, Spain, 2000, 520 p.
15. Виноградова-Жаброва А.С., Финкельштейн Л.Д., Бамбуров В.Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 2. С. 389.
16. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
17. Roos A., Aalders A.F., Schoonman J. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 571.
18. Roos A., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 205.
19. Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 135.
20. Aalders A.F., Polman A., Arts A.F.M., de Wijn H.W. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 539.
21. Denecke M.A., Gunser W., Privalov A.V., Murin I.V. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 327.
22. Болотина Н.Б., Черная Т.С., Калюканов А.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 391.
23. Болотина Н.Б., Черная Т.С., Верин И.А. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 36.
24. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 954.
25. Axe J.D., Pettit G.D. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 4. P. 621.
26. Константинова А.Ф., Кривандина Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 990.
27. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.