

04

## Характеристики $\text{Li}^+$ -ионной проводимости кристаллов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $R = \text{Fe}, \text{Sc}$ ) в суперионном состоянии

© Н.И. Сорокин

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2017 г.)

Исследованы методом импедансной спектроскопии характеристики  $\text{Li}^+$ -ионной проводимости  $\sigma_{dc}$  структурных  $\gamma$ -модификаций соединений  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $R = \text{Fe}, \text{Sc}$ ), находящихся в суперионном состоянии. Тип структурного каркаса  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$  влияет на величину  $\sigma_{dc}$  и значения энthalпии активации  $\sigma_{dc}$  в этих соединениях. Энthalпия активации ионного переноса в  $\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\Delta H_{\sigma} = 0.31 \pm 0.03 \text{ eV}$ ) меньше, чем в  $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\Delta H_{\sigma} = 0.36 \pm 0.03 \text{ eV}$ ). Величина проводимости  $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\sigma_{dc} = 0.02 \text{ S/cm}$  при 573 К) по сравнению с  $\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  больше в 2 раза. С понижением температуры происходит структурная трансформация  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  от суперионной  $\gamma$ -формы (пространственная группа  $Pcan$ ) через промежуточную метастабильную  $\beta$ -форму (пространственная группа  $P2_1/n$ ) в „диэлектрическую“  $\alpha$ -форму (пространственная группа  $P2_1/n$ ). При охлаждении при суперионном переходе  $T_{\text{SIC}}$  у обоих фосфатов  $\sigma_{dc}$  падает в  $\sim 10^2$  раз. В  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  происходит постепенное уменьшение  $\sigma_{dc}$  в интервале температур  $T_{\text{SIC}} = 430\text{--}540 \text{ K}$ , в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет место скачок  $\sigma_{dc}$  при  $T_{\text{SIC}} = 540 \pm 25 \text{ K}$ . Обсуждаются возможные кристаллохимические причины различия величин  $\sigma_{dc}$  и  $\Delta H_{\sigma}$ , термодинамики и кинетики суперионного перехода для  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ .

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45783.278

### 1. Введение

Двойные фосфаты  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $R^{3+} = \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$ ) являются суперионными проводниками [1,2], в которых высокая ионная проводимость обусловлена катионами  $\text{Li}^+$ . Благодаря этому свойству,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  рассматривается [3,4] в качестве перспективного компонента катодного композиционного материала для полностью твердотельных литий-ионных батарей. Основу структурной архитектуры кристаллов  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  составляет трехмерный „жесткий“ каркас  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ , в каналах которого располагаются подвижные катионы  $\text{Li}^+$ . Кристаллическое состояние с высокой ионной проводимостью ( $\sigma_{dc} = 5 \cdot 10^{-3}\text{--}5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  при 600 К [5]) для этих соединений реализуется в ходе суперионного перехода, связанного с полиморфными фазовыми переходами, приводящими к структурной разупорядоченности литиевой подсистемы.

Температурные исследования атомного строения соединений  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  [2,6–12] свидетельствуют о существовании трех ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) полиморфных модификаций (табл. 1). Структурные  $\alpha$ - и  $\gamma$ -формы являются термодинамически устойчивыми,  $\beta$ -форма — метастабильная. Пространственная симметрия  $\gamma$ -формы относится к пространственной группе  $Pcan$  (в обозначениях Шенфлиса  $D_{2h}^5$ ),  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  имеют моноклинную пространственную группу  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^{14}$ ). Все полиморфные формы  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  являются структурно близкими, а пространственная группа  $C_{2h}^{14}$  является подгруппой  $D_{2h}^5$ . По данным работ [2,6,7,9,10], в моноклинных формах  $\alpha$ -

и  $\beta\text{-Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  наблюдается полная упорядоченность в расположении катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\alpha\text{-}\beta$ -переход протекает с сохранением симметрии структуры и связан с изменением локального движения катионов  $\text{Li}^+$  при термоактивации. При  $\beta\text{-}\gamma$ -переходе на фоне продолжающихся изменений в характере локального движения катионов  $\text{Li}^+$  происходит повышение симметрии структуры  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  от моноклинной к ромбической (пространственная группа  $Pcan$ ) [8,10,11]. Ромбическая форма  $\gamma\text{-Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  по сравнению с низкотемпературными моноклинными формами характеризуется небольшими подвижками атомов в каркасе  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$  и сильным разупорядочением литиевой подрешетки. В результате катионы  $\text{Li}^+$  становятся подвижными, отвечая за появление быстрого ионного переноса в структурах этих двойных фосфатов.

Исследования ионного транспорта в соединениях  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  выполнялись на керамических образцах [1,2,5,13–17] или монокристаллах небольших размеров [18,19]. Наблюдается большой разброс в экспериментальных данных, особенно в значениях энthalпии активации проводимости для суперионных  $\gamma$ -модификаций ( $\Delta H_{\sigma}$ ), в температурах суперионного ( $T_{\text{SIC}}$ ) и полиморфных ( $T_{\alpha\text{-}\beta}$ ,  $T_{\beta\text{-}\gamma}$ ) переходов. Так, по данным работы [5], суперионный переход в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  связан с полиморфным  $\beta\text{-}\gamma$ -переходом, по данным работы [20], он обусловлен  $\alpha\text{-}\beta$ -переходом, и наряду с  $\gamma$ -формой суперионной является также  $\beta$ -модификация. В изоструктурных  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  (на монокристаллах) обнаружена [19] сильно отличающаяся картина проявления суперионного

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки ( $a, b, c, \gamma$ ) и формульный объем ( $V/Z$ ) в разных структурных формах  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  (рентгенография [2,6-9,11] и нейтронография [10,12])

Модификация	$T, \text{K}$	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma, \text{deg}$	$V/Z, \text{Å}^3$	Лит. ссылка
$\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	293	$P2_1/n$	8.562	12.005	8.612	90.51	221.3	[6]
			8.568	8.613	14.690	125.16	221.5	[2]
$\beta\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	513	$P2_1/n$	8.588	12.112	8.638	90.19	224.6	[7]
$\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	573	$Pcan$	8.592	12.129	8.637		225.0	[8]
$\alpha\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	293	$P2_1/n$	8.853	12.273	8.802	90.00		[9]
			8.848	12.270	8.801	90.02	239.1	[10]
			8.8483	12.2737	8.7959	90.015		[12]
$\beta\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	473	$P2_1/n$	8.858	12.327	8.816	90.00	240.7	[7]
$\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	573	$Pcan$	8.828	12.399	8.823			[11]
			8.829	12.397	8.821		241.4	[10]
			8.8270	12.3998	8.8352			[12]

перехода. В  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  переход в суперионное состояние сопровождается постепенным изменением  $\sigma_{dc}$  в широком интервале температур (480–590 К), а в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  — скачком  $\sigma_{dc}$  при  $525 \pm 5$  К.

Целью работы является исследование процессов переноса электрического заряда в суперионном состоянии двойных фосфатов  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $R = \text{Fe}, \text{Sc}$ ).

## 2. Эксперимент

*Выбор технологической формы  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ .* Исследования ионного переноса в кристаллических материалах, как правило, проводят на монокристаллических образцах или высокоплотных керамиках. В работе [21] были получены небольшие монокристаллы  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  объемом  $\sim 0.04 \text{ cm}^3$  методом раствор-расплавной кристаллизации и более крупные монокристаллы  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  объемом  $\sim 0.5 \text{ cm}^3$  методами Чохральского и Киропулоса из расплава. Однако проведению надежных температурных исследований электропроводности монокристаллов  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  в суперионном состоянии препятствуют [22], во-первых, растрескивание монокристаллических образцов при полиморфных переходах из-за значительных изменений объема элементарной ячейки, и во-вторых, наличие в выращенных (*as grown*) монокристаллах больших механических напряжений при снижении температуры от кристаллизационной до комнатной.

Для монокристаллов  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ , выращенных в различных ростовых условиях, наблюдались значительные расхождения в значениях температуры и теплоты полиморфных переходов [19]. В работе [23] сильный разброс величин теплофизических характеристик кристаллов  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , близких по структуре к исследуемым  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ , связывают с их исходными термодинамически неравновесными „энергетическими“ состояниями,

которые зависят от выбранного метода получения и термических условий роста кристаллов. Это в полной мере относится и к двойным фосфатам  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ .

В кристаллах, характеризующихся полиморфными переходами и полученными направленной кристаллизацией из расплава с естественным охлаждением, могут „закаливаться“ различные неравновесные структурные состояния. В таких структурных состояниях образец представляет собой смесь кристаллических областей, находящихся в равновесных состояниях при разных температурах, частично сохранившихся из-за заторможенности фазовых превращений вследствие диффузионных затруднений.

Для изучения суперионного состояния соединений  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  нами была выбрана керамическая форма, поскольку кристаллический порошок, синтезированный при длительных высокотемпературных (1200–1500 К) отжигах находится в равновесном структурном состоянии, а также благодаря улучшенным (по сравнению с монокристаллами) механофизическим свойствам керамики в температурных исследованиях.

*Приготовление керамических образцов.* Электрофизические исследования проводили на аттестованных (в структурном и термическом отношении) керамических образцах  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  [5,21]. Соединения  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  получены методом твердофазной реакции при 1200 К в течение 8–10 h в воздушной атмосфере в Институте кристаллографии РАН. Порошкограмма  $\alpha\text{-Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  при комнатной температуре приведены в работе [21]. По данным дифференциально-термического анализа [21], при охлаждении в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  фиксируется один экзотермический эффект при 529 К, в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  — два экзотермических эффекта при 530 и 508 К.

Образцы для электрофизических измерений изготавливали по традиционной керамической технологии (давление прессования  $5 \cdot 10^8$  Па). Толщина образцов

$h = 1-2$  mm. Относительная плотность керамических образцов превышала 90% от рентгенографической плотности  $\rho_X$ . Рассчитанные из структурных данных [6,9] значения  $\rho_X = 3.12$  и  $2.76$  g/cm<sup>3</sup> для  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  и  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  соответственно, средний размер зерна в керамике  $\sim 3$   $\mu$ m [21].

**Измерения электропроводности.** Статическую электропроводность  $\sigma_{dc}$  керамик  $Li_3R_2(PO_4)_3$  определяли методом импедансной спектроскопии в диапазонах частот  $5-5 \cdot 10^5$  Hz и сопротивлений  $1-10^7$   $\Omega$  (прибор Tesla BM-507) в вакууме ( $\sim 10^{-1}$  Pa). Вкладом электронной проводимости в электропроводность кристаллов  $Li_3R_2(PO_4)_3$  можно пренебречь [5,22].

Керамические образцы  $Li_3R_2(PO_4)_3$  предварительно отжигали при 750–780 K в течение 1–2 h (перевод фосфатов в суперионное состояние), затем проводили измерения импеданса в режиме охлаждения по фиксированным температурным точкам, время стабилизации температурной точки 0.5 h. В качестве электродов использовали серебряную пасту. Площадь контактных поверхностей  $S = 33-36$  mm<sup>2</sup>. Описание экспериментальной установки приведено в работе [24].

Объемное сопротивление  $R_b$  керамических образцов определяли экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Электропроводность рассчитывали по формуле  $\sigma_{dc} = h/(R_b S)$ . Энтальпию активации ионной проводимости  $\Delta H_\sigma$  находили из уравнения Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta H_\sigma / kT),$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности. По данным работы [25], влиянием межкристаллитных границ на проводимость керамических образцов при  $T > T_{SIC}$  можно пренебречь, поэтому кондуктометрические данные характеризуют внутрикристаллитную проводимость керамик  $\gamma$ - $Li_3R_2(PO_4)_3$ .

### 3. Результаты

$Li_3Fe_2(PO_4)_3$ . Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  для керамики  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  показана на рис. 1, на котором для сравнения также приведены  $\sigma_{dc}$ , полученные разными исследователями на керамических образцах [1,15,16]. Кондуктометрические данные для  $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  в суперионном состоянии (при 542–748 K) соответствуют уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma_{dc} T = 1.8 \cdot 10^4 \exp(-0.36/kT),$$

где численные значения множителя  $\sigma_0$  и энтальпии  $\Delta H_\sigma$  представлены в размерности SK/cm и eV соответственно. При 573 K (300°C) для керамического образца  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$   $\sigma_{dc} = 2.1 \cdot 10^{-2}$  S/cm, что находится в хорошем согласии с литературными данными (табл. 2). Ионная проводимость  $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  достигает максимального значения  $\sigma_{dc} = 8.4 \cdot 10^{-2}$  S/cm при 748 K.

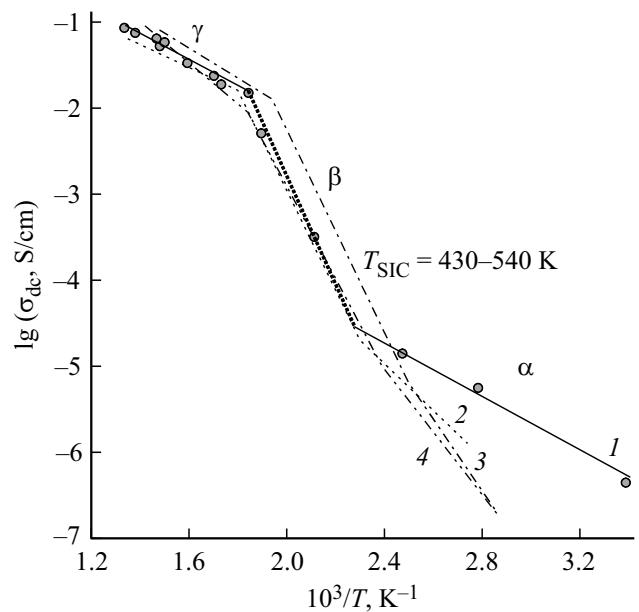
**Таблица 2.** Проводимость  $\sigma_{dc}$  при 573 K и энтальпия активации  $\Delta H_\sigma$  ионного транспорта для керамических образцов  $\gamma$ - $Li_3R_2(PO_4)_3$  в суперионном состоянии

Кристалл	$\sigma_{dc}$ , S/cm	$\Delta H_\sigma$ , eV	Лит. ссылака
$Li_3Fe_2(PO_4)_3$	$2.1 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.36	наши данные
	$2.8 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.28	[1,5]
	$1.9 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.67	[2]
	$2.5 \cdot 10^{-2}$ (600 K)	0.48	[16]
	$1.6 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.42	[15]
	$1.8 \cdot 10^{-2a}$ (600 K)	0.59 <sup>a)</sup>	[19]
$Li_3Sc_2(PO_4)_3$	$1.1 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.31	наши данные
	$1.2 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.47 <sup>b)</sup>	[13]
	$8 \cdot 10^{-3}$ (573 K)	0.37	[5]
	$7 \cdot 10^{-3}$ (573 K)	0.37	[14]
	$7 \cdot 10^{-3b}$ (573 K)	0.69 <sup>b)</sup>	[14]
	$1.7 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.41	[17]
	$3 \cdot 10^{-2a}$ (600 K)	0.38 <sup>a)</sup>	[19]

Примечание. <sup>a)</sup> Монокристалл, измерения  $\sigma_{dc} \parallel c$ . <sup>b)</sup> Расчет из графика. <sup>b)</sup> <sup>6</sup>Li-изотоп.

Энтальпия активации проводимости в  $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  ( $\Delta H_\sigma = 0.36$  eV) близка к нижней границе интервала приводимых в литературе значений  $\Delta H_\sigma$  для керамических и монокристаллических образцов этого соединения (табл. 2).

В режиме охлаждения непосредственно перед суперионным переходом проводимость  $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  при 542 K  $\sigma_{dc} = 1.5 \cdot 10^{-2}$  S/cm. В дальнейшем она непрерывно уменьшается в интервале температур от 540 до 430 K, общее снижение  $\sigma_{dc}$  составляет  $\sim 10^2$  раз. Ионная



**Рис. 1.** Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристаллов  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ : 1 — настоящая работа, 2 — [1], 3 — [15] и 4 — [16].

проводимость  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  с уменьшением температуры продолжает падать, достигая  $\sigma_{dc} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  при 295 К.

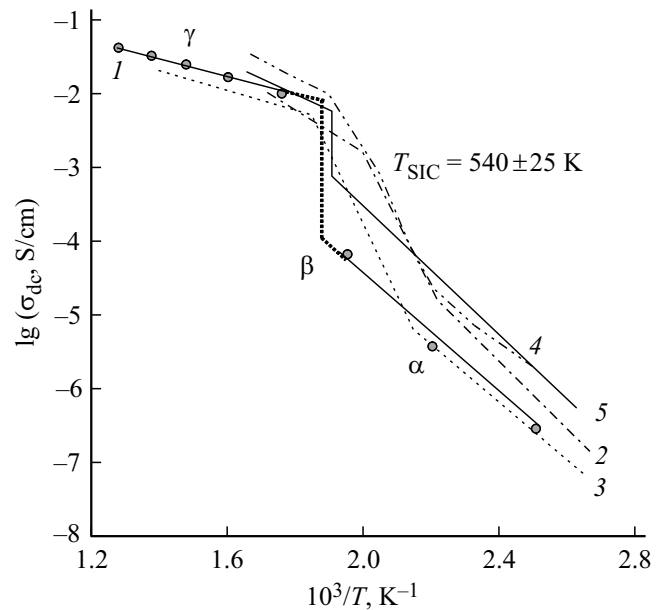
Таким образом, в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  суперионный переход, характеризующий при охлаждении упорядочение Li подрешетки, происходит непрерывно в интервале температур  $T_{\text{SIC}} = 430\text{--}540 \text{ K}$  (протяженность перехода 110 К). Полученный нами интервал температур суперионного перехода хорошо согласуется с приведенным в работах [1,5,16] для керамических образцов интервалом  $T_{\text{SIC}} = 420\text{--}555 \text{ K}$ . Температурный интервал  $T_{\text{SIC}} = 430\text{--}540 \text{ K}$  включает термические эффекты  $T_{\gamma-\beta}^{\text{DTA}} = 530 \text{ K}$  [5], 538 К [2,16] и  $T_{\beta-\alpha}^{\text{DTA}} = 508 \text{ K}$  [5], 512 К [16], 514 К [2], обнаруженные методом дифференциально-термического анализа. Кондуктометрическое поведение кристаллов  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  при суперионном переходе подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии (температурной зависимостью квадрупольного расщепления, относительно  $\alpha$ -Fe) [15,26]. По данным работ [15,26], при охлаждении упорядочение катионов лития в структуре  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  начинается при  $\gamma$ - $\beta$ -переходе (520 К) и протекает непрерывно до  $\beta$ - $\alpha$ -перехода (430 К), постепенная перестройка кристаллической структуры происходит в интервале температур 430–520 К.

$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ . Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$   $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , а также  $\sigma_{dc}$ , полученные на керамических образцах в исследованиях [5,13,14,17], показаны на рис. 2. Кондуктометрические данные для  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  в суперионном состоянии (при 567–780 К) соответствуют уравнению:

$$\sigma_{dc}T = 3.4 \cdot 10^3 \exp(-0.31/kT).$$

Проводимость при 573 К в керамическом образце  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  составляет  $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  [в  $\sim 2$  раза меньше  $\sigma_{dc}$  у  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ], что находится в хорошем согласии с литературными данными (табл. 2). Ионная проводимость достигает максимального значения  $\sigma_{dc} = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  при 780 К. Энтальпия активации проводимости  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$   $\Delta H_\sigma = 0.31 \text{ eV}$  близка к нижней границе интервала приводимых в табл. 2 значений  $\Delta H_\sigma$  для керамических и монокристаллических образцов этого соединения (табл. 2).

Проводимость  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$   $\sigma_{dc} = 9.7 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  при 567 К, непосредственно перед суперионным переходом. Зависимость  $\sigma_{dc}(T)$  для  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  испытывает скачок  $\sigma_{dc}$  в  $10^2$  раз при  $T_{\text{SIC}} = 540 \pm 25 \text{ K}$  (в этом интервале температур не удалось получить стабилизированные значения  $\sigma_{dc}$  в рамках использованной методики измерений). В  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  ионная проводимость достигает  $\sigma_{dc} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  при 398 К, что на  $\sim 100 \text{ K}$  раньше, чем в  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Полученное значение  $T_{\text{SIC}} = 540 \pm 25 \text{ K}$  согласуется с кондуктометрическими данными ( $T_{\text{SIC}} = 520 \pm 5 \text{ K}$ ) для керамических образцов [13] и монокристаллов [19], термическим эффектом  $T_{\gamma-\beta}^{\text{DTA}} = 533 \pm 8 \text{ K}$  [25] и полиморфным переходом



**Рис. 2.** Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристаллов  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ : 1 — настоящая работа, 2 — [5], 3 — [14], 4 — [17] и 5 — [13].

$T_{\gamma-\beta}^{\text{XRD}} = 520 \text{ K}$  (на монокристалле), обнаруженным при температурном рентгеноструктурном анализе [9]. Наблюдаемый скачок  $\sigma_{dc}$  также согласуется с данными  $^7\text{Li}$  ЯМР [27], согласно которым при охлаждении в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  практически полное упорядочение катионов лития происходит при  $T_{\gamma-\beta} \approx 530 \text{ K}$ .

## 4. Обсуждение результатов

**Механизм суперионной проводимости  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ .** Как уже упоминалось, в основе атомного строения  $\gamma$ -модификаций  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ , обладающих высокой  $\text{Li}^+$ -ионной проводимостью, лежит смешанный кристаллический каркас  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_\infty^{3-}$ . Каркас образуют соединенные по кислородным вершинам фосфор-кислородные тетраэдры  $[\text{PO}_4]$  и железо(скандий)-кислородные октаэдры  $[\text{RO}_6]$ . Тетраэдры  $[\text{PO}_4]$  чередуются с октаэдрами  $[\text{RO}_6]$ , напрямую не соединяясь друг с другом. Ионы  $\text{Li}^+$ , компенсирующие отрицательный заряд каркаса, расположены в кристаллографических позициях во внутренних пустотах каркаса. „Каркасные“ катионы  $\text{R}^{3+}$  обеспечивают стабильность структуры кристаллов при разупорядочении катионов  $\text{Li}^+$ .

Методом прецизионной высокотемпературной нейтронографии [10] в ромбической  $\gamma$ -фазе  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  зафиксированы три набора литиевых 8-кратных позиций Li1, Li2 и Li3 с заселенностью 70, 50 и 30% соответственно. Заселенности позиций лития, уточненные по данным рассеяния нейтронов, позволяют точнее (по сравнению с рентгеновскими данными [8,11]) локализовать легкие атомы Li на фоне тяжелых атомов Fe, Sc, P, O благодаря

близким для этих атомов значениям амплитуд когерентного рассеяния. В результате в элементарной ячейке 12 ионов  $Li^+$  распределены по 24 не полностью заселенным позициям, что дает возможность катионам  $Li^+$  быстро передвигаться внутри кристаллического каркаса по вакансионному механизму, обеспечивая суперионную проводимость соединений  $Li_3R_2(PO_4)_3$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в суперионном состоянии  $\gamma$ - $Li_3R_2(PO_4)_3$  тип катиона  $R^{3+}$  в кристаллическом каркасе  $[R_2P_3O_{12}]_{\infty}^{3-}$  ( $R = Fe, Sc$ ) влияет на величины энthalпии активации  $Li^+$ -ионного транспорта и  $\sigma_{dc}$ . Поскольку „каркасные“ катионы  $Fe^{3+}$  и  $Sc^{3+}$  различаются существенно по величине ионного радиуса (0.55 и 0.74 Å в системе „эффективных“ радиусов [28]), то наблюдается сильное различие объемов образующихся изоструктурных фаз. Большой объем элементарной ячейки  $\gamma$ - $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  ( $V = 965.75 \text{ \AA}^3$  при 573 K) по сравнению с  $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  ( $V = 900.08 \text{ \AA}^3$ ) приводит к меньшим стерическим затруднениям при перемещениях ионов  $Li^+$  в кристаллической решетке и соответственно к меньшему значению  $\Delta H_{\sigma}$  (понижаются потенциальные барьеры для ионного переноса). Присутствие высокополяризуемых катионов  $Fe^{3+}$  (электронная поляризуемость  $\alpha_e = 2.2 \text{ \AA}^3$  [29]) по сравнению с катионами  $Sc^{3+}$  ( $\alpha_e = 1.1 \text{ \AA}^3$  [29]) в жестком каркасе  $[R_2P_3O_{12}]_{\infty}^{3-}$  способствует увеличению  $\sigma_{dc}$   $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ .

В работах [30,31] предложена модель суперионной проводимости в  $\gamma$ - $Li_3R_2(PO_4)_3$ , в основе которой лежит коррелированное прыжковое движение пар  $Li^+ - Li^+$ . Согласно этой модели, характеристическое время „оседлой“ жизни иона  $Li^+$  в кристаллографических позициях много больше времени прыжка между позициями. Наименьшее внутривидовое расстояние  $Li^+ - Li^+$  равно приблизительно сумме радиусов двух ионов  $Li^+$  и составляет 2 Å [32]. Прыжковые частоты  $\nu_h$  ионов  $Li^+$  в  $\gamma$ -фазах  $Li_3R_2(PO_4)_3$  измерены в работах [17,18]. Оказалось, что частота перескоков  $\nu_h = 1.5 \cdot 10^9$  Hz при 573 K [17] для  $\gamma$ - $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  на  $\sim 2$  порядка превышает  $\nu_h = 5.4 \cdot 10^7$  Hz для  $\gamma$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  [18]. Подвижность носителей заряда в литиевой подрешетке  $\gamma$ -фазы  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  значительно выше, чем в  $\gamma$ -фазе  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ .

*Суперионный переход в кристаллах  $Li_3R_2(PO_4)_3$ .* Тип каркаса  $[R_2P_3O_{12}]_{\infty}^{3-}$  определяет разную термодинамику и кинетику процессов разупорядочения (при нагревании) или упорядочения (при охлаждении) литиевой подрешетки соединений  $Li_3R_2(PO_4)_3$  при суперионном переходе. Суперионные переходы в  $Li_3R_2(PO_4)_3$  связаны с протекающими в них полиморфными превращениями и определяются скоростями этих превращений. Согласно термодинамическим данным [19], теплота суперионного перехода  $\Delta H_{\gamma-\beta}^{DSC} = 3 - 4.5$  kJ/mol в  $Li_2Sc_3(PO_4)_3$  больше в  $\sim 4$  раза, чем в  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  ( $\Delta H_{\gamma-\beta}^{DSC} = 0.7 - 1.3$  kJ/mol). Тогда рассчитанное изменение энтропии  $\Delta S_{\gamma-\beta} = \Delta H_{\gamma-\beta} / T_{\gamma-\beta}$  при полиморфном  $\gamma$ - $\beta$ -переходе

составляет  $\Delta S_{\gamma-\beta} = 5.5 - 8.3$  J/(mol · K) в  $Li_2Sc_3(PO_4)_3$  и  $\Delta S_{\gamma-\beta} = 1.3 - 2.4$  J/(mol · K) в  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ . Полученный результат указывает на то, что после  $\gamma$ - $\beta$ -перехода степень упорядочения литиевой подрешетки в  $\beta$ - $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  значительно выше, чем в  $\beta$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ .

Кинетика суперионного перехода типа „порядок–беспорядок“ в  $Li_3R_2(PO_4)_3$  определяется, главным образом, диффузионными процессами разупорядочения литиевой подрешетки. При охлаждении скорость процесса упорядочения в  $Li^+$ -подрешетке  $Li_3R_2(PO_4)_3$ , контролируемая диффузией катионов  $Li^+$  (для завершения полного упорядочения  $Li^+$  требуется определенное время), определяет кинетику суперионного перехода и термических эффектов. Как было показано выше, подвижность лития в  $\gamma$ -фазе  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  значительно больше, чем в  $\gamma$ -фазе  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ . Из-за быстрой диффузии ионов  $Li^+$  в исследуемом образце  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$   $\beta$ -фаза не проявляется на зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  вследствие наложения  $\beta$ - $\alpha$ -перехода на переход  $\gamma$ - $\beta$ . По этой причине переход  $\beta$ - $\alpha$  не проявляется также и на термических кривых. Однако существование разных полиморфных модификаций в образцах  $Li_3R_2(PO_4)_3$  в значительной степени определяется условиями их синтеза, термообработки и предыстории. Так, например, для некоторых монокристаллов  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$   $\beta$ -фаза была обнаружена [7] даже при 600 K в области существования  $\gamma$ -фазы (при  $T > T_{\beta-\gamma} = 530 - 540$  K).

Кристаллы  $Li_3R_2(PO_4)_3$ , термодинамически устойчивые в суперионном состоянии ( $\gamma$ -фаза) и диэлектрическом состоянии ( $\alpha$ -фаза), имеют разную склонность к сохранению в метастабильном состоянии ( $\beta$ -фаза) при охлаждении. При охлаждении скорость суперионного перехода в двойных фосфатах  $Li_3R_2(PO_4)_3$  ( $R = Sc, Fe$ ) зависит от скорости процесса упорядочения катионов  $Li^+$  в  $\beta$ -фазе. Это обуславливает разную кинетику суперионного перехода в соединениях  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  и  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ . Полученные нами результаты, а также данные работ [19–22] свидетельствуют, что суперионный переход и термические эффекты в  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  значительно более медленные и сильно „размыты“ по температуре по сравнению с аналогичными эффектами в  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ . В  $Li_3Sc_2(PO_4)_3$  при охлаждении процесс упорядочения  $Li$  подрешетки происходит в области  $\gamma$ - $\beta$ -перехода (на монокристаллах обнаружены скачки проводимости [5,19]), а в  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  — в широком интервале температур (100–150 K), захватывающем области  $\gamma$ - $\beta$ - и  $\beta$ - $\alpha$ -переходов (на монокристаллах не обнаружены скачки проводимости [19]).

Что препятствует процессу упорядочения в литиевой подрешетке  $\beta$ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  при охлаждении? На скорость процесса упорядочения в  $Li$ -подрешетке  $Li_3R_2(PO_4)_3$  ( $R = Fe, Sc$ ) могут оказывать влияние энергетический, геометрический (размерный) и поляризационный факторы. Энергетический фактор, по-видимому, не сильно влияет, поскольку тепловая энергия катионов  $Li^+$  в  $\beta$ - $Li_3R_2(PO_4)_3$  практически одинакова (все фазовые переходы происходят при примерно одинаковых

температурах). Напротив, геометрический (параметры решетки, объем элементарной ячейки, приходящийся на один ион  $\text{Li}^+$ , размеры окна проводимости канала) и поляризационный (в первую очередь каркасных катионов) факторы кристаллической решетки  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  сильно различаются. Геометрические размеры каркаса задаются величиной ионного радиуса „каркасного“ катиона  $\text{R}^{3+}$ . Для „больших“ и низкополяризуемых катионов  $\text{Sc}^{3+}$  наблюдается скачок  $\sigma_{dc}$  при суперионном переходе, в то время как для „маленьких“ и высокополяризуемых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  суперионный переход носит размытый характер. Температурная граница полного Li-упорядочения в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  соответствует  $\gamma$ - $\beta$ -переходу, а в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  определяется  $\beta$ - $\alpha$ -переходом.

В идеальном случае полиморфные переходы при постоянном давлении должны протекать при постоянной температуре, как это наблюдается в случае суперионного перехода в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ . Суперионный переход в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  не является полиморфным в чистом виде, и его можно характеризовать как „размытый“ фазовый переход. Суперионные переходы могут „размываться“ по температуре из-за динамической неоднородности системы проводящих ионов  $\text{Li}^+$  (распределение ионов  $\text{Li}^+$  по энергиям), различия в заселенностях структурных положений ионов  $\text{Li}^+$  в суперионной фазе. Можно предположить, что в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  имеется более широкое [по сравнению с  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ] распределение частот прыжков ионов  $\text{Li}^+$  в суперионной фазе, что проявляется в кинетике суперионного перехода. Быстрая кинетика суперионного перехода в  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  и, напротив, его медленная кинетика в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  требуют дополнительного изучения временных зависимостей проводимости.

## 5. Заключение

Главной причиной противоречивых данных по температурам полиморфных переходов (термический анализ) и температуре суперионного перехода (кондуктометрия) в соединениях  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  является кристаллохимическая и „энергетическая близость“ их полиморфных ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) форм. Такое состояние структуры называют „кристаллохимически нестабильным“ [33]. К невозможности значений температур полиморфных переходов и суперионного перехода в фосфатах  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  может привести сосуществование нескольких структурных модификаций в некотором интервале температур в области полиморфных превращений (многофазных состояний) у образцов с разной термической предысторией. О неравновесном сосуществовании нескольких структурных форм в одном образце  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  свидетельствуют эксперименты по рентгеновской дифрактометрии от его различных участков [23]. Поэтому даже небольшие изменения в параметрах состояния могут повлечь за собой полиморфные превращения „кристал-

лохимически нестабильных“  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ . Из этих параметров для них детально изучена только температура. Неустойчивость структуры требует контроля за чистотой реактивов, термическими условиями получения, разной формой объектов исследования (монокристаллы, порошки) и другими факторами.

Принципиальным является вопрос об устойчивости кристаллической структуры фосфатов  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  (в первую очередь, она определяется стабильностью жесткого каркаса  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ ), в которых ионы  $\text{Li}^+$  находятся в разупорядоченном состоянии. Определяющую роль в стабильности каркаса  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$  играют, по-видимому, „каркасные“ катионы  $\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ ).

Процессы структурного разупорядочения в подрешетке катионов  $\text{Li}^+$  являются причиной появления у соединений  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Fe}, \text{Sc}$ ) полиморфных модификаций с суперионной проводимостью. Суперионная проводимость ( $\sigma_{dc} = 0.01$ – $0.02$  S/cm при 573 K) ромбических модификаций  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Fe}, \text{Sc}$ ) обусловлена их общей структурной особенностью — статистическим заполнением катионами  $\text{Li}^+$  кристаллографических позиций в 3D-сетке из пересекающихся каналов в каркасе  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ . Структурные фазовые переходы в двойных фосфатах  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ , затрагивающие  $\text{Li}^+$  подрешетку, являются низкоэнергетичными (1–5 kJ/mol), характеризуются небольшими смещениями атомов в кристаллическом каркасе, но при этом сопровождаются большим изменением (на 2 порядка)  $\text{Li}^+$ -ионной проводимости.

В суперионном состоянии  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  тип катионов  $\text{R}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{Fe}, \text{Sc}$ ) в стабилизирующем кристаллическом каркасе  $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$  влияет на величину энthalпии активации  $\text{Li}^+$ -ионного транспорта (на потенциальные барьеры для прыжков носителей заряда) и на величину  $\text{Li}^+$ -ионной проводимости. К меньшей энthalпии активации  $\text{Li}^+$ -ионного транспорта в  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  приводит больший объем элементарной ячейки в  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  по сравнению с  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . К большей  $\text{Li}^+$ -ионной проводимости  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  приводит более высокая поляризующая способность катионов  $\text{Fe}^{3+}$  по сравнению с катионами  $\text{Sc}^{3+}$ .

В  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  при понижении температуры происходит скачок  $\sigma_{dc}(T)$ , связанный с процессом упорядочения катионов  $\text{Li}^+$  по литиевым позициям и потерей ими подвижности. Высокая степень упорядочения катионов в литиевой подрешетке достигается в точке полиморфного  $\gamma$ - $\beta$ -перехода (быстрая кинетика суперионного перехода).

Напротив, в  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  при понижении температуры происходит постепенное уменьшение  $\sigma_{dc}(T)$ . Упорядочение катионов в литиевой подрешетке начинается при  $\gamma$ - $\beta$ -, а заканчивается при  $\beta$ - $\alpha$ -переходе (медленная кинетика суперионного перехода). В исследуемых образцах  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  остаточная довольно высокая подвижность ионов  $\text{Li}^+$  после  $\gamma$ - $\beta$ -перехода препятствует их упорядочению и растягивает суперионный переход от  $\gamma$ - $\beta$ - до  $\beta$ - $\alpha$ -полиморфного превращения.

В  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$   $\beta$ -фаза сохраняется в широком температурном интервале (110 К).

Наличие полиморфных переходов мешает практическому применению кристаллов  $Li_3R_2(PO_4)_3$ , поскольку они сопровождаются резким изменением объема, вследствие чего происходит разрушение кристалла.

Соединения  $Li_3R_2(PO_4)_3$  для исследования предоставлены Олегом Константиновичем Мельниковым (Институт кристаллографии РАН), памяти которого посвящается эта работа.

## Список литературы

- [1] Е.А. Генкина, Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц, Б.А. Максимов, О.К. Мельников, В.И. Симонов. Письма в ЖЭТФ **38**, 257 (1983).
- [2] F. D'Yvoire, M. Pintard-Screpel, E. Bretey, M. de la Rochere. Solid State Ionics **9–10**, 851 (1983).
- [3] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masduelie, S. Okada, J.B. Goodenough. J. Electrochem. Soc. **144**, 1609 (1997).
- [4] J. Cabana, J. Shirakawa, M. Nakayama, M. Wakihara, C.P. Grey. J. Mater. Chem. **21**, 10012 (2001).
- [5] A.B. Выков, А.Р. Чиркин, Л.Н. Демьянец, С.Н. Доронин, Е.А. Генкина, А.К. Иванов-Шиц, И.Р. Кондратюк, В.А. Максимов, О.К. Мельников, Л.Н. Мурадян, В.И. Симонов, В.А. Тимофеева. Solid State Ionics **38**, 31 (1990).
- [6] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Е.А. Генкина, В.И. Симонов. Докл. АН СССР **288**, 634 (1986).
- [7] И.П. Кондратюк, Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян. Докл. АН СССР **292**, 1376 (1987).
- [8] И.А. Верин, Л.А. Генкина, Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, М.И. Сирота. Кристаллография **30**, 677 (1985).
- [9] Е.А. Генкина, Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов. Кристаллография **31**, 595 (1986).
- [10] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, А.Б. Быков, В.А. Тимофеева, В.И. Симонов. Кристаллография **36**, 1431 (1991).
- [11] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Е.А. Генкина, И.А. Верин. Кристаллография **31**, 592 (1986).
- [12] T. Suzuki, K. Yoshida, K. Uematsu, T. Kodama, K. Toda, Z.G. Ye, M. Ohashi. Solid State Ionics **113–115**, 89 (1998).
- [13] J.M. Winand, J. Depireux. Europhys. Lett. **8**, 447 (1989).
- [14] S.E. Sigaryov. Solid State Commun. **75**, 1005 (1990).
- [15] S.E. Sigaryov, V.G. Terziev. Phys. Rev. B **48**, 16252 (1993).
- [16] A.K. Ivanov-Schitz, A.V. Nistuk, N.G. Chaban. Solid State Ionics **139**, 153 (2001).
- [17] A.F. Orliukas, T. Salkus, A. Kezionis, A. Dindune, Z. Kanepė, J. Ronis, O. Bohnke, V. Venckute, M. Lelis. Ferroelectrics **418**, 34 (2011).
- [18] A. Orliukas, R. Vaitkus, A. Kezionis, S. Aukselis. Solid State Ionics **40–41**, 158 (1990).
- [19] А.К. Иванов-Шиц. ФТТ **39**, 83 (1997).
- [20] С.Е. Сигарев. Кристаллография **37**, 1055 (1992).
- [21] А.Б. Быков, Л.Н. Демьянец, С.Н. Доронин, А.К. Иванов-Шиц, О.К. Мельников, В.А. Тимофеева, Б.К. Севастьянов, А.П. Чиркин. Кристаллография **32**, 1515 (1987).
- [22] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбУ, СПб. (2000). 616 с.
- [23] И.Г. Гусаковская, С.И. Пирумова. Ж. неорг. хим. **39**, 1281 (1994).
- [24] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [25] А.К. Иванов-Шиц. В сб.: Электродика твердотельных систем / Под ред. М.В. Перфильева. Изд-во УрО АН СССР. Свердловск (1991). С. 70.
- [26] I.S. Lyubutin, O.K. Melnikov, S.E. Sigaryov, V.G. Terziev. Solid State Ionics **31**, 197 (1988).
- [27] A.A. Vashman, I.S. Pronin, S.E. Sigaryev. Solid State Ionics **58**, 201 (1992).
- [28] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [29] C.K. Jorgensen. Top. Curr. Chem. **56**, 1 (1975).
- [30] S.E. Sigaryov. Mater. Sci. Eng. B **13**, 113 (1992).
- [31] S.E. Sigaryov. Mater. Sci. Eng. B **13**, 121 (1992).
- [32] S.E. Sigaryov, E.A. Genkina, B.A. Maximov. Solid State Ionics **37**, 261 (1990).
- [33] Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев. Особенности кристаллохимии редкоземельных соединений. Наука, М. (1984). 230 с.