

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСЕВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ  
КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$   
ПРИ ЕГО НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА© 2021 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup>, Д. Н. Каримов<sup>1</sup>, Н. А. Ивановская<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 30.06.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

Кристаллы флюоритового твердого раствора  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  выращены методом Бриджмена из расплавов исходного состава  $x_0 = 0.05, 0.12$  и  $0.15$ . Методами денситометрии и рентгенофазового анализа изучено распределение  $x(L)$  компонентов по длине кристаллов. В рамках модели Пфанна для случая конвективного механизма массопереноса в расплаве рассчитаны эффективные коэффициенты распределения примеси  $k_{eff}$  в этих кристаллах. Уточнено положение состава температурного максимума на кривых плавкости твердого раствора  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ . Показана применимость разработанной методики для неразрушающего контроля состава кристаллов твердых растворов, имеющих инкогруэнтный характер плавления.

DOI: 10.31857/S0023476121060394

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых функциональных фторидных материалов связан с переходом к многокомпонентным системам и синтезом кристаллов сложного химического состава. Варьируя состав многокомпонентных материалов, можно изменять их дефектную структуру и физические свойства. Однако усложнение состава кристаллов часто приводит к инкогруэнтному характеру их плавления, поэтому выращенные из многокомпонентных расплавов фторидные кристаллы, как правило, характеризуются неоднородным распределением компонентов, как осевым, так и радиальным [1–6]. Однородное распределение компонентов при выращивании многокомпонентных кристаллов наблюдается только в особых случаях — для составов, отвечающих температурным экстремумам на кривых плавкости [7–11].

Необходимым признаком появления максимумов на кривых плавкости является образование гетеровалентных твердых растворов (ТР) [12]. В большинстве бинарных систем  $MF_2-RF_3$  ( $M$  — щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba, Cd, Pb;  $R$  — редкоземельные элементы La–Lu, Y, Sc) образуются широкие (вплоть до  $x \approx 0.5$ ) области гетеровалентных ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  со структурой типа флюорита [10], которые можно получать в виде объемных кристаллов из расплава методами на-

правленной кристаллизации в вакууме или с использованием фторирующей атмосферы.

С ростом содержания примесного компонента дефектная структура и физические свойства кристаллов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  существенно изменяются. Например, ионная проводимость ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  увеличивается с ростом  $x$  на 8 порядков [13, 14]. Кристаллы концентрированных ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $x > 0.01$ ) обладают ценным сочетанием физических и химических характеристик и являются уникальными модельными объектами (в методическом, теоретическом и практическом плане) для изучения гетеровалентного изоморфизма, условий образования ТР, взаимодействия структурных дефектов и их влияния на термическую стабильность и структурно-чувствительные физические свойства, связанные с сильным разупорядочением анионной (фторной) подрешетки [13, 14]. В практическом плане кристаллы  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  являются перспективными материалами для ионики твердого тела (твердые электролиты, сенсоры, химические источники тока), конструкционной оптики и фотоники (пассивные и активные оптические элементы, сцинтилляторы, лазерные среды) [14–18].

Для исследований используют образцы, полученные из различных частей выращенных из расплава кристаллов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , состав которых может значительно отличаться от состава исходной

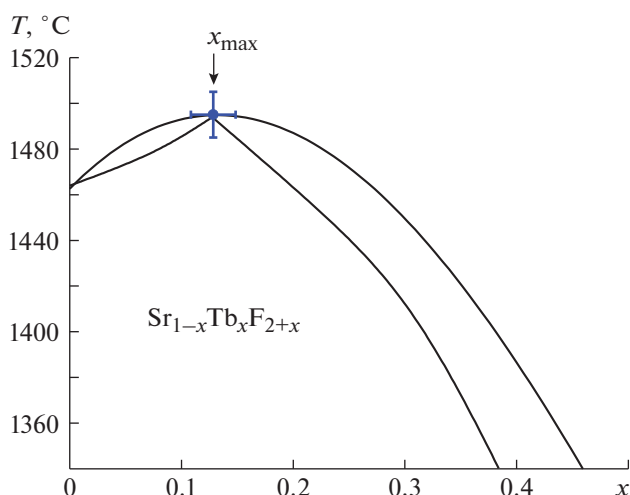


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы системы  $\text{SrF}_2\text{—TbF}_3$  в области существования флюоритового твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  (по данным [31]).

шихты. Физические свойства (например, ионная проводимость, твердость, теплопроводность) ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  в сильной степени определяются их химическим составом. С учетом сложности прямого контроля химического состава фторидных материалов особенно важными являются исследование реального, зависящего от ростовых условий, распределения компонентов в кристаллических заготовках  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и сопоставление его с теоретическим распределением.

Большинство работ по изучению распределения редкоземельного компонента проводилось на слаболегированных ( $x < 0.01$ ) кристаллах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  [1, 19–21]. Работ по экспериментальному исследованию распределения редкоземельного компонента в сильно нестехиометрических кристаллах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $x > 0.01$ ) немного. Такие исследования проводились для монокристаллов ТР  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0.01\text{—}0.1$ ) [22],  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0.1$ ) [23] и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0.05\text{—}0.15$ ) [20, 24] с использованием трудоемких, технически сложных, требующих специального оборудования методов локального рентгеноспектрального микроанализа [23, 24], рентгенофлуоресцентного анализа [22], масс-спектрометрии высокого разрешения [25], радиоактивных индикаторов [20].

В настоящее время основным методом уточнения химического состава ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  является рентгенофазовый анализ (РФА), позволяющий определять параметры кристаллической решетки ТР  $a$  и его состав  $x$  по известной аналитической зависимости вида  $a = f(x)$ . Так, в [26] сравнением параметров решетки различных частей кристаллов флюоритовой фазы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$  был уточнен ее конгруэнтно плавящийся состав. Однако для

многих флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  наблюдается слабая зависимость параметров решетки от состава (например, для ТР  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  эта зависимость вообще отсутствует,  $a(x) = \text{const}$  [27]), поэтому рентгенографический метод неприменим. Кроме того, он является разрушающим.

Альтернативным, технически несложным методом неразрушающего контроля состава является денситометрия. В [28] сравнением плотностей различных частей кристаллов, выращенных из расплава методом Бриджмена, были уточнены конгруэнтные составы для кристаллов  $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) со структурой тисонита.

Практика выращивания кристаллов ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  требует изучения особенностей и закономерностей реального макрораспределения компонентов в процессе их направленной кристаллизации. В настоящей работе объектом исследований выбраны кристаллы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$ , которые являются среднетемпературными супер-ионными проводниками и перспективными магнитооптическими материалами [29, 30].

Цель работы заключается в исследовании распределения компонентов по длине кристаллов гетеровалентных ТР  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$ , полученных направленной кристаллизацией расплава разного исходного состава, с использованием методов денситометрии и РФА.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

**Выращивание кристаллов.** Фазовая диаграмма системы  $\text{SrF}_2\text{—TbF}_3$  была изучена в [31]. Область гомогенности флюоритового ТР  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  простирается до  $x = 0.43 \pm 0.02$  (рис. 1). Конгруэнтный состав раствора, соответствующий температурному максимуму на кривой плавкости, определяется при  $x_{\text{max}} = 0.13 \pm 0.02$  по данным дифференциально-термического анализа (ДТА). Для ростового эксперимента выбраны три исходных состава шихты с содержанием  $\text{TbF}_3$   $x_0 = 0.05, 0.12$  и  $0.15$ , которые удовлетворяют условиям  $x_0 < x_{\text{max}}, x_0 \approx x_{\text{max}}$  и  $x_0 > x_{\text{max}}$  соответственно.

Кристаллы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  выращены методом Бриджмена в графитовом тигле. В качестве исходных компонентов использовали коммерческие порошки  $\text{SrF}_2$  и  $\text{TbF}_3$  (99.99%, LANHIT). Расплав компонентов фторируют и гомогенизируют в течение 1 ч при  $1500^\circ\text{C}$ . Фторирующую атмосферу создавали продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Направленную кристаллизацию осуществляли со скоростью  $3 \times 10^{-4}$  см/с (скорость опускания тигля). Температурный градиент в зоне роста составлял  $\sim 70$  град/см. Потери на испарение не превышали 1 мас. %. Были получены кристаллические були  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  диамет-

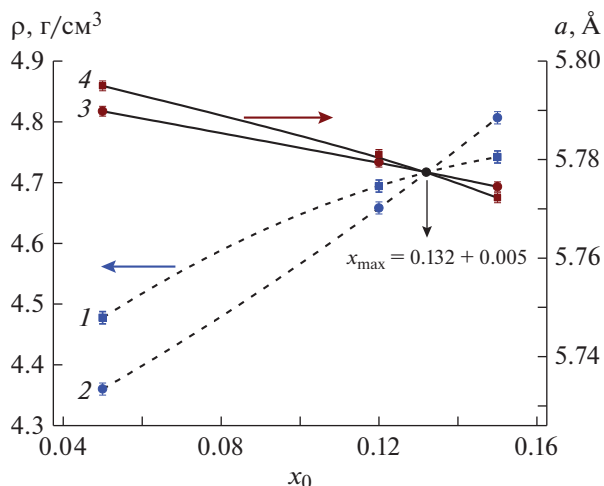


Рис. 2. Зависимости плотности и параметра решетки для нижней (1, 3) и верхней (2, 4) частей кристаллов  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  от исходного состава расплава  $x_0$ .

ром 6 мм и длиной  $\sim 30$  мм, которые разрезали для дальнейших экспериментов перпендикулярно оси роста на диски толщиной  $\sim 2$  мм.

Измерение плотности  $\rho(x)$  образцов выполняли гидростатическим методом в дистиллированной воде при комнатной температуре. Погрешность измерения плотности составила  $\Delta\rho = \pm 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>.

РФА проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение  $CuK\alpha$ ) в диапазоне углов дифракции  $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ . Параметры элементарных ячеек определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical, Нидерланды).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Точность метода ДТА часто бывает недостаточной для точного определения состава максимума на кривых плавкости флюоритовых ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ . Это осложняется и наблюдаемым пологим (тангенциальным) характером максимумов на кривых плавкости флюоритовых ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  [28]. В [26, 28, 32] для определения конгруэнтно плавящегося состава изо- и гетеро-валентных ТР в таких случаях предложено использовать метод направленной кристаллизации расплава.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости  $\rho(x_0)$  и  $a(x_0)$  для верхней и нижней частей выращенных кристаллических буль  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ . Из рисунка видно, что конгруэнтный состав для

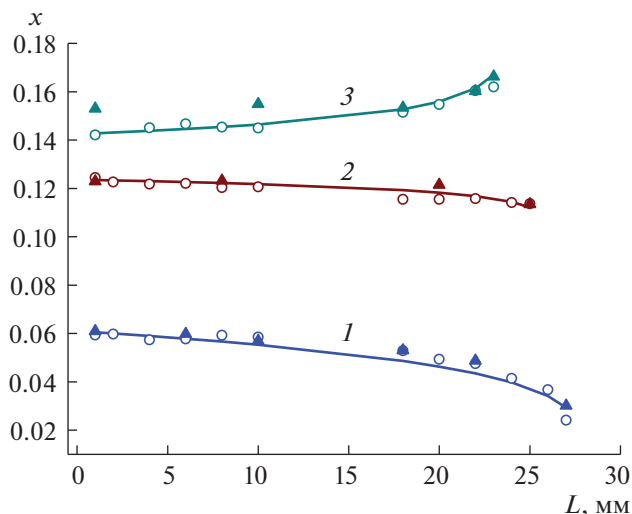


Рис. 3. Распределение компонентов по длине кристаллов  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  для состава исходного расплава:  $x_0 = 0.05$  (1), 0.12 (2), 0.15 (3). о – расчет из зависимости  $\rho(x)$ ,  $\Delta$  – расчет из зависимости  $a(x)$ , линии – математическая обработка по формуле (3).

флюоритового ТР в системе  $SrF_2-TbF_3$  (точка пересечения кривых) находится при  $x_{max} = 0.132 \pm 0.005$  и хорошо согласуется со значением, полученным для него из данных ДТА этой системы (рис. 1).

Осевое распределение компонентов в кристаллах  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  определяли двумя способами. В первом состав ТР  $x$  в каждом срезе кристалла определяли по аналитической концентрационной зависимости плотности [33]:

$$\rho(x) = 4.28 + 3.539x \quad (1)$$

с погрешностью определения состава  $\Delta x = 0.003$ . Во втором способе использовали аналитическую зависимость параметра решетки ТР от состава [34]:

$$a(x) = 5.800 - 0.1669x \quad (2)$$

Погрешность определения  $\Delta x = 0.006$ .

На рис. 3 показано распределение компонентов  $x(L)$  по длине кристаллов  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ , выращенных из расплавов с исходным содержанием  $x_0 = 0.05, 0.12$  и 0.15. Данные для  $x(L)$ , полученные из измерений плотности и параметра решетки, хорошо совпадают. Зависимость  $x(L)$  имеет убывающий при  $x_0 = 0.05$ , слабо убывающий при  $x_0 = 0.12$  и возрастающий характер при  $x_0 = 0.15$ .

Экспериментальные распределения  $x(L)$  обрабатывали в рамках модели Пфанна для случая полного выравнивания концентрации примеси в расплаве и отсутствия выравнивания в твердой

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения примеси в кристаллах  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  при направленной кристаллизации из расплава

Исходный состав расплава	Коэффициент распределения	
	$k_{eff}$ , направленная кристаллизация	$k_{eq}$ , метод криоскопии
$x_0 \rightarrow 0$	$1.36 \pm 0.16^*$ [5]	$1.46 \pm 0.11$ [3]
$x_0 = 0.05$	$1.22 \pm 0.03$	1.2 [4]
$x_0 = 0.12$	$1.00 \pm 0.03$	1 [4]
$x_0 = 0.15$	$0.93 \pm 0.03$	0.9 [4]

Примечание. Метод радионуклидов, концентрация  $x_0 = 0.005$ , скорость кристаллизации 2.5–25 мм/ч.

фазе [35]. Распределение примесного компонента в кристалле имеет вид

$$x(g) = k_{eff} x_0 (1 - g)^{k_{eff} - 1}, \quad (3)$$

где  $k_{eff}$  – эффективный коэффициент распределения примеси (предполагается  $k_{eff}(g) = const$ ),  $x_0$  – исходная концентрация примеси в расплаве,  $g$  – объемная часть закристаллизовавшегося расплава. Факторами, влияющими на эффективный коэффициент распределения примеси  $k_{eff}$ , являются скорость кристаллизации, степень перемешивания расплава, неустойчивость фронта кристаллизации.

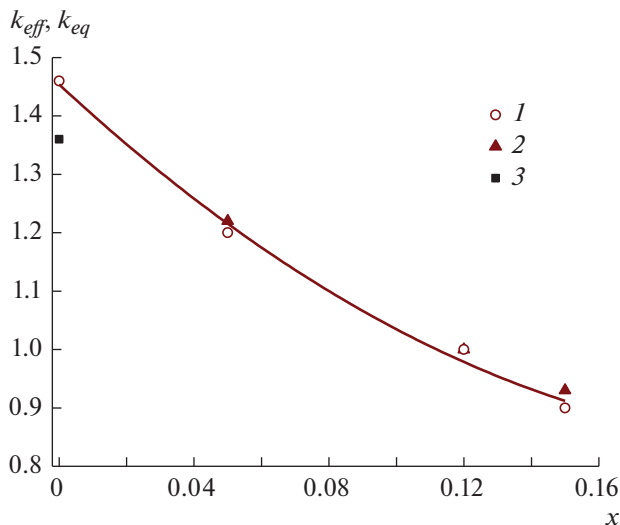
В табл. 1 приведены значения коэффициента распределения примеси, рассчитанные в соответ-

ствии с уравнением (3) при направленной кристаллизации расплава. Здесь же приведены данные по коэффициенту распределения примеси  $k_0$  при бесконечном разбавлении для ТР  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ , полученные методом направленной кристаллизации расплава [5] и традиционным методом криоскопии [3], а также оценочные значения эффективных коэффициентов  $k_{eff}$  для  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  (при  $x_0 = 0.05, 0.12$  и  $0.15$ ), рассчитанные с помощью модифицированного метода криоскопии [4] и данных фазовой диаграммы системы  $SrF_2-TbF_3$ . Концентрационные зависимости эффективного  $k_{eff}$  (направленная кристаллизация расплава) и равновесного  $k_{eq}$  (расчет из фазовой диаграммы) коэффициентов распределения  $TbF_3$  показаны на рис. 4. Можно видеть, что значения коэффициентов  $k_{eff}$  и  $k_{eq}$  для кристаллов  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  при  $0.05 \leq x_0 \leq 0.15$  хорошо согласуются между собой, что указывает на близость условий кристаллизации к равновесным.

Следует учесть, что скорость установления равновесия в расплаве намного больше, чем в кристалле. Расплав с исходным составом примесного компонента  $x_0$  находится в равновесии с твердой фазой на фронте кристаллизации. При  $k_{eff} > 1$  растворимое вещество повышает температуру кристаллизации ТР, а при  $k_{eff} < 1$  наоборот. Для  $x_0 = 0.05$  коэффициент распределения примеси равен  $k_{eff} = 1.22$ , т.е. происходит инконгруэнтный рост, приводящий к обеднению примесным компонентом растущего кристалла. Для  $x_0 = 0.12$  коэффициент  $k_{eff} \approx 1$ , происходит конгруэнтная кристаллизация ТР, изменений состава по длине практически не наблюдается. При  $x_0 = 0.15$  коэффициент распределения  $k_{eff} = 0.93$  – происходит инконгруэнтный рост и обогащение примесным компонентом растущего кристалла (рис. 3).

Состав по длине выращенных кристаллов (от верхней до нижней части) изменяется на величину  $\Delta x = 0.035, 0.01$  и  $0.02$  для  $x_0 = 0.05, 0.12$  и  $0.15$  соответственно. Чем больше значение  $k_{eff}$  будет отклоняться от 1 для твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  с инконгруэнтным плавлением ( $k_{eff} \neq 1$ ), тем более значительные изменения содержания примесного компонента будут наблюдаться по длине кристаллов. В технике выращивания ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  именно условия направленной кристаллизации (скорость выращивания, температурный градиент в зоне роста кристаллов и др.) определяют параметры процесса сегрегации компонентов и их осевое распределение и, наоборот, по виду кривых распределения компонентов можно судить о характеристических параметрах ростового процесса.

Найдя модифицированным методом криоскопии [2–4, 36] из данных фазовых диаграмм си-



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости эффективного  $k_{eff}$  и равновесного  $k_{eq}$  коэффициентов распределения  $TbF_3$  в кристаллах  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ : 1 –  $k_{eq}$  ( $x_0 \rightarrow 0$  [3],  $0.05 \leq x_0 \leq 0.15$  [4]), 2 –  $k_{eff}$  ( $0.05 \leq x_0 \leq 0.15$ , наши данные), 3 –  $k_{eff}$  ( $x_0 \rightarrow 0$  [5]), линия – аппроксимация точек для  $k_{eq}$ .

стем  $MF_2-RF_3$  значения коэффициентов  $k_{eq}$  для ТР  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и предполагая  $k_{eff} = k_{eq}$ , можно оценить по уравнению Пфанна (3) положение участков кристаллов по длине, в которых химический состав твердой фазы практически совпадает с составом исходного расплава ( $x = x_0$ ) или имеет необходимый заданный химический состав.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально получено распределение компонентов по длине кристаллов  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$  с исходным составом расплава  $x_0 = 0.05, 0.12$  и  $0.15$  в результате их направленной кристаллизации, установлены участки монокристаллов, в которых состав твердой фазы практически совпадает с составом исходного расплава. Уточнено положение состава температурного максимума на кривой плавкости твердого раствора  $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ .

Показано, что денситометрические измерения применимы в качестве экспресс-метода для получения распределения компонентов в монокристаллах ТР фторидов щелочно- и редкоземельных элементов. Этот метод не требует разрушения монокристаллических образцов, позволяет сократить время анализа и удобен при исследовании большого количества образцов. Он позволяет проводить отбор частей кристаллического слитка с заданной концентрацией компонентов для проведения фундаментальных исследований гетеровалентного характера изоморфных замещений, дефектной структуры и свойств флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

Авторы выражают благодарность Т.М. Туркиной за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ангервакс А.Е., Шеулин А.С., Рыскин А.И. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 7. С. 789.
2. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 484.
3. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И. и др. // Высокочистые вещества. 1990. Т. 4. № 6. С. 67.
4. Соболев Б.П., Жмурова З.И., Карелин В.В. и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 16. С. 58.
5. Карелин В.В., Казакевич М.З., Редкин А.Ф. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 4. С. 758.
6. Vollmann W. // Cryst. Res. Technol. 1982. V. 17. № 11. P. K107.
7. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 818.
8. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 534.
9. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Иванова А.Г. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 972.
10. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000–2001. 980 p.
11. Федоров П.П., Бучинская И.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1.
12. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038.
13. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрперо П. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
14. 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.
15. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // ibid. P. 7.
16. Reddy M.A., Fichtner M. // ibid. P. 449.
17. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
18. Multicomponent Crystals based on Heavy Metals Fluorides for Radiation Detectors / Ed. Sobolev B.P. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 1994. 261 p.
19. Карелин В.В. “Физико-химические основы получения монокристаллических материалов в твердых растворах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов” Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
20. Delbove F., Lallemand-Chatain S. // C. R. Acad. Sci. 1970. V. 270. № 11. P. 964.
21. Nassau K. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 1820.
22. Туркина Т.М. “Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  (где  $M = Ca, Sr, Ba, R - PЗЭ$ )” Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК АН СССР, 1990.
23. Мелешина В.А., Смирнова В.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1146.
24. Сейранян К.Б. “Исследование диаграмм состояния систем  $SrF_2-(Y, Ln)F_3$  и получение монокристаллов на их основе” Дис. ... канд. хим. наук. Ереван, Государственный университет, 1975.
25. Chuchina V., Gubal A., Lyalkin Y. et al. // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 2020. V. 34. № 11. P. e8786.
26. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653.
27. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.
28. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Глушкова Т.М. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 940.
29. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 157.
30. Баранов Г.Н., Бурков В.И., Быстрова А.А., Кривандина Е.А. Межвед. сб. науч. тр. “Оптические и электронные средства обработки информации”. М.: МФТИ, 1991. С. 73.
31. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 3. P. 337.
32. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Лямина О.И. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 958.
33. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952.
34. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. P. 51.
35. Pfann W.G. Zone Melting. New York: Wiley, 1958. 236 p.
36. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 480.