

## Неаррениусовское поведение температурной зависимости суперионной проводимости монокристалла $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

© Н.И. Сорокин

Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова“

Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники

Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“,

Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2025 г.

Принята к публикации 14 ноября 2025 г.

Исследована температурная зависимость ионной электропроводности для монокристалла суперионного проводника  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  со структурой тисонита (пр.гр  $P\bar{3}c1$ ) при 210–1073 К. Обнаружено, что в исследованном интервале температур ионная проводимость имеет неаррениусовское поведение и удовлетворяет уравнению Фогеля-Таммана-Фулчера:  $\sigma_{dc} T^{1/2} = \sigma_0 \exp(-\Delta H_{VTF}/(T - T_0))$  с параметрами  $\sigma_0 = 1.2 \cdot 10^2 \text{ S}\text{K}^{1/2}/\text{cm}$ ,  $\Delta H_{VTF} = 0.18 \text{ eV}$  и  $T_0 = 85 \text{ K}$ . Причиной такого поведения зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  является, по-видимому, энергетическое распределение прыжков ионных носителей (вакансий фтора) вследствие структурной микронеоднородности твердого раствора. Применение математического формализма Фогеля-Таммана-Фулчера представляет несомненный интерес для исследования суперионных фторпроводящих твердых растворов.

**Ключевые слова:** ионная проводимость, суперионные проводники, фториды стронция и лантана, монокристаллы, структура тисонита, твердые электролиты.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62133.323-25

### 1. Введение

Нестехиометрические фторидные фазы (гетеровалентные твердые растворы)  $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита в конденсированных системах  $MF_2-RF_3$  ( $M$  — щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba и Cd, Pb;  $R$  — редкоземельные элементы La–Lu, Y) являются передовыми суперионными проводниками с униполярной фтор-ионной проводимостью [1–5]. Ионная проводимость в них возникает вследствие гетеровалентных замещений катионов  $R^{3+}$  на  $M^{2+}$ , приводящих к образованию подвижных „кристаллохимических“ вакансий фтора. В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова (Москва) длительное время выполняется программа по системному исследованию ионного переноса в многокомпонентных фторидных материалах [6–10].

Тисонитовый твердый раствор  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  обладает высокой фтор-ионной проводимостью и относится к наиболее активно исследуемым фторидным проводникам. Исследования ионного транспорта в нестехиометрической фазе  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  проводили с использованием монокристаллов [11–20], поликристаллов [21–23], композитов [24,25], тонких пленок [26,27] и наноразмерных керамик [28–30]. Структурные исследования кристаллов  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  выполнены в [31–34].

Однако, следует заметить, что только на монокристаллических образцах можно получить фундаментальные

микроскопические характеристики суперионного транспорта во фторидных материалах. Поскольку электропроводность поликристаллов, керамик и композитов определяется, главным образом, границами кристаллических зерен, а электропроводность тонких пленок связана с состоянием их поверхности.

Для описания температурной зависимости ионной электропроводности в кристаллах и стеклах традиционно используется математический формализм Аррениуса-Френкеля [35]. Использование этого формализма позволяет наглядно выявить и проанализировать электрофизические процессы, протекающие в кристаллических и аморфных средах, дает важную информацию о трансляционном (прыжковом) движении подвижных носителей заряда в структурах суперионных проводников. Этот подход также применялся ранее для описания ионного транспорта в монокристаллах твердого раствора  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  в [9–12,20,21,28–30].

В [18] отмечено, что при высоких температурах ионная проводимость твердого раствора  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  отклоняется от аррениусовского поведения, поэтому уравнение Аррениуса-Френкеля применяют раздельно для низкотемпературных участков температурной зависимости электропроводности.

Целью работы является исследование неаррениусовского поведения температурной зависимости ионной проводимости для монокристалла суперионного проводника  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  в широком диапазоне температур 210–1073 К.

## 2. Эксперимент

Монокристаллы тисонитового твердого раствора состава  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  выращены из расплава методом вертикальной кристаллизации Бриджмена во фторирующей атмосфере и структурно аттестованы (дифрактометр HZG-4, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , внутренний стандарт Si) в Институте кристаллографии [36–38]. Фторирующая атмосфера, создаваемая продуктами пиролиза тетрафторэтилена необходима для подавления реакции пирогидролиза (взаимодействия фторидов с парами воды), являющейся специфической реакцией для неорганических фторидов [39]. Химический состав выращенных кристаллов твердого раствора  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  соответствовал составу исходной шихты ( $y = 0.05$ ) с относительной погрешностью 5 %. Содержание примеси кислорода в кристаллах было менее 0.01–0.02 mass.%.

Образец представлял собой диск с полированнными основаниями, толщина и диаметр диска равны 1.95 и 11.2 mm соответственно. Эксперименты выполнены на неориентированном монокристалле в предположении квазизотропного поведения электропроводности, поскольку анизотропия ионной проводимости в тисонитовых кристаллах  $R_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$  незначительна [18, 40].

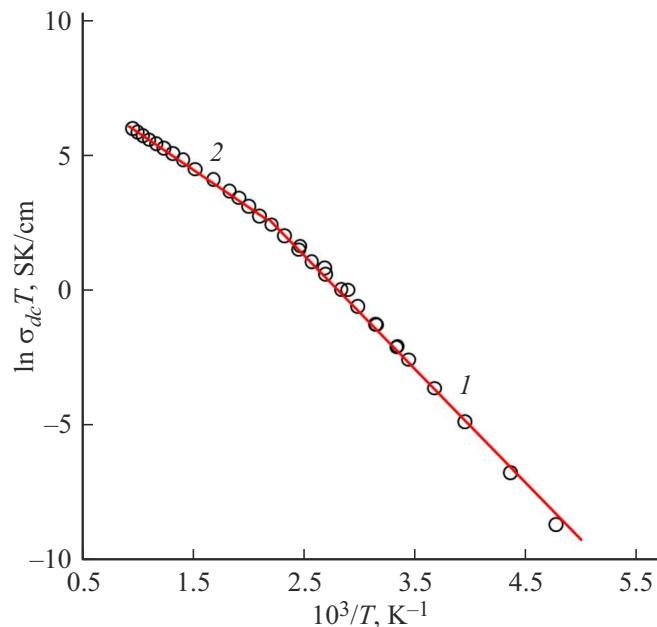
Электрофизические измерения проведены методом импедансной спектроскопии в диапазонах частот  $10^{-1}$ – $10^7$  Hz и сопротивлений  $1$ – $10^{10}$   $\Omega$  на приборе Solartron 1260 при напряжении 30 mV. Описание экспериментальной установки приведено в [17, 41]. Электроды выполнены в виде Ag-контактов. Импедансные измерения проведены в режиме охлаждения в температурном интервале 210–1073 K в атмосфере защитного газа  $\text{N}_2$  (высокие температуры) и в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Pa (низкие температуры). Погрешность импедансных измерений не превышала 2 %. Объемное сопротивление  $R_b$  кристалла находили по пересечению годографов импеданса с осью активных сопротивлений. Построение графиков проводили нелинейным методом наименьших квадратов, используя программу FIRDAC [42].

## 3. Математический формализм Аррениуса-Френкеля

На рис. 1 показана температурная зависимость ионной проводимости в координатах  $\lg(\sigma_{dc}T)$ ,  $10^3/T$  для исследованного монокристалла  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . В интервале 210–1073 K ионная проводимость увеличивается от  $8.4 \cdot 10^{-7}$  до  $3.8 \cdot 10^{-1}$  S/cm (на  $4.5 \cdot 10^5$  раз). Можно видеть, что зависимость  $\sigma_{dc}(T)$  удовлетворяет уравнению Френкеля-Аррениуса только на низко- и высокотемпературном участках по отдельности:

$$\sigma_{dc} = (\sigma_0/T) \exp[-\Delta H_\sigma/kT], \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности и  $\Delta H_\sigma$  — энталпия активации ионной



**Рис. 1.** Температурная зависимость ионной проводимости в координатах  $\lg \sigma_{dc}T$ ,  $10^3/T$  для суперионного проводника  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  в диапазоне температур 210–1073 K: точки — эксперимент, прямые линии 1 и 2 — расчет по уравнению Аррениуса-Френкеля на низко- и высокотемпературном участках соответственно.

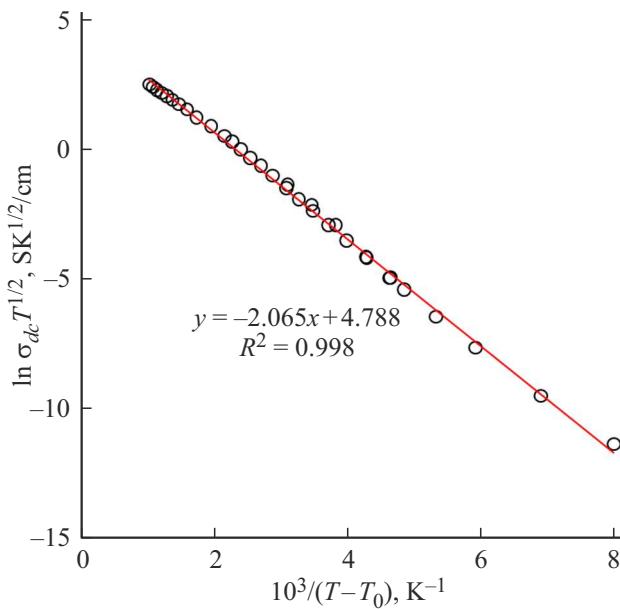
проводимости. Значения параметров  $\sigma_0$  и  $\Delta H_\sigma$  равны  $5.5 \cdot 10^4$  SK/cm,  $0.33 \pm 0.01$  eV и  $5.1 \cdot 10^3$  SK/cm,  $0.23 \pm 0.01$  eV при  $T < T_0$  и  $T > T_0$  соответственно. Точка изгиба на температурной зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  составляет  $T_0 = 480$  K.

Как отмечено в [17], в суперионике  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  имеет место прыжковый механизм ионной проводимости, связанный с носителями заряда — „примесными“ вакансиями фтора  $V_F^\bullet$ , образующимися вследствие гетеровалентных замещений катионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в кристаллической решетке тисонита:



Здесь обозначения дефектов приводятся в системе Крёгера-Винка [43].

В структуре тисонита ионы фтора распределены по трем кристаллографическим позициям пр.гр.  $P\bar{3}c1$  с соотношением  $\text{F}_1:\text{F}_2:\text{F}_3 = 12:4:2$  [44–46]. Координационное число анионов фтора по катионам равно 4 для  $\text{F}_1$  и 3 для  $\text{F}_1, \text{F}_2$ . Кристаллохимическое различие между позициями  $\text{F}_2$  и  $\text{F}_3$  невелико, поэтому при интерпретации физических свойств их часто объединяют в общую группу  $\text{F}_{2,3}$ . Принято считать [47–50], что ниже 480 K ионный перенос преимущественно связан с миграцией вакансий фтора  $V_F^\bullet$  по структурным позициям  $\text{F}_1$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость ионной проводимости в координатах  $\ln \sigma_{dc} T^{1/2}$ ,  $10^3/(T - T_0)$  для суперионного проводника  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  в диапазоне температур 210–1073 К: точки — эксперимент, прямая линия — расчет по уравнению Фогеля-Таммана-Фулчера.

#### 4. Математический формализм Фогеля-Таммана-Фулчера

Ранее для описания неаррениусовского поведения ионной проводимости в катионных проводниках  $\text{KTiOPO}_4$  [51] и  $\text{Li}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  [52,53] использовали уравнение Фогеля-Таммана-Фулчера [54–56]:

$$\sigma_{dc} T^{1/2} = \sigma_0 \exp(-\Delta H_{\text{VTF}}/(T - T_0)), \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $\Delta H_{\text{VTF}}$  — энталпия активации электропереноса и  $T_0$  — характеристическая температура, которая отвечает началу структурного разупорядочения подрешетки ионов проводимости ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). На рис. 2 показана температурная зависимость ионной проводимости в координатах Фогеля-Таммана-Фулчера  $\ln(\sigma_{dc} T^{1/2})$ ,  $10^3/(T - T_0)$  для монокристалла  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Можно видеть, что зависимость  $\sigma_{dc}(T)$  удовлетворяет этому уравнению во всем исследованном интервале температур (коэффициент корреляции  $R^2 = 0.998$ ). Значения параметров  $\sigma_0$ ,  $\Delta H_{\text{VTF}}$  и  $T_0$  равны  $1.2 \cdot 10^2 \text{ SK}^{1/2}/\text{cm}$ ,  $0.18 \text{ eV}$  и  $85 \text{ K}$  соответственно.

Причиной неаррениусовского поведения зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  является, по-видимому наличие в исследованном монокристалле энергетического распределения прыжков ионных носителей вследствие структурной микронаоднородности твердого раствора. Процесс ионного транспорта в кристаллической структуре твердого раствора  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  связан с преодолением ионами фтора энергетических (потенциальных) барьеров. В [48]

обнаружено, что высота потенциальных барьеров для движения ионов фтора в тисонитовом кристалле  $\text{LaF}_3$  имеет вероятностное логарифмическое распределение Гаусса.

Изучение эффекта суперионной проводимости на микроскопическом уровне и определение концентрации и подвижности носителей заряда являются актуальными задачами для ионики фторидных материалов. В суперионном проводнике  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  тисонитовой структуры реализуется механизм проводимости прыжкового типа и в условиях тепловой активации в переносе заряда участвуют анионные носители — вакансии фтора  $V_F^\bullet$ .

Концентрация носителей заряда не зависит от температуры и определяется структурным механизмом гетеровалентных замещений катионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$ . Гетеровалентные замещения  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  приводят к зарядовой неоднородности катионной подрешетки и пространственной неоднородности анионной подрешетки (появлению точечных дефектов  $V_F^\bullet$ ). Структурно-разупорядоченное состояние анионной подрешетки имеет кристаллохимическую природу и сохраняется при низких температурах.

С учетом схемы (2) концентрация подвижных вакансий фтора  $V_F^\bullet$  равна:

$$n_{\text{mob}} = 2Zy/(\sqrt{3}a^2c), \quad (4)$$

где число формульных единиц в элементарной ячейке тисонита  $Z = 6$ , мольная доля  $\text{SrF}_2$  в твердом растворе  $y = 0.05$ ,  $a$  и  $c$  — параметры элементарной ячейки. Значение параметров решетки  $a$  и  $c$  взяты из [31]. Для кристалла  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  рассчитанная по формуле (4) концентрация носителей заряда равна  $9.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [18] и составляет 1.7 % от общего числа анионов.

Ионная проводимость кристаллов  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  определяется характеристиками носителей заряда:

$$\sigma_{dc} = qn_{\text{mob}}\mu_{\text{mob}}, \quad (5)$$

где  $q$ ,  $n_{\text{mob}}$  и  $\mu_{\text{mob}}$  — заряд, концентрация и подвижность вакансий  $V_F^\bullet$ . Взяв полученные значения  $\sigma_{dc}$  и  $n_{\text{mob}}$ , можно оценить среднее значение подвижности носителей заряда. Значения подвижности  $\mu_{\text{mob}}$  при 210, 400 и 1073 К, рассчитанные по уравнению (6), равны  $5.8 \cdot 10^{-9}$ ,  $6.9 \cdot 10^{-5}$  и  $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{sV})$  соответственно.

Подвижность носителей заряда (вакансий фтора  $V_F^\bullet$ ) в суперионном тисонитовом нестехиометрическом кристалле  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  значительно выше подвижности носителей заряда (междоузельных ионов  $F_{\text{mob}}^+$ ) во флюоритовом нестехиометрическом кристалле  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  ( $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{sV})$  при 400 К [50]). Высокие кондуктометрические характеристики суперионного проводника  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  позволяют рассматривать его как перспективный суперионный фторидный проводник для практических применений в ионике фторидных материалов.

## 5. Заключение

Гетеровалентный твердый раствор  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита является модельной системой для нестехиометрических фторидных супериоников. В суперионном проводнике  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  носителями заряда являются вакансии фтора  $V_{\text{F}}^{\bullet}$ , образующиеся при гетеровалентных замещениях матричных катионов  $\text{La}^{3+}$  на примесные катионы  $\text{Sr}^{2+}$ .

В интервале 210–1073 К ионная проводимость монокристалла  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  увеличивается от  $8.4 \cdot 10^{-7}$  до  $3.8 \cdot 10^{-1}$  S/cm (на  $4.5 \cdot 10^5$  раз) и имеет неаррениусское поведение. Анализ температурной зависимости ионной проводимости проведен с использованием уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера. Значения параметров в уравнении Фогеля-Таммана-Фулчера равны предэкспоненциальный множитель  $\sigma_0 = 1.2 \cdot 10^2 \text{ SK}^{1/2}/\text{cm}$ , энタルпия активации  $\Delta H_{\text{VTF}} = 0.18 \text{ eV}$  и температура, характеризующая начало структурного разупорядочения анионной подрешетки  $T_0 = 85 \text{ K}$ .

Неаррениусское поведение ионной проводимости вызвано, по-видимому, энергетическим распределением прыжков носителей заряда вследствие структурной микронеоднородности твердого раствора. Обсуждается механизм ионного транспорта в суперионном проводнике  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Применение математического формализма Фогеля-Таммана-Фулчера представляет несомненный интерес для дальнейших исследований фторидных супериоников.

## Благодарности

Автор благодарит Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за выращивание исследуемого кристалла.

## Финансирование работы

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

## Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Zhang, X. Cao, Y. Hao, H. Wang, J. Pu, B. Chi, Z. Shen. Energy Reviews **3**, 100083 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100083>
- [2] G. Karkera, M.A. Reddy, M. Fichtner. J. Power Sources **481**, 228877 (2021).
- [3] M.A. Nowroozi, I. Mohammad, P. Molaiyan, K. Wissel, A.R. Munnangi, O. Clemens. J. Mater. Chem. A **91**, 10, 5880 (2021).
- [4] K.R. Achary, Y.B. Rao, C.N. Patro. Mater Letters **301**, 130337 (2021).
- [5] I.I. Buchinskaya, D.N. Karimov, N.I. Sorokin. Crystals **11**, 6, 629 (2021).
- [6] I.I. Buchinskaya, N.A. Arkharova, A.G. Ivanova, N.I. Sorokin, D.N. Karimov. J. Compos. Sci. **7**, 330 (2023). <https://doi.org/10.3390/jcs7080330>
- [7] I.I. Buchinskaya, I.O. Goryaruk, N.I. Sorokin, V.I. Sokolov, D.N. Karimov. Condens. Matter **8**, 73 (2023). <https://doi.org/10.3390/cjndmat8030073>
- [8] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.I. Sorokin. Z. Kristallogr. **237**, 429 (2022). <https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0032>
- [9] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. Protonic & electronic properties of fluoride materials / Eds. A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam, (2016). P. 465. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0>
- [10] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin. Crystallogr. Rep. **59**, 891 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063774514060273>
- [11] C. Hoff, H.-D. Wiemhofer, O. Glumov, I.V. Murin. Solid State Ionics **101–103**, 445 (1997).
- [12] M.A. Denecke, W. Gunsser, A.V. Privalov, I.V. Murin. Solid State Ionics **52**, 327 (1992).
- [13] В. Трновцова, П.П. Федоров, И. Фуар. Электрохимия **45**, 6, 668 (2009).
- [14] Н.И. Сорокин. ФТТ **67**, 4, 648 (2025).
- [15] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **61**, 11, 2064 (2019).
- [16] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. Кристаллография **60**, 1, 123 (2015).
- [17] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 3, 402 (2008).
- [18] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Электрохимия **43**, 4, 420 (2007).
- [19] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **39**, 5, 889 (1994).
- [20] H. Geiger, G. Schon, H. Stork. Solid State Ionics **15**, 155 (1985).
- [21] И.В. Мурин, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. Журн. приклад. химии **53**, 7, 1474 (1980).
- [22] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **61**, 3, 468 (2016).
- [23] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, А.Н. Смирнов, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **35**, 7, 894 (1999).
- [24] H.-J. Lang, K. Kunsler, G. Tomandl. Solid State Ionics **157**, 189 (2003).
- [25] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 3, 518 (1996).
- [26] Т.Ю. Вергентьев, А.Г. Банчиков, Е.Ю. Королева, Н.С. Соколов, М.В. Захаркин, Н.М. Окунева. Научно-технич. ведомости СПб политех. ун-та. физ.-мат. науки **4**, 76 (2013).
- [27] Н.И. Сорокин, Е.Ф. Судакова, Е.А. Кривандина, Б.П. Соболев. Электрохимия **35**, 2, 246 (1999).
- [28] S. Song, K. Mori, K. Namba, T. Saito, T. Fukunaga, T. Abe. J. Phys. Soc. (Japan) **94**, 074801 (2025).
- [29] S. Breuer, S. Lunghammer, A. Kiesl, M. Wilkening. J. Mater. Sci. **53**, 13669 (2018).
- [30] Н.И. Сорокин, Н.А. Ивановская, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 2, 286 (2014).
- [31] Б.П. Соболев, В.Б. Александров, П.П. Федоров, К.Б. Сейранян, Н.Л. Ткаченко. Кристаллография **21**, 1, 96 (1976).
- [32] V.I. Nikolaichik, B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, A.S. Avilov. Solid State Ionics **290**, 83 (2016).
- [33] Н.Б. Болотина, Т.С. Черная, А.И. Калюканов, И.А. Верин, Н.И. Сорокин, Л.Е. Фыкин, Н.Н. Исакова, Б.П. Соболев. Кристаллография **60**, 3, 391 (2015).
- [34] С.Ф. Радаев, Е.А. Кривандина, Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **36**, 2, 369 (1991).

- [35] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПб ун-та, СПб (2000). Т. 1. 616 с.
- [36] Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, О.И. Лямина, А.А. Быстрова, Л.П. Отрошенко, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 5, 958 (1996).
- [37] В.А. Мелешина, О.И. Лямина, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, А.А. Быстрова, В.Б. Александров, Б.П. Соболев. Кристаллография **38**, 1, 177 (1993).
- [38] Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина. Кристаллография **65**, 2, 301 (2020).
- [39] Э.Г. Раков, В.В. Тесленко. Пирогидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат (1987). 153 с.
- [40] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. Solid State Ionics **13**, 191 (1984).
- [41] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **99**, 241 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00190-2)
- [42] J.P. Dygas, M.W. Breiter. Electrochim. Acta **41**, 993 (1996). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00430-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00430-0)
- [43] F.A. Kröger. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland (1964). 1039 p.
- [44] S. Hull. Rep. Prog. Phys. **67**, 1233 (2004).
- [45] B. Maximov, H. Schulz. Acta Cryst. B **41**, 88 (1985).
- [46] M. Mansmann. Z. Kristallogr. **122**, 375 (1965).
- [47] I.Yu. Gotlib, E.M. Piotrovskaya, I.V. Murin. Comput. Mater. Sci. **36**, 73 (2006).
- [48] А.Ф. Привалов, И.В. Мурин. ФТТ **41**, 9, 1616 (1999).
- [49] А.Н. Мацлев, В.М. Бузник, А.И. Лившиц, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **30**, 3554 (1988).
- [50] Н.И. Сорокин. ФТТ **66**, 1, 56 (2024).
- [51] S. Sigaryov. J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 1326 (1993).
- [52] O. Bohnke, C. Bohnke, J.L. Fourquet. Solid State Ionics **91**, 21 (1996).
- [53] A.K. Ivanov-Shitz, V.V. Kireev, N.G. Chaban. Solid State Ionics **136–137**, 501 (2000).
- [54] H. Vogel. Phys. Z **22**, 645 (1921).
- [55] G. Tamman, W. Hesse. Z. Anorg. Allg. Chem. **156**, 245 (1926).
- [56] G.S. Fulcher. J. Amer. Ceram. Soc. **8**, 339 (1925).

Редактор Т.Н. Василевская