

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4; 546.161+546.663; 548.55

АНИЗОТРОПИЯ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ TbF₃

© 2019 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Д. Н. Каримов¹, Б. П. Соболев¹¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.09.2017 г.

После доработки 25.09.2017 г.

Принята к публикации 07.12.2017 г.

Проведены температурные (375–830 К) измерения ионной проводимости монокристаллов трифторида тербия (структурный тип β -YF₃) по трем кристаллографическим осям a , b и c элементарной ячейки. Обнаружено, что кристаллы TbF₃ (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnma$) обладают слабой анизотропией электропроводности, которая составляет $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} \approx 2$. Величина проводимости кристалла вдоль оси b равна $\sigma_{\parallel b} = 8 \times 10^{-6}$ См/см при 500 К. Обсуждается эффект анизотропии фтор-ионной проводимости в редкоземельных фторидах со структурами β -YF₃, LaF₃ (тисонита) и β -BaTm₂F₈ в связи с особенностями их атомного строения.

DOI: 10.1134/S0023476119040222

ВВЕДЕНИЕ

Эффект анизотропии ионной проводимости во фторидах, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), представляет большой интерес для изучения механизма ионного переноса во фторпроводящих твердых электролитах (ФТЭЛ). Экспериментальные данные по электропроводности ФТЭЛ, измеренной в различных кристаллографических направлениях, позволяют выявить структурные пути ионного транспорта и изучить связь ионной проводимости с особенностями кристаллического строения. Однако исследования анизотропии ионного переноса во фторидных кристаллах малочисленны и затруднены рядом обстоятельств.

Для проведения таких экспериментов требуются крупные монокристаллы высокого качества, размеры которых должны превышать 3–5 мм. Отметим, что рост кристаллов фторидов осложняется их высокой реакционной способностью и пиролизом. Электрофизические измерения для определения статической электропроводности на постоянном токе (*direct current conductivity* – σ_{dc}) необходимо проводить методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне частот. При этом особое внимание следует уделять разделению объемного импеданса и импеданса границы кристалл/электрод. К настоящему времени исследования анизотропии ионной проводимости (по ионам F⁻) проведены лишь для незначительного числа ориентированных монокристаллов РЗЭ-содержащих фторидов LaF₃ [1–4],

La_{1-y}Ba_yF_{3-y} [5, 6], R_{1-y}Sr_yF_{3-y} (R = Ce, Pr) [7], HoF₃ [8], Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃ [9] и BaR₂F₈ (R = Er_{0.945}Tm_{0.055}) [10].

Трифторид тербия относится к группе трифторидов РЗЭ (TbF₃, DyF₃ и HoF₃) со структурой типа β -YF₃, которые не имеют полиморфных превращений вплоть до плавления. Кристаллы TbF₃ рассматриваются как перспективный материал для магнитооптических приборов и устройств [11]. В [12] получена лазерная генерация в кристалле TbF₃ в зеленой области спектра при диодной накачке.

Целью работы являются исследование температурных зависимостей ионной проводимости кристаллов TbF₃ по разным кристаллографическим направлениям и сравнение эффекта анизотропии ионного переноса в РЗЭ-содержащих фторидах в связи с особенностями их кристаллического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов. Кристаллы TbF₃ выращены из расплава ($T_{fus} = 1166 \pm 10^\circ\text{C}$) методом вертикальной направленной кристаллизации в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере SF₄ [13]. В качестве исходного реактива использовали трифторид тербия, синтезированный из оксида тербия (99.998%) гидрофторидным методом. Процесс кристаллизации проводили с использованием ориентированных вдоль направления

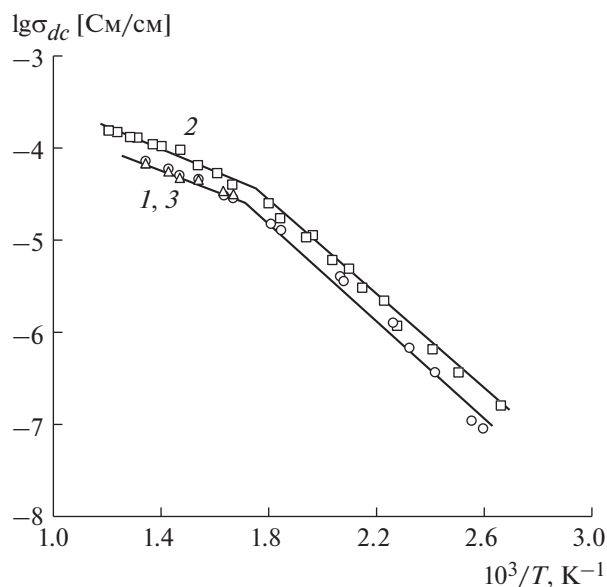


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(T)$ монокристаллов TbF_3 : 1 – $\sigma_{\parallel a}$, 2 – $\sigma_{\parallel b}$ и 3 – $\sigma_{\parallel c}$.

[010] монокристаллических затравок TbF_3 , предварительно полученных при спонтанной кристаллизации расплава. Скорость опускания тигля составляла 3 мм/ч при температурном градиенте в ростовой зоне $65^\circ C/cm$. Скорость охлаждения кристаллов после завершения процесса кристаллизации составляла $50^\circ C/ч$. Потери вещества на испарение не превышали 0.5 мас. %. Получены кристаллические булы диаметром 40 мм и длиной 30 мм. Некоторые булы имели трещины вдоль плоскостей спайности (010), что учитывалось при ориентировке образцов. Содержание кислородных примесей в кристаллах не превышало 200 ppm (метод вакуумного плавления).

Кристаллы TbF_3 относятся к ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$, $Z=4$. Параметры элементарной ячейки $a = 6.5109(3)$, $b = 6.9482(3)$, $c = 4.3886(2)$ Å (порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение CuK_α) согласуются с [14, 15].

Измерение электропроводности. Статическую электропроводность σ_{dc} на постоянном токе определяли из спектров комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ в диапазоне частот $5-5 \times 10^5$ Гц (прибор Tesla BM-507). Описание экспериментальной установки (собственная конструкция и изготовление СКБ ИК РАН) приведено в [16]. Для кондуктометрических измерений из кристаллической булы вырезали плоскопараллельные образцы толщиной 2.2 мм, ориентированные по осям a , b и c ромбической элементарной ячейки (с точностью до $30'$). В качестве электродов применяли графитовую пасту DAG-580, площадь электродов составляла 25–55 мм². Измерения импеданса

$Z^*(\omega)$ электрохимической системы электрод С–кристалл TbF_3 –электрод С проводили в интервале температур 375–830 К в вакууме ~ 0.1 Па.

Наличие блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов в спектрах импеданса $Z^*(\omega)$ свидетельствует об ионном характере электропроводности кристаллов TbF_3 . Объемное сопротивление R_b монокристаллического образца определяли по пересечению годографа комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ с осью активных сопротивлений $Re [Z^*(\omega)]$. Расчет удельной электропроводности образцов проводили с учетом их геометрических размеров:

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

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

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

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

Анизотропия ионной проводимости кристаллов TbF_3 . Температурные зависимости проводимости TbF_3 по осям a , b и c элементарной ячейки показаны на рис. 1. Далее при обозначении проводимости по кристаллографическим осям индекс dc опустим. Максимальные значения σ_{dc} наблюдаются вдоль оси b . Температурные зависимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\parallel a}(T)$ разбиваются на два участка при $T_0 = 550-600$ К. На каждом участке зависимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\parallel a}(T)$ описываются уравнением Аррениуса–Френкеля. Излом при $T = T_0$ указывает на смену механизма ионного переноса в этой области температур. Зависимость $\sigma_{\parallel c}(T)$ удалось измерить только на высокотемпературном участке 599–744 К из-за частичного пирогидролита образца.

Параметры ионного переноса вдоль направлений a , b и c приведены в табл. 1. Заметим, что для всех трифторидов РЗЭ со структурами $\beta-YF_3$ и LaF_3 выполняется неравенство $\Delta H_{\sigma,1} > \Delta H_{\sigma,2}$, обусловленное участием вакансий фтора различных кристаллографических позиций в механизме ионного переноса для низко- и высокотемпературных областей. Полученные значения высоко- и низкотемпературных энтальпий активации ионного переноса для кристалла TbF_3 близки к активационным энтальпиям $\Delta H_{\sigma,1} = 0.65-0.75$ эВ и $\Delta H_{\sigma,2} = 0.37-0.45$ эВ для изученных в [8, 9, 17] кристаллов RF_3 (R – РЗЭ) со структурой типа $\beta-YF_3$.

На рис. 1 видно хорошее совпадение кондуктометрических данных по осям a и c : $\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel c} \approx 1$.

Таблица 1. Параметры ионного переноса в кристаллах TbF₃ по разным кристаллографическим направлениям

Направление	Низкотемпературная область	Высокотемпературная область
[100] ось <i>a</i>	$A_1 = 3.5 \times 10^3$ СмК/см $\Delta H_{\sigma,1} = 0.61 \pm 0.02$ эВ $\sigma_{\parallel a} = 9.0 \times 10^{-8}$ См/см (385 К)	$A_2 = 7$ СмК/см $\Delta H_{\sigma,2} = 0.31 \pm 0.03$ эВ $\sigma_{\parallel a} = 7.2 \times 10^{-5}$ См/см (744 К)
[010] ось <i>b</i>	$A_1 = 6.1 \times 10^3$ СмК/см $\Delta H_{\sigma,1} = 0.61 \pm 0.02$ эВ $\sigma_{\parallel b} = 1.5 \times 10^{-7}$ См/см (390 К)	$A_2 = 10$ СмК/см $\Delta H_{\sigma,2} = 0.31 \pm 0.04$ эВ $\sigma_{\parallel b} = 1.4 \times 10^{-5}$ См/см (830 К)
[001] ось <i>c</i>		$A_2 = 3$ СмК/см $\Delta H_{\sigma,2} = 0.26 \pm 0.04$ эВ $\sigma_{\parallel c} = 6.9 \times 10^{-5}$ См/см (744 К)

Кристаллы TbF₃ обладают незначительной анизотропией ионной проводимости $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} \approx 2$ в интервале температур 375–830 К. В изовалентном твердом растворе Gd_{0.5}Y_{0.5}F₃ со структурой типа β-YF₃ она практически исчезает: $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 1.1$ [9].

Ионная проводимость ромбических трифторидов РЗЭ обусловлена трансляционными перескоками ионов фтора в кристаллической решетке [18]. Незначительная величина анизотропии σ_{dc} трифторида TbF₃ указывает на то, что в его структуре нет выделенных каналов проводимости, по-

этому наблюдается 3D-проводимость. Область растворимости гетеровалентных примесей в структуре типа β-YF₃ практически отсутствует [19], что не позволяет увеличивать значение σ_{dc} путем гетеровалентного легирования.

Эффект анизотропии ионной проводимости в РЗЭ-содержащих фторидах. Экспериментальные данные по анизотропии проводимости РЗЭ-содержащих фторидов даны в табл. 2. Видно, что анизотропный эффект ионного переноса в простых трифторидах РЗЭ является слабым. Это обусловлено близостью атомного строения трифторидов РЗЭ структурных типов β-YF₃ и LaF₃ (рис. 2) [20]. В структуре этих плотноупакованных трифторидов РЗЭ образуются дефекты (катионные и фторные вакансии) по механизму Шоттки. При этом подвижными являются вакансии фтора, определяющие природу ионной проводимости. Путь наивысшей проводимости в трифторидах РЗЭ имеет кристаллографическую направленность: ось *b* для структуры β-YF₃ и ось *c* для структуры LaF₃.

В структурном мотиве β-YF₃ [21] вдоль оси *b* чередуются анионные слои, образованные атомами F₁, и катион-анионные слои, содержащие атомы РЗЭ и F₂. Отношение анионов разных типов в элементарной ячейке β-YF₃ равно F₁ : F₂ = 2 : 1. Согласно [8, 18] при $T < T_0$ анионный перенос происходит во фторной подсистеме F₁, при $T \approx T_0$ имеет место обмен вакансиями фтора между подсистемами F₁ и F₂, при $T > T_0$ анионный перенос происходит по всем фторным позициям.

Таблица 2. Анизотропия ионной проводимости фторидных кристаллов

Кристалл	Тип структуры	<i>T</i> , К	σ_{dc} , См/см	Анизотропия σ_{dc}	Литература
TbF ₃	β-YF ₃ , пр. гр. <i>Pnma</i>	500	8×10^{-6} ($\sigma_{\parallel b}$)	$\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = 2$ $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 2$	настоящая работа
HoF ₃		500	5×10^{-6} ($\sigma_{\parallel b}$)	$\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = 1$ $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 1$	[8]
Gd _{0.5} Y _{0.5} F ₃		500	1.6×10^{-5} ($\sigma_{\parallel b}$)	$\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = 1.1$ $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 1.1$	[9]
LaF ₃	LaF ₃ , пр. гр. <i>P3c1</i>	500	1.5×10^{-3} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1.6$	[1]
		500	3×10^{-4} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 4$	[3]
		300	1×10^{-6} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1.6$	[2]
		300	7×10^{-7} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 2$	[4]
Ce _{0.98} Sr _{0.02} F _{2.98}		320	1.7×10^{-3} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 3-4$	[7]
Pr _{0.98} Sr _{0.02} F _{2.98}		320	1.3×10^{-3} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 3-4$	[7]
La _{0.896} Ba _{0.104} F _{2.896}	LaF ₃ , пр. гр. <i>P6₃/mmc</i>	500	1×10^{-2} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1$	[6]
Ce _{0.92} Sr _{0.08} F _{2.92}		320	6×10^{-4} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1$	[7]
Nd _{0.85} Sr _{0.15} F _{2.85}		320	1.1×10^{-7} ($\sigma_{\parallel c}$)	$\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 1$	[7]
BaR ₂ F ₈ , R = Er _{0.945} Tm _{0.05} Ho _{0.005}	β-BaTm ₂ F ₈ , пр. гр. <i>C2/m</i>	500	1×10^{-5} ($\sigma_{\parallel a}$)	$\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel b} = 3$ $\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel c} = 14$	[10]

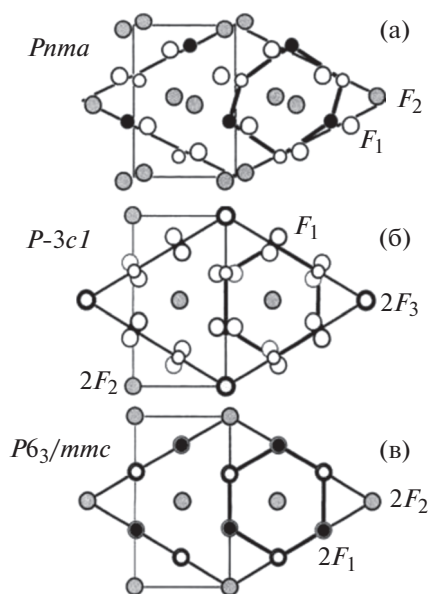


Рис. 2. Проекция ромбической структуры YF₃ вдоль оси *b* (а), тригональной структуры LaF₃ вдоль оси *c* (б) и гексагональной структуры LaF₃ вдоль оси *c* (в) [19].

Структура LaF₃ является диморфной [22]. Низкотемпературная форма относится к пр. гр. $P\bar{3}c1$ ($Z = 6$), высокотемпературная — к пр. гр. $P6_3/mmc$ ($Z = 2$). Тригональная структура тисонита имеет три анионные подсистемы $F_1 : F_2 : F_3 = 12 : 4 : 2$. В тригональном мотиве LaF₃ [23] вдоль оси *c* чередуются чисто анионные слои, образованные атомами F₁, и катион-анионные слои, содержащие близкие по динамическим свойствам атомы F₂ и F₃. При совпадении структурных позиций $F_2 = F_3$ тригональная тисонитовая структура переходит в гексагональную модификацию [24], для которой выполняется соотношение $F_1 : F_{2,3} = 2 : 1$. Введение гетеровалентных катионов M^{2+} стабилизирует гексагональную тисонитовую структуру в нестехиометрических фазах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ [25, 26]. Для тисонитовых кристаллов RF₃ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ анионный перенос происходит сначала во фторной подсистеме F₁, затем наблюдается обмен вакансиями фтора между подсистемами F₁ и F_{2,3}.

Следует подчеркнуть сильное различие абсолютных величин σ_{dc} ромбических и тисонитовых трифторидов РЗЭ RF₃, которое с кристаллохимических позиций объясняется понижением координационного числа (КЧ) катиона R^{3+} для структурного типа β -YF₃ по сравнению с типом LaF₃ (тисонита) [27, 28]. Типичным полиэдром редкоземельного катиона R^{3+} является тригональная призма, обеспечивающая минимальное КЧ = 6. Способ пространственного расположения таких

призм приводит к увеличению КЧ = 9 для структуры β -YF₃ и КЧ = 11 для тисонитовых структур. В структуре β -YF₃ затруднено образование анион-дефицитных твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ и, как следствие, появление анионных вакансий (носителей заряда).

Низкосимметричные моноклинные РЗЭ-содержащие соединения со структурой типа β -BaTm₂F₈ обладают более сильной анизотропией ионной проводимости (табл. 2). В системах BaF₂-RF₃ ($R = Dy-Lu$) [19] морфотропный переход от нестехиометрических фаз BaR₂F₈ (BaF₂ : RF₃ = 1 : 2) типа тисонита к упорядоченным соединениям типа β -BaTm₂F₈ сопровождается кардинальными изменениями кристаллической структуры. В структурном мотиве β -BaTm₂F₈ [29] катионы имеют различающиеся координации по фтору: КЧ = 12 для Ba²⁺ и КЧ = 8 для R³⁺. Редкоземельные полиэдры образуют трехмерный каркас, построенный из перпендикулярных оси *c* слоев, составленных шестичленными кольцами из редкоземельных полиэдров, в пустотах которого расположены Ba²⁺. Редкоземельные полиэдры в слоях имеют только реберные связи F-F.

Направление реберных связей F-F редкоземельных полиэдров совпадает с осью *a* моноклинной ячейки. По-видимому, это обуславливает путь наивысшей проводимости вдоль оси *a* в структуре β -BaTm₂F₈. Однако значения ионной проводимости соединений типа β -BaTm₂F₈ являются низкими ($\sigma_{dc} = 10^{-6}-10^{-5}$ См/см при 500 К [10, 30]). Область растворимости гетеровалентных примесей в структуре типа β -BaTm₂F₈ практически отсутствует.

Таким образом, эффект анизотропии фтор-ионной проводимости в РЗЭ-содержащих фторидах довольно слабый и высокая проводимость у них реализуется при условии высокой координации фторами катионов, образующих структурный каркас.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены температурные измерения $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов TbF₃ (структурный тип β -YF₃) по осям *a*, *b* и *c* ромбической элементарной ячейки. В интервале 375–830 К наблюдается слабая анизотропия анионной проводимости: $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} \approx 2$ (для осей *a* и *b* кондуктометрические данные совпадают). Ромбические трифториды РЗЭ типа β -YF₃, так же как и тригональные трифториды РЗЭ типа LaF₃ ($\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} = 2-4$ при 300–500 К), обладают ионной 3D-проводимостью. Введение катионов M^{2+} в тисонитовые матрицы RF₃ подавляет эффект анизотропии. Моноклинные РЗЭ-содержащие фторидные соединения ти-

па β -BaTm₂F₈ имеют более выраженную анизотропию ионной проводимости ($\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel c} = 14$ при 500 К).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chadwick A.V., Hope D.S., Jaroszkiewicz G., Strange J.H.* // Fast Ion Transport in Solids / Eds. Vashishta P. et al. Amsterdam: Elsevier North-Holland, 1979. P. 683.
2. *Schoonman J., Oversluizen G., Wapenaar K.E.D.* // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 211.
3. *Hoff C., Wiemhofer H.D., Glumov O., Murin I.V.* // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 445.
4. *Sinitsyn V.V., Lips O., Privalov A.F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. P. 1201.
5. *Roos A., Buijs M., Schoonman J.* // Rad. Eff. 1983. V. 75. P. 47.
6. *Roos A., van de Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191.
7. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
8. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 272.
9. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Valkovskii M.D. et al.* // Ionics. 1997. V. 3. P. 313.
10. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Bystrova A.A. et al.* // Solid State Ionics. 1998. V. 106. P. 301.
11. *Vsliev U.V., Karimova D.N., Burdick G.W. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 24. P. 243105.
12. *Metz Ph.W., Marzahl D.T., Majid A., Krankel Ch.* // Laser Photonics Rev. 2016. V. 10. № 2. P. 335.
13. *Каримов Д.Н., Лисовенко Д.С., Сизова Н.Л., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 106.
14. *Zalkin A., Templeton D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 10. P. 2453.
15. *Greis O., Petzel T.* // Z. Anorgan. Allgem. Chem. 1974. B. 403. № 1. S. 1.
16. *Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1748.
17. *Трновцова В., Федоров П.П., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 731.
18. *Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1978. С. 90.
19. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona; Ed. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans. Pt. 1. 2000. 520 p.
20. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 2. С. 294.
21. *Zalkin A., Templeton D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2453.
22. *Greis O., Cader M.S.R.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. P. 145.
23. *Mansmann M.* // Z. Kristallogr. 1965. B. 122. № 5–6. S. 375.
24. *Schlyter K.* // Arkiv Kemi. 1953. V. 5. № 1. P. 73.
25. *Отрощенко Л.П., Александров В.Б., Максимов Б.А. и др.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 4. С. 518.
26. *Болотина Н.Б., Черная Т.С., Калюканов А.И. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 391.
27. *Гарашина Л.С., Закалюкин Р.М., Кривандина Е.А. и др.* // Тез. докл. II Нац. кристаллохим. конф. Черноголовка. 2000. С. 163.
28. *Trnovcova V., Garashina L.S., Skubla A. et al.* // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 195.
29. *Изотова О.Е., Александров В.Б.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. С. 1037.
30. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 5. С. 585.