

Выращивание кристаллов и анизотропия ионной проводимости трифторида DyF_3

© Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин

Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова“
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: dnkarimov@gmail.com, nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2025 г.

В окончательной редакции 24 мая 2025 г.

Принята к публикации 26 мая 2025 г.

Методом направленной кристаллизации впервые выращены кристаллографически ориентированные монокристаллы DyF_3 — представителя третьей структурной группы трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) (структура $\beta\text{-YF}_3$, пр. гр. $Pnma$, параметры элементарной ячейки $a = 6.4603(2)$, $b = 6.9104(1)$, $c = 4.3808(2)$ Å). Проведены температурные (386–783 К) измерения ионной проводимости этого кристалла вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси b . Обнаружено, что кристаллы DyF_3 обладают слабой анизотропией электропроводности, коэффициент $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$ и $\sigma_{\parallel b} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm (при 500 К). Обсуждается взаимосвязь между характеристиками ионного транспорта и кристаллохимическим строением для общего семейства трифторидов РЗЭ со структурой $\beta\text{-YF}_3$, включающего соединения RF_3 ($R = \text{Dy, Tb, Ho}$), низкотемпературные модификации $\beta\text{-RF}_3$ ($R = \text{Er, Y}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{F}_3$, $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{F}_3$. Показано, что для этого семейства ромбических трифторидов при возрастании радиуса катионов РЗЭ энтальпия активации ионного переноса (вакансионный механизм) уменьшается, что приводит к увеличению ионной проводимости.

Ключевые слова: электропроводность, ионный перенос, точечные дефекты, трифторид диспрозия, рост кристаллов.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60941.138-25

1. Введение

Явление анизотропии ионной проводимости во фторидных кристаллах, представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения для понимания механизмов ионного переноса во фторпроводящих твердых электролитах. Экспериментальные данные по изучению анизотропии электропроводности фторидов позволяют выявить структурные пути ионного транспорта и изучить связь ионного транспорта с особенностями кристаллического строения [1]. Однако такого рода исследования фторидов малочисленны и затруднены рядом обстоятельств. Проведение ориентационно-зависимых экспериментов требует использование крупных монокристаллов нужного качества, а рост кристаллов фторидов из расплава осложняется пиролизом [2]. Электрофизические измерения фторидов необходимо проводить методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне частот для определения ионной электропроводности на постоянном токе (direct current conductivity — σ_{dc}) [3,4], при этом особое внимание уделять разделению объемного импеданса кристалла и импеданса границы кристалл/электрод.

Большой гомологический ряд трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) RF_3 , состоящий из 17 соединений ($R = \text{Sc, Y, La}$ и лантаноиды Ce–Lu), разделяется на пять структурных групп [5,6]. К группе I относятся

соединения LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 и NdF_3 со структурой тисонита (LaF_3), к группе II — диморфные соединения PmF_3 , SmF_3 , EuF_3 и GdF_3 со структурами LaF_3 (высокие температуры) и $\beta\text{-YF}_3$ (низкие температуры), к группе III — соединения TbF_3 , DyF_3 и HoF_3 со структурой $\beta\text{-YF}_3$, к группе IV — диморфные соединения ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 , LuF_3 и YF_3 со структурами $\alpha\text{-YF}_3$ (высокие температуры) и $\beta\text{-YF}_3$ (низкие температуры) и группа V — соединение ScF_3 со структурой ReO_3 . Кристаллы 16 трифторидов РЗЭ (за исключением ScF_3 с кубической симметрией) должны обладать анизотропным поведением физических свойств.

Химические связи в трифторидах RF_3 имеют практически ионный характер [7]. К настоящему времени исследования анизотропии ионной проводимости (по анионам F^-) проведены лишь для небольшого числа трифторидов РЗЭ: LaF_3 [8–11], CeF_3 [12] (для двух из четырех соединений группы I), TbF_3 [13,14], HoF_3 [15] (для двух из трех соединений группы III), ErF_3 [14], YF_3 [16,17] (для двух из пяти соединений группы IV), а также изовалентного твердого раствора $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{F}_3$ [14,17].

Трифторид диспрозия принадлежит к структурной группе III RF_3 ($R = \text{Tb, Dy}$ и Ho), показывающих идентичное геохимическое поведение, не претерпевающих полиморфных превращений вплоть до плавления и непосредственно кристаллизующиеся из расплава в структурном типе $\beta\text{-YF}_3$ [18–20]. Этот же тип структуры имеют

низкотемпературные модификации β -RF₃ для $R = \text{Er}$, Tm, Yb, Lu, Y [21]. Небольшие монокристаллы DyF₃ (несколько миллиметров) были получены из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера в [22]. Кристаллы на основе DyF₃ и TbF₃ рассматриваются как перспективные материалы для магнитооптических приложений [22–25] и дозиметрии γ -излучения [26].

Целью работы является выращивание кристаллографически ориентированных монокристаллов DyF₃, исследование их температурных зависимостей ионной проводимости по разным кристаллографическим направлениям и обсуждение взаимосвязи между характеристиками ионного транспорта и кристаллохимического строения для семейства кристаллов RF₃ со структурой β -YF₃, принадлежащих к группам III и IV гомологического ряда трифторидов РЗЭ.

2. Эксперимент

Кристаллы трифторида диспрозия выращивали из расплава ($T_{fus} = 1439 \pm 10 \text{ K}$ [18]) в двухзонной установке резистивного типа в графитовом тигле методом вертикальной направленной кристаллизации (методом Бриджмена) [27]. Для подавления реакции пиролиза эксперименты по выращиванию кристаллов DyF₃ проводили во фторирующей атмосфере He + CF₄. В качестве исходного реактива использовали трифторид диспрозия, синтезированный из Dy₂O₃ (чистота 99.998%) гидрофторидным методом. Расплав выдерживали при 1500 K для гомогенизации в течение 3 h. Процесс кристаллизации проводили с использованием ориентированных вдоль кристаллографического направления [010] затравок, предварительно полученных при спонтанной кристаллизации расплава DyF₃. Скорость опускания тигля составляла 3 mm/h при температурном градиенте в ростовой зоне установки 60 K/cm. Применяли графитовый тигель специальной конструкции, позволяющий снизить весовые потери реактива на испарение, которые не превышали 0.5 wt.% от массы исходной загрузки. После кристаллизации были получены ростовые булы диаметром 10–15 mm и длиной до 30 mm (рис. 1). Содержание кислородных примесей в кристаллах не превышало 150 ppm (измерено методом плавления в среде инертного газа на анализаторе LECO ONH836). Ориентировка образцов для электрофизических исследований проводилась с учетом их идеальной спайности по кристаллографической плоскости (010) [20,28].

Кристаллы DyF₃ относятся к ромбической сингонии, пр.гр. $Pnma$, с числом формульных единиц в элементарной ячейке, равным 4. Уточненные параметры элементарной ячейки $a = 6.4603(2)$, $b = 6.9104(1)$, $c = 4.3808(2) \text{ \AA}$ (порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение CuK α) хорошо согласуются со структурными данными [25,29,30].

Ионную электропроводность σ_{dc} на постоянном токе определяли из спектров комплексного импеданса $Z^*(\omega)$

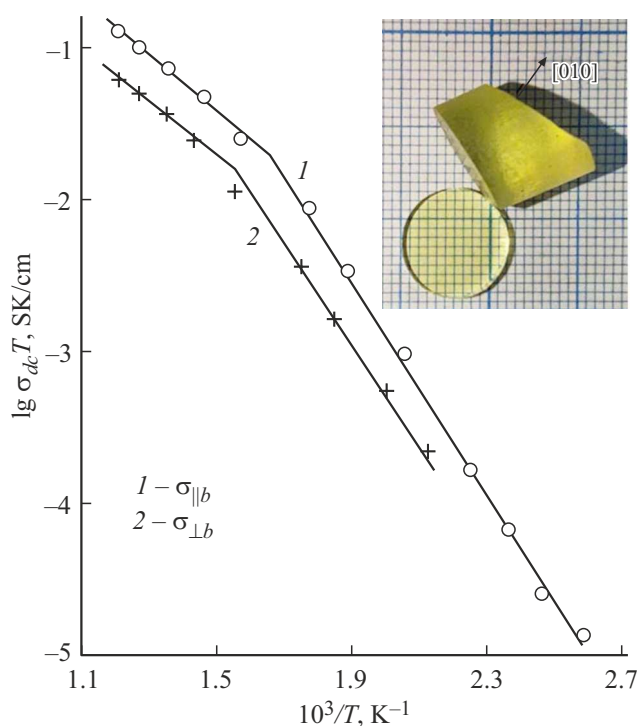


Рис. 1. Ориентационные температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ и внешний вид монокристаллов DyF₃.

в диапазоне частот $5 - 5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ (прибор Tesla BM-507). Описание экспериментальной установки (собственная конструкция и изготовление СКБ Института кристаллографии, Москва) и методика электрофизических измерений приведены в [31,32]. Для кондуктометрических измерений из булы вырезались плоскопараллельные образцы толщиной 2–3 mm, ориентированные вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси b . В качестве ионно-блокирующих электродов применяли графитовую пасту DAG-580, площадь электродов составляла 25–55 mm².

Измерения импеданса $Z^*(\omega) = \text{Re}[Z^*] + j\text{Im}[Z^*]$ (j — мнимая единица) электрохимической системы C|DyF₃|C проводили в вакууме $\sim 0.1 \text{ Pa}$ в интервале температур 428–783 K в режиме охлаждения. Наличие блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов в спектрах импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимической ячейки C|DyF₃|C свидетельствует об ионном характере электропроводности кристаллов DyF₃. В [33,34] показано, что электронная проводимость трифторидов РЗЭ незначительна. В виду большой разницы в зарядах Dy³⁺ и F[−] подвижность трехзарядных катионов Dy³⁺ маловероятна, поэтому ионный транспорт обусловлен подвижными дефектами в анионной (фторной) подрешетке. Результаты исследования методом ¹⁹F ЯМР [8,11,35,36] прямо указывают на то, что ионный перенос в трифторидах РЗЭ происходит во фторной подрешетке.

Объемное сопротивление R_b образцов определяли по пересечению годографа комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ с осью активных сопротивлений $\text{Re}[Z^*(\omega)]$. Расчет удель-

Таблица 1. Параметры ионного переноса в кристаллах DyF_3 по разным кристаллографическим направлениям в соответствии с уравнением (2)

Направление	Низкотемпературная область	Высокотемпературная область
$\parallel b [010]$	$A_1 = 7.8 \cdot 10^3 \text{ SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,1} = 0.674 \pm 0.005 \text{ eV}$ $\sigma_{\parallel b} = 9.9 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm (470 K)}$	$A_2 = 29.7 \text{ SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,2} = 0.38 \pm 0.02 \text{ eV}$ $\sigma_{\parallel b} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm (829 K)}$
$\perp b [010]$	$A_1 = 1.6 \cdot 10^3 \text{ SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,1} = 0.64 \pm 0.01 \text{ eV}$ $\sigma_{\perp b} = 4.8 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm (471 K)}$	$A_2 = 9 \text{ SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,2} = 0.35 \pm 0.03 \text{ eV}$ $\sigma_{\perp b} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm (826 K)}$

ной ионной электропроводности образцов проводили с учетом их геометрических размеров:

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

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

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-\Delta H_{\sigma}/kT), \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель ионной электропроводности, ΔH_{σ} — энтальпия активации процесса ионного переноса, k — постоянная Больцмана и T — температура.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов DyF_3 вдоль и перпендикулярно оси b элементарной ячейки показаны на рис. 1. В дальнейшем, при обозначении проводимости по кристаллографическим направлениям индекс dc будем опускать. Максимальные значения σ_{dc} наблюдаются вдоль оси b . Температурные зависимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\perp b}(T)$ разбиваются на два участка при $T_0 \approx 550 \text{ K}$. На каждом участке зависимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\perp b}(T)$ описываются уравнением (2). Изгибы на зависимостях $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\perp b}(T)$ при $T = T_0$ указывают на смену механизма ионного переноса в этой области температур.

Параметры ионного переноса в трифториде диспрозия для двух кристаллографических направлений приведены в табл. 1. Энтальпии активации ионного транспорта на высоко- и низкотемпературных участках для DyF_3 (табл. 1) хорошо согласуются со значениями $\Delta H_{\sigma,1} = 0.65\text{--}0.75 \text{ eV}$ и $\Delta H_{\sigma,2} = 0.37\text{--}0.45 \text{ eV}$ для ранее изученных соединений RF_3 ($R = \text{Tb, Ho, Er, Y}$) со структурой типа $\beta\text{-YF}_3$ [13–16].

Для исследованных трифторидов РЗЭ со структурами $\beta\text{-YF}_3$ и LaF_3 (пр.гр. $P3c1$) выполняется условие $\Delta H_{\sigma,1} > \Delta H_{\sigma,2}$, которое обусловлено участием вакансий фтора разных кристаллографических позиций в механизме ионного переноса для низко- и высокотемпературных областей электропроводности [8–16,37].

Как видно из рис. 1, в интервале температур 386–829 K кристаллы DyF_3 обладают незначительной анизотропией ионной проводимости $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$. В изоструктурном твердом растворе $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{F}_3$ она практически исчезает: $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel a} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 1.1$ [14,17].

Согласно результатам исследований [13–16,35] в плотноупакованных ромбических структурах RF_3 со структурой $\beta\text{-YF}_3$ образуются точечные дефекты по механизму Шоттки (катионные и фторные вакансии). При этом подвижными носителями заряда являются вакансии фтора, определяющие механизм ионной электропроводности. Вакансионный механизм ионной электропроводности связан с трансляционными перескоками ионов фтора по вакантным структурным позициям в кристаллической решетке.

В табл. 2 даны экспериментальные данные [8–15,38] по анизотропии ионной проводимости кристаллов RF_3 со структурами $\beta\text{-YF}_3$ и LaF_3 . Видно, что анизотропный эффект ионного переноса для трифторидов РЗЭ DyF_3 (TbF_3 , HoF_3) и LaF_3 (CeF_3), кристаллизующихся в разных структурных типах, является довольно слабым.

При этом в трифторидах РЗЭ путь наивысшей ионной проводимости имеет кристаллографическую направленность: ось b ромбической элементарной ячейки (тип $\beta\text{-YF}_3$) и ось c тригональной элементарной ячейки (тип LaF_3). Максимальные значения ионной проводимости вдоль оси b (пр.гр. $Pnma$) и оси c (пр.гр. $P3c1$) обусловлены наибольшей величиной подвижности ионов фтора в этих направлениях, поскольку параметры решетки b и c имеют максимальные значения для ромбической и тригональной элементарных ячеек соответственно. Незначительная величина анизотропии ионной проводимости во всех исследованных кристаллах RF_3 со структурами $\beta\text{-YF}_3$ и LaF_3 указывает на трехмерный 3D-характер ионного транспорта и отсутствие в этих структурах выделенных каналов проводимости.

В структурном мотиве $\beta\text{-YF}_3$ (рис. 2) вдоль оси b чередуются анионные слои, образованные атомами F_1 , и катион-анионные слои, содержащие атомы РЗЭ и F_2 . Отношение анионов разных типов в элементарной ячейке $\beta\text{-YF}_3$ равно $\text{F}_1 : \text{F}_2 = 2 : 1$. Согласно [13,15] при $T < T_0$ в кристаллах со структурой $\beta\text{-YF}_3$ анионный перенос происходит во фторной подсистеме F_1 , при

Таблица 2. Сравнение анизотропии ионной проводимости кристаллов трифторидов РЗЭ со структурами β-YF₃ и LaF₃

Кристалл	Тип структуры	r_{cat}^{**} , Å	T , К	σ_{dc} , S/cm / $\Delta H_{\sigma,1}$, eV	Коэффициент анизотропии $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b}$, $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c}$	Литература
TbF ₃	Тип β-YF ₃ , пр. гр. Pnma	1.095	500	$8 \cdot 10^{-6}$ ($\sigma_{\parallel b}$)/0.61	2	[13]
DyF ₃		1.083	500	$2.5 \cdot 10^{-6}$ ($\sigma_{\parallel b}$)/0.674	2.3	настоящая работа
HoF ₃		1.072	500	$5 \cdot 10^{-6}$ ($\sigma_{\parallel b}$)/0.765	1	[15]
Gd _{0.5} Y _{0.5} F ₃		1.091	500	$1.6 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_{\parallel b}$)/0.73	1.1	[14]
LaF ₃	Тип LaF ₃ , пр. гр. P $\bar{3}$ c1	1.216	500	$1.5 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_{\parallel c}$)	1.6	[8]
			500	$3 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_{\parallel c}$)	4	[10]
			300	$1 \cdot 10^{-6}$ ($\sigma_{\parallel c}$)	1.6	[9]
			300	$7 \cdot 10^{-7}$ ($\sigma_{\parallel c}$)/0.3 – 0.4	2	[11]
CeF ₃		1.196	500	$5.6 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_{\parallel c}$)/0.44	2.4	[12]

Примечание: * твердый раствор, ** значения r_{cat} , приведены в системе „эффективных ионных радиусов“ для КЧ = 9 [38].

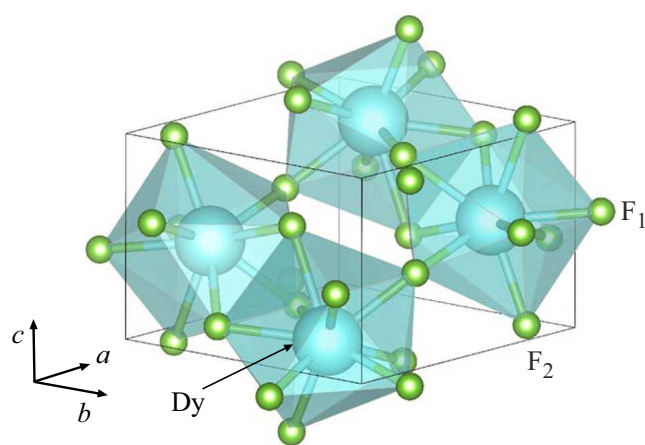


Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла DyF₃ (тип β-YF₃, пр. гр. Pnma).

$T \approx T_0$ имеет место обмен вакансиями фтора между подсистемами F₁ и F₂, при $T > T_0$ анионный перенос происходит по всем фторным позициям.

На рис. 3 показана зависимость энthalпии активации ионного переноса в низкотемпературной области $\Delta H_{\sigma,1}$ от величины ионного радиуса редкоземельных катионов r_{cat} для ромбических трифторидов РЗЭ, принадлежащих к группам III и IV гомологического ряда трифторидов РЗЭ. Анализ кондуктометрических данных показывает следующую тенденцию. При возрастании величины радиуса катионов РЗЭ энthalпия активации ионного переноса (вакансионный механизм) уменьшается, что приводит к увеличению ионной проводимости кристаллов. Максимальной величиной ионной электропроводности обладают кристалл TbF₃. Аналогичная закономерность изменения величины ионной проводимости от радиу-

са катионов РЗЭ обнаружена для кристаллов KR₃F₁₀ (R = Tb, Dy, Ho, Y) [39].

Крупные катионы РЗЭ (R = Tb) увеличивают объем элементарной ячейки кристаллов со структурой β-YF₃, что приводит к уменьшению энthalпии активации анионного переноса и, как следствие, к увеличению фтор-

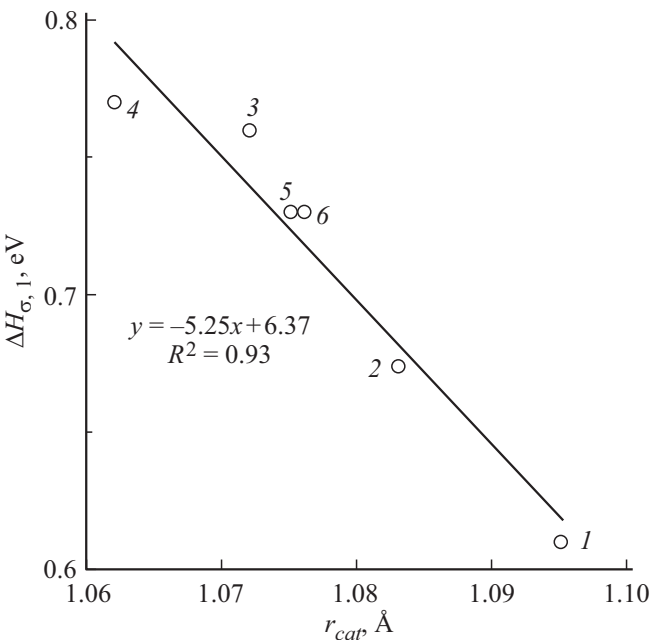


Рис. 3. Зависимость энthalпии активации ионного транспорта $\Delta H_{\sigma,1}$ (низкотемпературная область) от величины ионного радиуса редкоземельных катионов r_{cat} для соединений TbF₃ [13] (1), DyF₃ (2), HoF₃ [15] (3), модификаций β-ErF₃ [14] (4), β-YF₃ [14] (5) и твердого раствора Gd_{0.3}Er_{0.7}F₃ [14] (6). Линия — аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением ($x = \Delta H_{\sigma,1}$, $y = r_{cat}$, R — коэффициент корреляции).

ионной проводимости. Размерный эффект является не очень большим. Он приводит к уменьшению энthalпии активации ионного переноса на 0.16 eV и увеличению проводимости при 500 K в ~ 5 раз.

Следует подчеркнуть большую разницу в абсолютной величине ионной проводимости ромбических и тисонитовых трифторидов РЗЭ RF_3 (табл. 2). С кристаллохимических позиций она объясняется понижением координационного числа (КЧ) катионов РЗЭ R^{3+} для структурного типа $\beta-YF_3$ по сравнению с типом тисонита [40]. Типичным анионным полиэдром катиона R^{3+} является тригональная призма, обеспечивающая минимальное КЧ = 6. Способ пространственного расположения таких призм приводит к увеличению КЧ = 9 для структуры типа $\beta-YF_3$ и КЧ = 11 для тисонитовых структур. В структуре $\beta-YF_3$ (в отличие от структуры LaF_3) затруднено образование анион-дефицитных твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ [40], и, как следствие, появление подвижных анионных вакансий.

Поскольку область растворимости гетеровалентных примесей в соединениях со структурой $\beta-YF_3$ практически отсутствует, то это не позволяет увеличивать в них величину ионной проводимости путем гетеровалентного легирования, как это можно сделать в случае тисонитовых твердых растворов $Du_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr$) [41,42].

4. Заключение

Методом направленной кристаллизации выращены кристаллографически ориентированные монокристаллы DyF_3 — представителя структурной группы III из большого гомологического ряда трифторидов РЗЭ. Параметры элементарной ячейки трифторида диспрозия равны $a = 6.4603(2)$, $b = 6.9104(1)$, $c = 4.3808(2)$ Å.

Проведены температурные измерения ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллографически ориентированных образцов DyF_3 . Обнаружена слабая анизотропия анионной проводимости DyF_3 с коэффициентом $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$. Максимальная ионная проводимость наблюдается вдоль оси b : $\sigma_{\parallel b} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm при 500 K. Ромбические трифториды РЗЭ со структурой $\beta-YF_3$ из группы III, также как и тригональные трифториды РЗЭ со структурой LaF_3 из группы I, обладают практически трехмерной ионной 3D-проводимостью: $\sigma_{\parallel b,c}/\sigma_{\perp b,c} = 2-4$ при 300–500 K.

Показано, что в семействе ромбических RF_3 , включающих соединения группы III и низкотемпературные модификации группы IV, при возрастании величины ионного радиуса катионов РЗЭ наблюдается уменьшение энthalпии активации фтор-ионного транспорта, приводящее к увеличению их ионной проводимости.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.К. Иванов-Шип, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Том 2. Изд-во СПбГУ, СПб (2010). 1000 с.
- [2] B.P. Sobolev. The Rare Earth Trifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
- [3] A. Düvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C. **118**, 13, 7117 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
- [4] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 2103 (2014). <https://doi.org/10.1021/am4052188>
- [5] O. Greis, J.M. Haschke. Rare Earth Fluorides. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (chapter 45), K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.). Elsevier North-Holland, Amsterdam. **5**, 387 (1982). [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(82\)05008-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(82)05008-9)
- [6] Б.П. Соболев. Кристаллография **64**, 5, 701 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0023476119050199> [B.P. Sobolev. Crystallogr. Rep. **64**, 5, 713 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1063774519050183>]
- [7] С.С. Бацанов, Е.В. Дулепов, Л.И. Кожевина. Журн. структ. химии **8**, 4, 714 (1967).
- [8] A.V. Chadwick, D.S. Hope, G. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. In: Fast Ion Transport in Solids, P. Vashishta, N. Mundy, G.K. Shenoy (Eds.). Elsevier North-Holland, Amsterdam. (1979). P. 683.
- [9] A. Roos, F.C.M. van de Pol, J. Schoonman. Solid State Ionics. **13**, 1913 (1984).
- [10] C. Hoff, H.D. Wiemhofer, O. Glumov, I.V. Murin. Solid State Ionics **101–103**, 445 (1997).
- [11] V.V. Sinitsyn, O. Lips, A.F. Privalov, F. Fijara, I.V. Murin. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1201 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00050-7)
- [12] Н.И. Сорокин, В.В. Гребенев, Д.Н. Каримов. ФТТ **63**, 9, 1376 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51313.054>
- [13] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев. Кристаллография **64**, 4, 596 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0023476119040222>
- [14] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M.D. Valkovskii, T. Sramkova, A.A. Bystrova, B.P. Sobolev. Ionics **3**, 313 (1997).
- [15] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер. ФТТ **44**, 2, 272 (2002).
- [16] В. Трновцова, П.П. Федоров, Б.П. Соболев, К.Б. Сейранян, С.А. Оганесян, М.Д. Вальковский. Кристаллография **41**, 4, 731 (1996).
- [17] V. Trnovcova L. Mitas, C. Jeskova, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Extended Abstracts. 6th Inter. Conf. on Solid State Ionics. Garmisch-Partenkirchen, Germany (1987). P. 236.
- [18] F.H. Spedding, B.J. Beaudry, D.C. Henderson, J. Moorman. J. Chem. Phys. **60**, 4, 1578 (1974). <https://doi.org/10.1063/1.1681233>

- [19] G. Garton, P.J. Walker. *Mater. Res. Bull.* **13**, 2, 129 (1978).
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90077-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90077-6)
- [20] J. Anders., N. Limberg, B. Paulus. *Materials* **15**, 17, 6048 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15176048>
- [21] O. Greis, M.S.R. Cader. *Thermochim. Acta* **87**, 145 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85329-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6)
- [22] A.V. Savinkov, S.L. Korableva, A.A. Rodionov, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin, M.S. Tagirov, H. Suzuki, K. Matsumoto, S. Abe. *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 48, 485220 (2008).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/48/485220>
- [23] A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, M.A. Malik, P. O'Brien, Y. Hasegawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 10, 1453 (2015).
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20150198>
- [24] D. Vojna, D.N. Karimov, A.G. Ivanova, P.A. Popov, H. Kumai, R. Yasuhara, O. Slezák, M. Smrž, T. Mocek. *Opt. Mater.* **142**, 114016 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016>
- [25] U.V. Valiev, D.N. Karimov, G.W. Burdick, R. Rakhimov, V.O. Pelenovich, D. Fu. *J. Appl. Phys.* **121**, 24, 243105 (2017).
<https://doi.org/10.1063/1.4989839>
- [26] C. Saliman. *Nucl. Instr. Meth. B.* **267**, 14, 2423 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.001>
- [27] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, П.А. Попов, А.В. Кошелев, Н.В. Самсонова. *Кристаллография* **66**, 6, 975 (2021).
<https://doi.org/10.31857/S0023476121060175> [D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, A.V. Koshelev, N.V. Samsonova, P.A. Popov. *Crystallogr. Rep.* **66**, 6, 1113 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1063774521060171>]
- [28] Д.Н. Каримов, Д.С. Лисовенко, Н.Л. Сизова, Б.П. Соболев. *Кристаллография* **63**, 1, 106 (2018).
<https://doi.org/10.7868/S0023476118010101> [D.N. Karimov, N.L. Sizova, B.P. Sobolev, D.S. Lisovenko. *Crystallogr. Rep.* **63**, 6, 96 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063774518010108>]
- [29] B.P. Sobolev; E.A. Sulyanova. *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 17080 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms242317080>
- [30] O. Greis, T. Petzel. *Z. anorgan. und allgem. Chem.* **403**, 1, 1 (1974).
- [31] D.N. Karimov, N.I. Sorokin. *Solid State Ionics* **417**, 116710 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116710>
- [32] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. // *ФТТ* **25**, 6, 1748 (1983).
- [33] A. Roos, J. Schoonman. *Solid State Ionics* **1984**, 13, 205 (1984).
- [34] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. *ФТТ* **61**, 1, 53 (2019).
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46893.181>
- [35] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Ядерный магнитный резонанс в кристаллах*. Красноярск. (1978). С. 90.
- [36] F. Wang, C. Grey. *Chem. Mater.* **9**, 1068 (1997).
- [37] Н.И. Сорокин. *Кристаллография* **68**, 1, 58 (2023).
<https://doi.org/10.31857/S0023476123010253>
- [38] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A.* **32**, 5, 751 (1976).
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [39] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.I. Sorokin. *Zeitschrift für Kristallographie* **237**, 10–12, 429 (2022).
<https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0032>
- [40] V. Trnovcova, L.S. Garashina, A. Skubla, P.P. Fedorov, R. Cicka, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev. *Solid State Ionics* **2003**, 57, 195 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6)
- [41] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. *ФТТ* **50**, 3, 402 (2008).
- [42] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. *Электрохимия* **43**, 4, 420 (2007).

Редактор Емцев В.В.