

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.022

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО
Zn-ЗАМЕЩЕННОГО КИСЛОРОДНО-ИОННОГО ПРОВОДНИКА
НА ОСНОВЕ BaLaInO₄

© 2021 г. Н. А. Тарасова^{a, *}, И. Е. Анимица^{a, b}, А. О. Галишева^a, И. А. Анохина^{a, b}

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Впервые получена фаза состава BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95}, характеризующаяся блочно-слоевой структурой Раддлеслидена–Поппера (пр. гр. *Pbca*), выполнена ее рентгенографическая аттестация. Установлено, что в атмосфере сухого воздуха ($p_{O_2} = 0.21$ атм, $p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) она проявляет доминирующий кислородно-ионный тип проводимости. Показано, что при акцепторном допировании катионной подрешетки BaLaInO₄ ионами Zn²⁺ наблюдается рост электропроводности вследствие образования в структуре вакансий кислорода. С ростом ионного радиуса допанта происходит увеличение значе- ний кислородно-ионной проводимости как результат увеличения свободного объема кристалличе- ской решетки.

Ключевые слова: BaLaInO₄, структура Раддлеслидена–Поппера, кислородно-ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0044457X21010098

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых аспектов перехода к эко- логически чистой ресурсосберегающей энерги- ке является разработка новых материалов, потен- циально способных к применению в твердоок- сидных топливных элементах (ТОТЭ) [1–4]. Одним из важнейших компонентов ТОТЭ явля- ется электролит, который должен обладать высо- кими значениями ионной проводимости.

Число известных структурных типов с высо- кой кислородной проводимостью ограничено. Это соединения со структурой флюорита (оксид циркония ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃, Sc₂O₃ или CaO; оксид церия CeO₂, стабилизированный Gd₂O₃), перовскита (LaGaO₃, допированный стронцием и магнием), слоистые перовскитопод- бные фазы Ауривиллиуса (BIMEVOX), семей- ство редкоземельных цирконатов со структурой пироклора Ln₂Zr₂O₇ (Ln = Nd–Tb) [5].

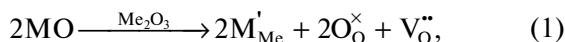
На настоящий момент одним из наиболее изу- ченных кислородно-ионных проводников и, со- ответственно, наиболее подготовленным в плане использования как электролитическая мембрана в твердооксидном топливном элементе, является допированный диоксид циркония. Однако кис-

лородно-ионные электролиты на основе диокси- да циркония подвержены деградации свойств вследствие изменения фазового состава и имеют высокую рабочую температуру ~900°C [6]. Это приводит к проблеме как химической совмести- мости, так и совместимости коэффициентов тер- мического расширения компонентов ТОТЭ.

Из указанных выше структурных типов, про- являющих кислородно-ионную проводимость в области средних температур, значимый уровень электролитической проводимости реализуется только для фаз семейства BIMEVOX. Однако не- стабильность Bi-содержащих фаз в восстано- вительных средах делает невозможным использова- ние таких систем в ТОТЭ. Все это позволяет гово- рить о том, что дальнейшее развитие O²⁻- проводящих материалов предполагает исследова- ние соединений с иным типом структуры.

В последние годы в литературе появились све- дения о проявлении кислородно-ионного транс- порта в соединениях на основе SrLaInO₄ [7] и BaNdInO₄ [8–10] со структурой Раддлеслидена–По- ппера AA'BO₄. Структура данных соединений представляет собой чередование перовскитопод- бных слоев A_{3/4}A'_{1/4}BO₃, содержащих октаэдры

VO_6 , со слоями каменной соли А'О. При этом частичное замещение ионов А'- и В-подрешеток ионами двухзарядных металлов может приводить к росту кислородно-ионной составляющей проводимости вследствие появления в структуре вакансий кислорода:



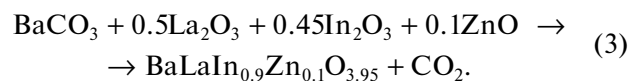
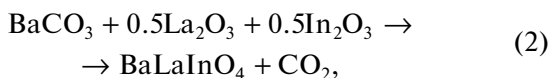
где M'_{Me} – атом металла М в позиции металла Ме, $\text{O}^{\times}_{\text{O}}$ – атом кислорода в регулярной позиции, $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ – вакансия кислорода.

Помимо данных соединений в литературе описано существование фазы состава BaLaInO_4 [11], изоструктурной упомянутым выше соединениям и характеризующейся ромбической симметрией (пр. гр. *Pbca*). Возможность кислородно-ионного переноса, а также влияние допирования ионами щелочноземельных элементов подрешетки La были исследованы нами ранее [12]. Было показано, что появление в структуре вакансий кислорода вследствие замещения трехзарядного иона La^{3+} двухзарядными катионами щелочноземельных металлов, обладающих большими по сравнению с лантаном ионными радиусами, приводит к значимому росту электропроводности (вплоть до ~1.5 порядков величины). Однако аспект корреляции размера допанта с величиной кислородно-ионного транспорта не был рассмотрен. В то же время для блочно-слоевых структур в литературе присутствуют сведения о возможности замещения ионов In^{3+} двухзарядными ионами металлов [13, 14], что дает основания полагать возможность аналогичного замещения для BaLaInO_4 .

В настоящей работе для установления корреляции между структурными характеристиками допированных фаз на основе BaLaInO_4 и их транспортными свойствами проведено замещение ионов In^{3+} ионами меньшего радиуса – Zn^{2+} . Впервые получен образец состава $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$, исследована его структура и электрические свойства. Проведен сравнительный анализ структурных и электротранспортных характеристик базового BaLaInO_4 и допированных $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ и $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) образцов. Выявлено влияние размера иона-допанта на подвижность ионов кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , La_2O_3 , In_2O_3 и ZnO согласно приведенным ниже реакциям:



Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°C) и многократном перетирании в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ выполняли на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 15 мА. Съемку производили в интервале $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.01° и скоростью сканирования 0.5 град/мин. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы FullProf Suite.

Определение химического состава образцов было выполнено с помощью оптического эмиссионного спектрометра Perkin Elmer Optima 4300 DV с индуктивно-связанной плазмой.

Электропроводность исследуемых фаз изучали в сухой атмосфере, которую задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). Парциальное давление паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ контролировали датчиком влажности газов ИВГ-1 МК-С. Для предотвращения возможной карбонизации керамики предварительно из воздуха удаляли углекислый газ CO_2 с помощью реактива “Аскарит”.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 24 ч. В качестве критерия оценки плотности полученной керамики использовали отношение объемной и рентгенографической плотности. Плотность образцов составляла ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Электропроводность изучали методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elns Z-1000P. Съемку проводили в температурном интервале 200–1000°C в режиме охлаждения. Измерения выполняли в статическом режиме с шагом 10–20°C и выдержкой в каждой точке до наступления стационарного состояния. Температуру задавали терморегулятором Варта ТП703, контроль температуры осуществляли с помощью терморегулятора ОВЕН ТРМ1. Контроль парциального давления кислорода p_{O_2} в газовой фазе осуществляли с помощью датчика Zirconia-M. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ являются однофазными и характеризуются орторомбической симметрией (пр. гр. *Pbca*). Химический анализ порошков, полученных после твердофазного синтеза, показал хорошее соответствие их состава с зашихтованными (теоретическими) составами (табл. 1).

Анализ имеющихся в литературе данных показал, что в блочно-слоевых структурах $\text{SrLaM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ [13] и $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{MMnO}_8$ [14] ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) цинк располагается в В-подрешетке. Исходя из того, что ионные радиусы Zn^{2+} и In^{3+} близки, а радиусы Zn^{2+} и La^{3+} существенно различаются ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ (КЧ = 6), $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$ (КЧ = 6), $r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$ (КЧ = 9) [15]), можно предположить, что цинк локализуется в подрешетке индия. Для подтверждения данного предположения был выполнен структурный полнопрофильный анализ методом Ритвелда (рис. 1). Наилучший фактор сходимости между теоретическим и экспериментальным рентгенографическими профилями был получен при фиксировании цинка в позиции индия (табл. 2). Необходимо отметить, что аналогичный расчет был выполнен для модели в случае распределения атомов цинка в позициях лантана ($\text{BaLa}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$). Факторы сходимости были значительно выше и составили $R_p = 12.41\%$, $R_{wp} = 11.22\%$, $R_{exp} = 9.86\%$, $\chi^2 = 7.87$. Значения параметров решетки, полученные для BaLaInO_4 , хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [11]. Как видно из табл. 3, введение допанта с меньшим ра-

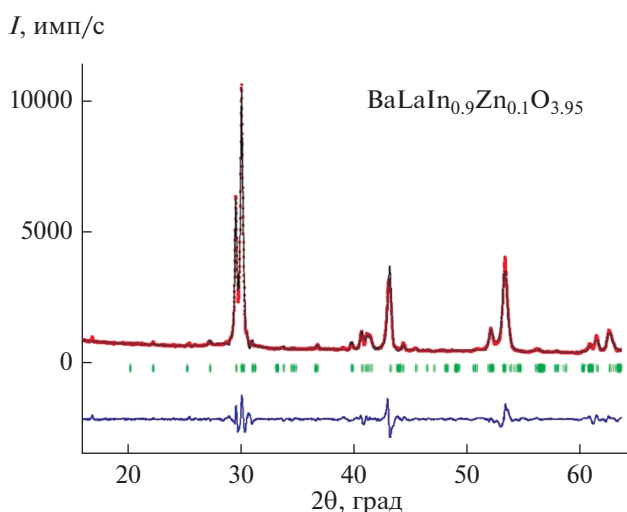


Рис. 1. Рентгенограмма образца состава $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$. Показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

Таблица 1. Содержание элементов (ат. %) в образцах BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ по данным элементного анализа (в скобках приведены теоретические значения)

Элемент	BaLaInO_4	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$
Ba	33.1 (33.3)	33.1 (33.3)
La	34.1 (33.3)	33.7 (33.3)
In	32.8 (33.4)	29.8.3 (30)
Zn	—	3.4 (3.4)

диусом приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки.

Исследование электрических свойств образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ было выполнено в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ атм}$). На рис. 2 представлен типичный годограф импеданса, представляющий полуокружность, выходящую из начала координат и отвечающую сопротивлению объема зерен образца ($C_{06} \sim 10^{-11} \text{ Ф}$). Температурные зависимости общей электропроводности для допированного и базового образцов представлены на рис. 3 (закрытые знаки). Полимеры проводимости допированного состава имеют вид, аналогичный зависимости, полученной для BaLaInO_4 . Допирование приводит к увеличению значений электропроводности (~ 0.8 порядка величины) во всем температурном интервале.

Поскольку общая проводимость кристаллических твердотельных материалов, к которым относятся исследуемые образцы, является суммой вкладов электронной и ионной составляющих проводимости, варьирование парциального давления кислорода p_{O_2} в газовой фазе позволяет вычленивать их вклады [16]. Для выявления вкладов парциальных составляющих проводимости были выполнены измерения в атмосфере сухого аргона, т.е. при пониженном значении p_{O_2} в условиях до-

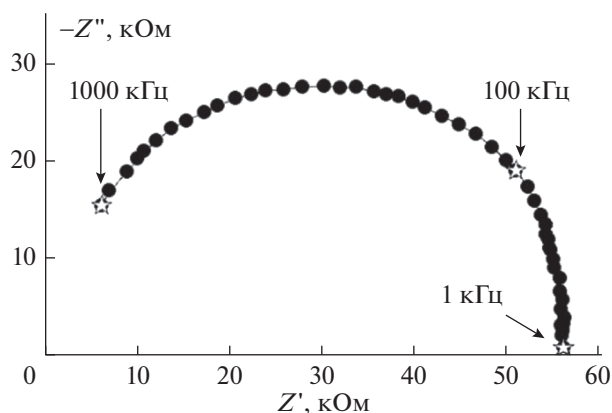


Рис. 2. Годограф импеданса для образца состава $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ в атмосфере сухого воздуха при температуре 500°C .

Таблица 2. Координаты атомов образца состава $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения	Координаты атомов		
			x	y	z
Ba	8c	0.5	0.1428 (2)	-0.0012 (1)	0.0022 (3)
La	8c	0.5	0.1428 (2)	-0.0012 (1)	0.0022 (3)
In	4b	0.45	0.5	0	0
Zn	4b	0.05	0.5	0	0
O1	8c	0.9875	0.022 (3)	0.212 (0)	0.211 (1)
O2	8c	0.9875	0.331 (2)	0.016 (2)	0.007 (1)

$R_p = 4.32\%$, $R_{wp} = 3.45\%$, $R_{exp} = 2.31\%$, $\chi^2 = 1.52$.

Таблица 3. Параметры и объем элементарных ячеек

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
BaLaInO_4	12.932 (3)	5.906 (1)	5.894 (2)	450.19 (5)
BaLaInO_4 [11]	12.933 (3)	5.911 (1)	5.905 (1)	451.445 (0)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$	12.928 (3)	5.891 (2)	5.871 (3)	447.17 (7)

минирования кислородно-ионной проводимости для BaLaInO_4 и составов, полученных на его основе [17]. Для недопированного образца BaLaInO_4

значения электропроводности, полученные в аргоне (кислородно-ионная проводимость, рис. 3, открытые знаки), были ниже значений, полученных на воздухе (смешанная ионно-электронная проводимость, рис. 3, закрытые знаки), во всем температурном интервале. Повышение электропроводности на воздухе обусловлено наличием электронного вклада проводимости.

Для допированного образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ значения, полученные в атмосферах воздуха и аргона, были близки между собой, что говорит о доминирующем кислородно-ионном характере переноса. Значение энергии активации в атмосфере сухого аргона составляло 0.83 эВ, что характерно для кислородно-ионного переноса. Наблюдающийся рост ионной проводимости для допированного образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ по сравнению с базовым BaLaInO_4 обусловлен появлением в его структуре вакансий кислорода (уравнение (1)), т.е. повышением концентрации ионных носителей заряда.

Для сопоставления и анализа результатов настоящей работы с данными, полученными ранее для образцов $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (M = Ca, Sr, Ba) [12], на рис. 4 представлены температурные зависимости кислородно-ионной проводимости для базового и всех допированных образцов.

Анализ полученных результатов позволяет выявить тенденцию роста значений кислородно-ионной проводимости в ряду $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, т.е. при увеличении радиуса иона-допанта. Поскольку для всех допированных образцов концентрация вакансий кис-

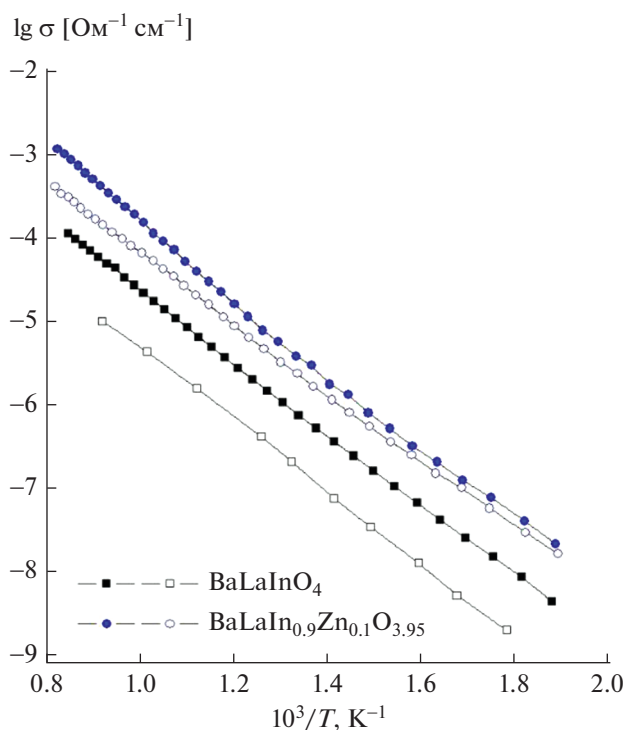


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$, полученные в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки).

лорода одинаковая, а подвижность вакансий кислорода $\mu_{V_O^{\bullet}}$ определяется уравнением:

$$\mu_{V_O^{\bullet}} = \sigma_{V_O^{\bullet}} / Zec_{V_O^{\bullet}}, \quad (4)$$

где Ze – абсолютная величина заряда, а $c_{V_O^{\bullet}}$ – концентрация вакансий кислорода ($1/\text{см}^3$), различие в значениях проводимости допированных образцов обусловлено различиями в величинах подвижности вакансий кислорода. Иными словами, значения подвижности вакансий кислорода, как и значения кислородно-ионной проводимости, возрастают с увеличением радиуса иона-допанта. Значения подвижности вакансий кислорода для допированных образцов при 500°C приведены в табл. 4.

Исходя из полученных результатов, очевидно, что существует корреляция между размерами иона-допанта и величиной подвижности вакансий кислорода. Для соотнесения структурных и транспортных характеристик исследуемых образцов между собой на основе полученных значений объема элементарной ячейки были рассчитаны значения объема псевдокубической ячейки (V_p) $a_p = a/2$, $b_p = b/\sqrt{2}$, $c_p = c/\sqrt{2}$, а также значения свободного объема элементарной ячейки (V_f). Он определялся как разность между общим (приведенным) объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке, и был рассчитан по формуле:

$$V_f = V_p - \sum m_i(4/3)\pi r_i^3, \quad (5)$$

где V_p – объем псевдокубической ячейки, m_i – коэффициент химического состава, r_i – ионный радиус.

Как видно из табл. 4, акцепторное допирование подрешеток лантана и индия приводит к увеличению свободного объема элементарной ячейки, при этом с ростом радиуса допанта наблюдается рост свободного объема. Иными словами, чем больше ионный радиус допанта, тем больше в кристаллической решетке пространства для вакансионного транспорта и тем выше подвижность вакансий кислорода и кислородно-ионная проводимость.

Таблица 4. Значения приведенного и свободного объема элементарной ячейки, а также подвижности вакансий кислорода при 500°C

Образец	$V_p, \text{\AA}^3$	$V_f, \text{\AA}^3$	$\lg \mu_{V_O^{\bullet}} [\text{см}^2/(\text{В с})]$
BaLaInO ₄	112.54 (3)	39.41	
BaLaIn _{0,9} Zn _{0,1} O _{3,95}	111.87 (7)	39.76	– 8.31
BaLa _{0,9} Ca _{0,1} InO _{3,95}	112.80 (3)	40.21	– 7.65
BaLa _{0,9} Sr _{0,1} InO _{3,95}	112.97 (5)	40.23	– 7.55
BaLa _{0,9} Ba _{0,1} InO _{3,95}	113.55 (0)	40.41	– 7.45

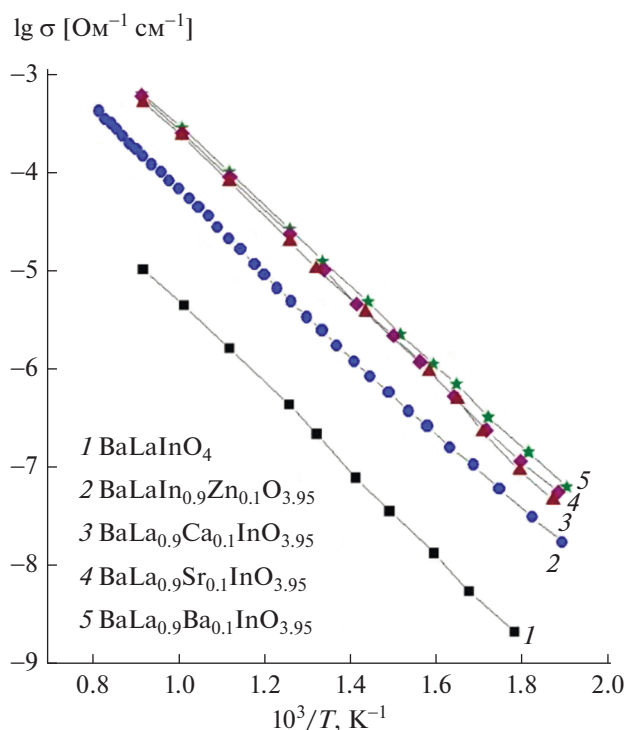


Рис. 4. Температурные зависимости кислородно-ионной проводимости для образцов BaLaInO₄ (1), BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} (2), BaLa_{0,9}Ca_{0,1}InO_{3,95} (3) [12], BaLa_{0,9}Sr_{0,1}InO_{3,95} (4) [12] и BaLa_{0,9}Ba_{0,1}InO_{3,95} (5) [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что для соединения BaLaInO₄, характеризующегося структурой Раддлесдена–Поппера, акцепторное допирование подрешетки индия приводит к росту электропроводности вследствие образования в структуре вакансий кислорода. Увеличение значений кислородно-ионной проводимости обусловлено увеличением подвижности вакансий кислорода вследствие увеличения свободного объема элементарной ячейки при допировании.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № АААА-А20-120061990010-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goodenough J.B.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. P. 91.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>
2. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* // *Solid State Ionics.* 2004. V. 174. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>
3. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* / Ed. *Ishihara T.* Springer Science Business Media, LLC. 2009.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>
4. *Ishihara T. Oxide Ion Conductor* // *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* / Eds. *Kreysa G., Ota K., Savinell R.F.* N.Y.: Springer, 2014.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_165
5. *Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 72. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
6. *Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 60. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.08.001>
7. *Kato S., Ogasawara M., Sugai M. et al.* // *Solid State Ionics.* 2002. V. 149. P. 53.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
8. *Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 11985.
<https://doi.org/10.1039/C5TA01336D>
9. *Yang X., Liu S., Lu F. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 6416.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01530>
10. *Shiraiwa M., Fujii K., Esaki Y. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. F1392.
<https://doi.org/10.1149/2.0411713jes>
11. *Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya.* // *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 1999. V. 10. P. 160.
12. *Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. et al.* // *Materials.* 2019. V. 12. P. 1668.
<https://doi.org/10.3390/ma12101668>
13. *Ren G.R., Zhu J.Y., Li L. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. P. 2582.
<https://doi.org/10.1111/jace.14644>
14. *Burley J.C., Battle P.D., Gaskell P. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 168. P. 202.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9710>
15. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* 1976. A32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
16. *Kröger F.A., Vink H.J.* // *Solid State Physics.* 1956. V. 3. P. 307. [https://doi.org/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/S0081-1947(08)60135-6)
17. *Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A.* // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. P. 1497.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04630-1>