

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4+546.161+548.55

### ФТОР-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$

© 2019 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup>, Д. Н. Каримов<sup>1</sup>, И. С. Волчков<sup>1</sup>, Ю. В. Григорьев<sup>1</sup>, Б. П. Соболев<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.

После доработки 14.01.2019 г.

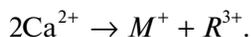
Принята к публикации 28.01.2019 г.

Исследована температурная (479–827 К) зависимость фтор-ионной проводимости кристаллов нестехиометрической фазы  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  со структурой типа флюорита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , параметр решетки  $a = 5.5785(1) \text{ \AA}$ ). Кристаллы получены из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере  $\text{SF}_4$ . В структуре кристаллов  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  наиболее вероятно образование октаэдро-кубических кластеров дефектов  $\{(\text{Na}, \text{Tb})_8[\text{Tb}_6\text{F}_{37}]\text{F}_{32}\}$ . Величина ионной проводимости  $\sigma_{dc} = 2.6 \times 10^{-6}$  и  $3 \times 10^{-3} \text{ См/см}$  при 500 и 827 К соответственно. Предложена кристаллофизическая модель ионного переноса в кристаллах  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$ . Рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда, которые составляют  $n_{mob} = 1.45 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_{mob} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сВ}$  при 500 К.

DOI: 10.1134/S0023476119040234

#### ВВЕДЕНИЕ

В области средних составов бинарных систем  $\text{MF}-\text{RF}_3$  ( $M$  – щелочные элементы Na, K, Rb и  $R$  – редкоземельные элементы Y, La–Lu) существуют нестехиометрические фазы переменного состава (анион-избыточные твердые растворы)  $M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  со структурой типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) [1–3]. В этих системах ни один из компонентов  $\text{MF}$  и  $\text{RF}_3$  не имеет флюоритовой модификации, поэтому появление нестехиометрических флюоритовых фаз  $M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  свидетельствует о стабилизации флюоритовой структуры при гетеровалентных замещениях:



Флюоритовые фазы  $M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  имеют области гомогенности, ширина которых в зависимости от качественного состава изменяется в интервале 49–67 мол. %  $\text{RF}_3$ . С точки зрения фундаментальных исследований нестехиометрические фазы  $M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  представляют интерес как структурно-разупорядоченные кристаллы с высоким содержанием дефектов. Кристаллы  $M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  обладают высокой фтор-ионной проводимостью [4–10] и являются перспективными материалами для ионики и фотоники [11].

Экспериментальные исследования фторидных систем  $\text{KF}-\text{RF}_3$  и  $\text{RbF}-\text{RF}_3$ , получение в монокристаллической форме нестехиометрических

флюоритов с высоким содержанием фторидов калия и рубидия осложнены высокой гигроскопичностью  $\text{MF}$ . Несмотря на то что системы с участием  $\text{KF}$  и  $\text{RbF}$  интенсивно изучались, многие опубликованные данные искажены пирогидролитом [2, 3].

Как компонент  $\text{NaF}$  является химически более устойчивым соединением, чем  $\text{KF}$  и  $\text{RbF}$ . В натрий-редкоземельных системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  образуются флюоритовые нестехиометрические фазы  $\text{Na}_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  при  $R = \text{Pr}-\text{Lu}$ , Y (исключая La). Фазы  $\text{Na}_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  с  $R = \text{Dy}-\text{Lu}$ , Y плавятся конгруэнтно и сохраняются в метастабильном состоянии при охлаждении. Для  $R = \text{Dy}-\text{Lu}$ , Y из расплава методом Бриджмена были выращены серии кристаллов  $\text{Na}_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  [12, 13] и исследована их ионная проводимость [7–10]. По величине ионной проводимости кристаллы  $\text{Na}_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  ( $R = \text{Dy}-\text{Lu}$ , Y) относятся к среднетемпературным твердым электролитам. Также изучались магнитные [14], оптические [12, 13], лазерные [13, 15], сцинтилляционные [16] и механические свойства [12, 17] этих кристаллов.

Представляет интерес расширить семейство кристаллических твердых электролитов  $\text{Na}_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ , включив в его состав кристаллы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}F_{2+2x}$ . Флюоритовая нестехиометрическая фаза  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}F_{2+2x}$  в системе  $\text{NaF}-\text{TbF}_3$  имеет область гомогенности 49–

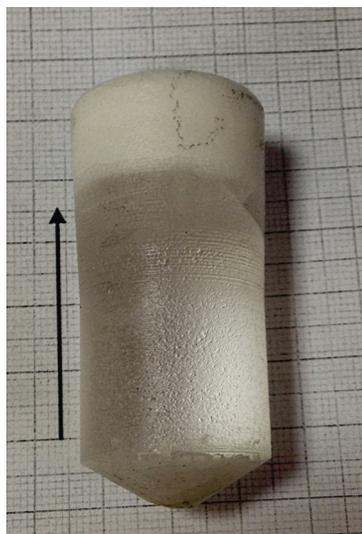


Рис. 1. Внешний вид кристаллической були  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$ . Стрелкой указано направление роста.

66 мол. %  $\text{TbF}_3$  при эвтектической температуре [1, 18]. Содержание  $\text{TbF}_3$  в составе пологого температурного максимума флюоритовой фазы, конгруэнтно плавящейся при температуре  $T = 1058 \pm 5^\circ\text{C}$ , равно  $65 \pm 2$  мол. % ( $x \sim 0.15$ ). Сложность выращивания кристаллов флюоритовой фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  связана с переходным (от конгруэнтного к инконгруэнтному) характером ее плавления в отличие от отчетливо конгруэнтного плавления других фаз  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  ( $\text{R} = \text{Dy-Lu, Y}$ ). При охлаждении граничных составов  $\text{Na}_{0.51}\text{Tb}_{0.49}\text{F}_{1.98}$  и  $\text{Na}_{0.34}\text{Tb}_{0.66}\text{F}_{2.32}$  из области гомогенности фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  происходит их распад по эвтектоидной схеме при 800 и  $755^\circ\text{C}$  соответственно. Однако при быстром охлаждении выращенных кристаллов ниже  $750^\circ\text{C}$  возможно их получение в метастабильном состоянии. В [19] была продемонстрирована возможность получения из расплава методом Бриджмена кристаллов  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  для магнитооптических исследований.

Целью работы являются получение кристаллов состава  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$ , исследование температурной зависимости их ионной проводимости и рассмотрение кристаллофизической модели ионного переноса в этих кристаллах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выращивание кристаллов  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  (состав приведен по шихте) проводили из расплава методом Бриджмена в графитовых тиглях с использованием фторирующей атмосферы  $\text{CF}_4$ . Методика роста кристаллов  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

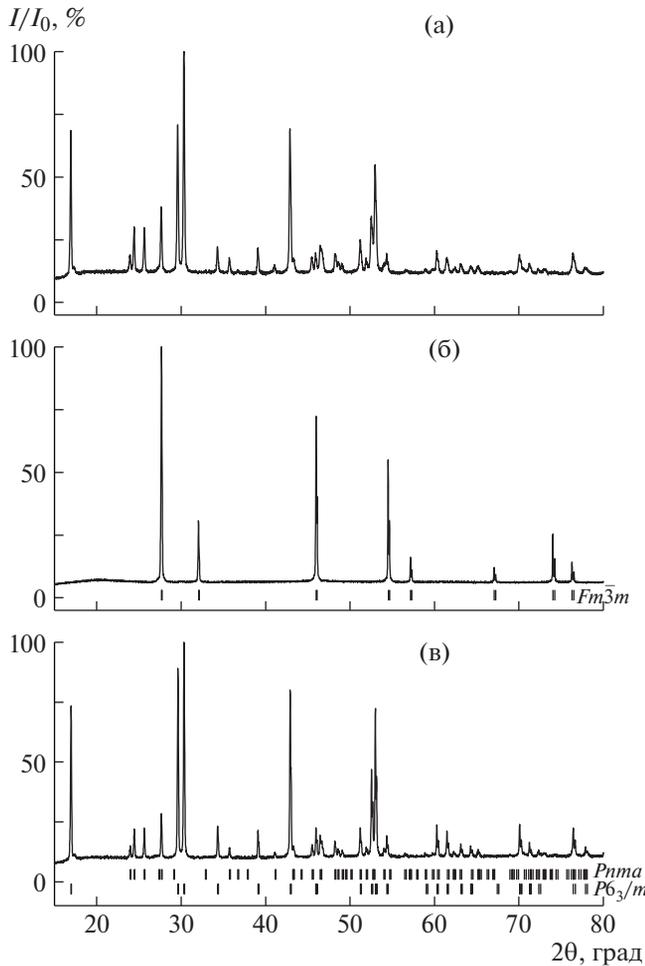
приведена в [19]. Продукт кристаллизации в начальной и конечной частях имел поликристаллический вид (образование мелкокристаллической массы), в центральной части был прозрачным и не содержал рассеивающих включений (рис. 1).

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации расплава состава  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  в диапазоне углов дифракции  $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ . Идентификацию фаз осуществляли с привлечением базы данных ICDD PDF. Для расчета параметров решетки использовали пакет программ Jana2006 [20], позволяющий проводить полнопрофильный анализ дифрактограммы методом Le Bail в рамках известной пространственной группы симметрии.

Рентгенофазовый анализ показал, что мелкокристаллическая масса на начальном и конечном участках були содержит смесь фаз  $\text{TbF}_3$  (структурный тип  $\beta\text{-YF}_3$ , пр. гр.  $Pnma$  с параметрами  $a = 6.509(1)$ ,  $b = 6.944(1)$ ,  $c = 4.388(1)$  Å) и  $\beta\text{-NaTbF}_4$  со структурой гагаринита (тип  $\text{NaCaYF}_6$ , пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$ ,  $a = 6.0274(1)$ ,  $c = 3.5637(1)$  Å), что соответствует фазовой диаграмме системы  $\text{NaF-TbF}_3$  (рис. 2а, 2в). Центральная прозрачная часть були представляет собой флюоритовый твердый раствор  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (тип  $\text{CaF}_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром решетки  $a = 5.5785(1)$  Å (рис. 2б). Появление второй фазы в нижней части кристаллической були носит стохастический характер и зависит от диаметра выращиваемого кристалла, наличия затравки и скорости перемещения тигля. Характер плавления фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  требует дополнительного исследования.

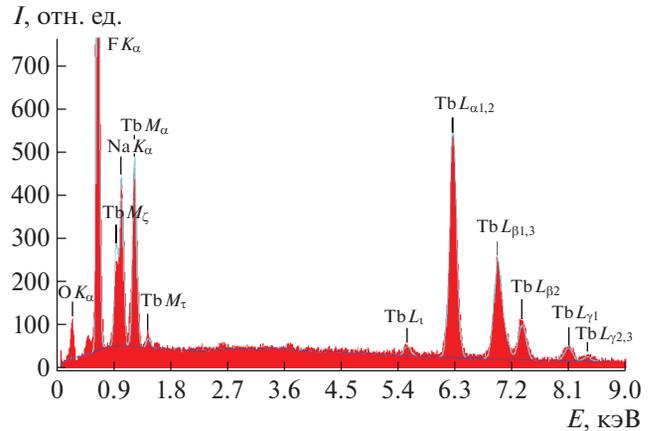
Образцы для электрофизических измерений вырезали из центрального прозрачного участка кристаллической були. Плотность образцов, измеренная методом гиростатического взвешивания, составила  $\rho = 5.83(1)$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 300$  К.

Элементный состав образца  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6000PLUS (Neoscope II). На рис. 3 представлен рентгеновский энергодисперсионный спектр от поверхности кристалла  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$ . В спектре присутствуют пики характеристического рентгеновского излучения натрия, тербия, фтора и кислорода, адсорбированного на поверхности образца. Результат расчета катионного соотношения  $\text{Na:Tb}$  методом бесстандартного энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и оценка состава по аналитической зависимости  $a = f(x)$  по данным [21] показали, что химический состав изучаемого кристалла близок к составу исходной шихты  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  (таблица 1).



**Рис. 2.** Рентгенограммы продуктов кристаллизации расплава состава  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  из нижнего (а), среднего (б) и верхнего (в) участков кристалла. Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз указанных пространственных групп.

Электрофизическое исследование образца  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  проведено на лабораторной экспериментальной установке (собственная конструкция и изготовление СКБ ИК РАН). Кристалл  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  принадлежит к кубической сингонии, поэтому ориентирование образцов относительно кристаллографических осей не проводили. Толщина образцов  $h = 1.6$  мм, площадь графитовых электродов (паста Dag-580)  $S = 25$  мм<sup>2</sup>. Статическую электропроводность на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  определяли методом импедансной спектроскопии. Импедансные измерения выполняли в диапазонах частот  $5-5 \times 10^5$  Гц и сопротивлений  $1-10^7$  Ом (прибор Tesla BM-507) в вакууме  $\sim 1$  Па в интервале температур 479–827 К. Методика электрофизических измерений приведена в [22]. Относительная погрешность измерений  $\sigma_{dc}$  не превышала 5%. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (графито-



**Рис. 3.** Данные энергодисперсионного анализа образца из центральной части кристалла  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$ . Над пиками обозначены линии излучения соответствующих химических элементов.

вых) электродов при низких частотах указывает на ионный характер электропереноса.

Температурная зависимость проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  для кристалла  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  показана на рис. 4 (кривая 1). Для сравнения на рис. 1 приведены данные по проводимости для кристалла  $\text{CaF}_2$  – родоначальника структуры флюорита (кривая 2). При  $T \sim 700$  К зависимость  $\sigma_{dc}(T)$  для монокристалла  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  разделяется на два участка, каждый из которых обрабатывали по уравнению Френкеля–Аррениуса:

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

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель проводимости,  $\Delta H_{\sigma}$  – энтальпия активации ионного транспорта,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса составляют:  $A = 3.65 \times 10^4$  См К/см,  $\Delta H_{\sigma} = 0.74 \pm 0.02$  эВ при  $T < 700$  К и  $A = 4.84 \times 10^7$  См К/см,  $\Delta H_{\sigma} = 1.17 \pm 0.02$  эВ при  $T > 700$  К. Величина  $\sigma_{dc}$  равна  $2.6 \times 10^{-6}$  См/см при 500 К и возрастает до  $3 \times 10^{-3}$  См/см при 827 К (на 3 порядка). Полученные результаты для кристалла  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  и электрофизические данные для кристаллов  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  ( $R = \text{Y, Dy-Lu}$ ) [8] показывают, что в семействе натрий-редкоземельных флюоритов при переходе от лутетия к тербию значения  $\sigma_{dc}$  при  $T = 500$  К уменьшаются

**Таблица 1.** Результаты определения содержания  $\text{TbF}_3$  в кристалле  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$

Содержание $\text{TbF}_3$ , мол. %		
По шихте	По данным микроанализа	По данным [21]
63.0	64.5	63.8

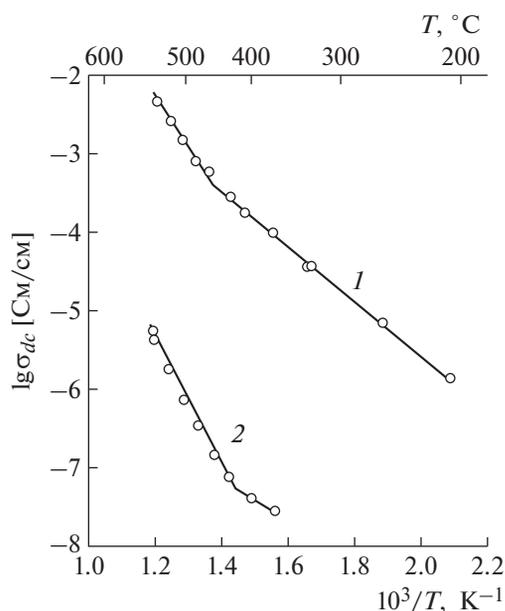
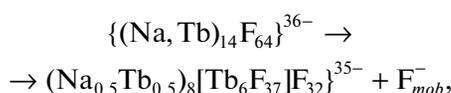


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристаллов  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  (1) и  $\text{CaF}_2$  (2).

в  $\sim 50$  раз. Это падение ионной проводимости связано с возрастанием потенциальных барьеров для миграции носителей заряда от 0.65 эВ (Lu) до 0.74 эВ (Tb) [8].

Ионный перенос в кристаллах  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  происходит в анионной подрешетке и обусловлен прыжковой миграцией межузельных фторов  $\text{F}_{int}^-$  [6]. Согласно рентгено- и нейтроно-дифракционным исследованиям [4, 23–25] в кристаллической решетке  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  ( $R = \text{Y}, \text{Ho}$ ) образуются октаэдро-кубические кластеры  $\{M_8[R_6F_{37}]F_{32}\}$ , где  $8M^{2+} = 4\text{Na}^+ + 4R^{3+}$ . По структурным данным октаэдро-кубические кластеры  $\{M_8[R_6F_{37}]F_{32}\}$  образуются также в нестехиометрических флюоритах  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $R = \text{Lu}, \text{Y}$ ) и  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) [26–36].

Поскольку по структурным признакам трифториды  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) относятся к одной группе трифторидов РЗЭ [2], в структуре кристалла  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  возникают кластеры типа  $\{(\text{Na}_{0.5}\text{Tb}_{0.5})_8[\text{Tb}_6\text{F}_{37}]F_{32}\}$ . Схема гетеровалентных замещений во флюоритовой структуре  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  имеет вид (блочный изоморфизм):



где  $\text{F}_{mob}^-$  – подвижный носитель заряда. Из этой схемы следует, что на каждые 10 катионов  $\text{Tb}^{3+}$  приходится один подвижный анион  $\text{F}_{mob}^-$ . Кон-

центрацию  $n_{mob}$  и подвижность носителей заряда  $\mu_{mob}$  можно найти по формулам:

$$n_{mob} = Z(0.5 + x)/10a^3,$$

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

где  $Z = 4$ ,  $q$  – заряд носителя. Значения  $n_{mob}$  и  $\mu_{mob}$  (при  $T = 500$  К) для кристалла  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  равны  $1.45 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $1.1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сВ}$  соответственно. Количество подвижных ионов фтора по отношению к их общему количеству  $n_F$  в кристалле  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  ( $x = 0.13$ ) составляет

$$n_{mob}/n_F = (0.5 + x)/[10(2 + 2x)] = 0.028 \text{ (2.8\%)}.$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована ионная проводимость кристаллов нестехиометрической фазы  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  (тип  $\text{CaF}_2$ ), полученных из расплава методом Бриджмена. В рамках модели прыжковой проводимости и предположения о типе октаэдро-кубического кластера  $\{(\text{Na}, \text{Tb})_8[\text{Tb}_6\text{F}_{37}]F_{32}\}$  рассчитаны концентрация носителей заряда (подвижных ионов фтора)  $n_{mob} = 1.45 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и их подвижность  $\mu_{mob} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сВ}$  при  $T = 500$  К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877 А) в части выращивания кристаллических образцов и Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части исследования характеристик кристаллов с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thoma R.E., Insley H., Hebert G.M. // Inorgan. Chem. 1966. V. 5. № 7. P. 1222.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000. 520 p.
3. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
4. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard D. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 549.
5. Pontonnier L., Aleonard D., Roux M.T. // J. Solid State Chem. 1987. V. 69. P. 10.
6. Тошматов А.Д., Аухадеев Ф.Л., Терпиловский Д.Н. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2563.
7. Федоров П.П., Вистинь Л.Л., Самохина А.А. и др. // Тез. докл. VIII Симп. по химии неорган. фторидов. Полеской, 1987. С. 381.
8. Сорокин Н.И., Иванов-Шиц А.К., Вистинь Л.Л., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 421.

9. *Сорокин Н.И., Быстрова А.А., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 1. С. 128.
10. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 5. С. 579.
11. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
12. *Кривандина Е.А., Быстрова А.А., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 6. С. 1523.
13. *Бежанов В.А., Михайлин В.В., Чернов С.П. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101. № 4. С. 605.
14. *Боигас Х., Иума Ж., Техада Х. И др.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3 С. 534.
15. *Шаронов М.Ю., Братусь А.Л., Севастьянов Б.К. и др.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 6. С. 184.
16. *Васильченко В.Г., Жмурова З.И., Кривандина Е.А. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2000. Т. 43 № 1. Р. 53.
17. *Блистанов А.А., Каримов Д.Н., Кугаенко О.М. и др.* // Материалы электронной техники. 2004. № 1. С. 38.
18. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Быстрова А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 10. С. 1715.
19. *Каримов Д.Н., Соболев Б.П., Иванов И.А. и др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 788.
20. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. В. 229. № 5. S. 345.
21. *Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
22. *Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1748.
23. *Pontonnier L., Patrat G., Aleonard D.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 1. P. 124.
24. *Журова Е.А., Максимов Б.А., Халл С. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 277.
25. *Отрощенко Л.П., Фыкин Л.Е., Быстрова А.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1006.
26. *Отрощенко Л.П., Александров В.Б., Быданов Н.Н. и др.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 764.
27. *Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 8. С. 1133.
28. *Golubev A.M., Ivanov-Shits A.K., Simonov V.I. et al.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. P. 115.
29. *Григорьева Н.Б., Отрощенко Л.П., Максимов Б.А. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 54.
30. *Григорьева Н.Б., Отрощенко Л.П., Максимов Б.А. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 644.
31. *Григорьева Н.Б., Максимов Б.А., Отрощенко Л.П. и др.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 414.
32. *Григорьева Н.Б., Максимов Б.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 788.
33. *Максимов Б.А., Губина Ю.В., Белоконева Е.Л. и др.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 417.
34. *Голубев А.М., Отрощенко Л.П., Молчанов В.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1023.
35. *Голубев А.М., Отрощенко Л.П., Молчанов В.Н. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 456.
36. *Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.