

ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТИСОНИТОВОЙ ФАЗЕ $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

В.И. Николайчик, вед. науч. сотр., ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, док. физ.-мат. наук, г. Черноголовка, Моск. обл., nikola@iptm.ru

Б.П. Соболев, зав. лаб., ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, док. хим. наук, sobolev@yandex.ru

А.С. Авилов, зав. отд., ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, avilovanatoly@mail.ru

М.А. Запорожец, ст. науч. сотр., ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, канд. хим. наук, zaporozhets_m.a@mail.ru

В результате электронно-дифракционного исследования структуры выращенного из расплава кристалла $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ «as grown» (без термической обработки) показано, что структура $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ является неоднородной, состоящей из разупорядоченной тисонитовой матрицы с гексагональной сингонией, в которой присутствуют упорядоченные кристаллиты другой фазы объемной морфологии и кристаллиты третьей фазы пластинчатой морфологии толщиной $\sim 10 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: нестехиометрические фториды, ионная проводимость, тисонитовая структура, дифракция электронов.

STUDY OF ORDERING IN TISON PHASE $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ BY METHODS OF ELECTRON CRYSTALLOGRAPHY

V.I. Nikolaychik, Leading Researcher, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS, Ph.D of Physics and Mathematics, Chernogolovka, Moscow Region, nikola@iptm.ru

B.P. Sobolev, Head of Laboratory, Institute of Crystallography of RAS named after A.V. Shubnikov, Moscow, Ph.D. of Chemistry, sobolev@yandex.ru

A.S. Avilov, Head of Department, Institute of Crystallography of RAS named after A.V. Shubnikov, Moscow, avilovanatoly@mail.ru

M.A. Zaporjets, Senior Researcher, Institute of Crystallography of RAS named after A.V. Shubnikov, Moscow, Doctor of Chemistry, zaporozhets_m.a@mail.ru

As a result of electron diffraction studies of the structure of the the crystal $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ grown from the melt «as-grown» (without heat treatment), it is shown that the structure of $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ is heterogeneous, consisting of disordered tison matrix with hexagonal crystal system that has ordered crystals of other phase volume morphology and the crystallites of the third phase of platelet morphology of a thickness of about $\sim 10 \text{ \AA}$.

Key words: non-stoichiometric fluorides, ion conductivity, tison structure, electron diffraction.

Введение. История открытия фаз $R_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ с $R = \text{Er} - \text{Lu}$, Y с дефектной структурой типа тисонита (LaF_3), упорядочения в них и предшествующие рентгено-, нейтронно- и электроннодифракционные исследования изложены в [1, 2]. В работах, выполненных ранее в 60–70-ых годах прошлого столетия, не установлены причины упорядочения и атомного строения фаз с производной от тисонита структурой.

Интерес к изменениям тонкой атомной структуры кристаллов тисонитовых фаз возродился в последние годы в связи с успехами разработок фтор-проводящих твердых электролитов (ФТЭЛ), среди которых некоторые тисонитовые фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La} - \text{Lu}$, Y ; $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) оказались одними из лучших [3, 4]. Структурная изученность тисонитовых нестехиометрических фаз, имеющих важное практическое значение, оказалась недостаточной, а информация о структурных дефектах и процессах их упорядочения, отсутствует.

В [1] впервые установлено частичное разупорядочение в катионном и анионном мотивах. Установлено также наличие упорядочения, которое наблюдалось в виде очень слабых сателлитов, не пригодных для структурных расчетов. Полагая, что кристаллы с редкоземельными элементами (РЗЭ) более высокого атомного номера, чем иттрий, дадут возможность лучше выявить смещения в катионном мотиве на ранних стадиях упорядочения, решено было «утяжелить» катионную подрешетку кристаллов, исследовав структуру $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ [2].

Расчет оправдался лишь отчасти. Рентгенодифракционная картина от кристалла $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ обнаруживает более яркие признаки упорядочения, чем $\text{Y}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$, но также говорит о незавершенности процесса. Двухфазность состава « $\text{Er}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{F}_{2.67}$ » (отражено кавычками) свидетельствует о его насыщении CaF_2 (при 760 °C). Эта «концентрированная» по эрбию упорядоченная фаза содержит цепочки из сателлитных рефлексов, подобные наблюдавшимся в [1]. Однако, и в этом кристалле их интенсивность недостаточна для использования в структурном анализе. В результате в [2] в области гомогенности $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ не найдено состава упорядоченной тисонитовой фазы с завершенным процессом упорядочения.

Таким образом, для тисонитовой фазы $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ возможности рентгенодифракционного метода для изучения процессов упорядочения были исчерпаны. Методы электронной дифракции и электронной микроскопии, обладающие примерно в 10^3 раз более сильным взаимодействием с веществом и высокой (до наноразмеров освещаемой электронным пучком области) локальностью, должны позволить решить вопросы структурного упорядочения тисонитовых фаз $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ на микро- и наноуровне.

Задача данной работы — исследование методом дифракции электронов процессов упорядочения в кристалле тисонитовой фазы $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$.

Экспериментальная часть. Объект исследования — образец номинального (по шихте) состава $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$, полученный направленной кристаллизацией расплава с естественным охлаждением. Кристалл $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ исследовался в состоянии «as grown». В этом процессе могло возникнуть неравновесное состояние, представляющее смесь равновесных при различных температурах состояний, частично сохранившихся из-за заторможенности фазовых превращений.

Фазовый состав образца определялся на порошковом дифрактометре X'PERT PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в геометрии по Брэггу-Брентано.

Исследование дифракции электронов от образца проводилось в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FX (JEOL, Япония), оборудованном системой элементного анализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания). Главной экспериментальной трудностью электронно-микроскопического исследования фторидов металлов является их чрезвычайно высокая чувствительность к воздействию электронного облучения. При облучении фторидов щелочноземельных металлов падающий пучок электронов приводит к десорбции фтора из облучаемой области, выделению щелочноземельного металла ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в свободном виде и последующем его окислении кислородом остаточного вакуума колонны электронного микроскопа с образованием оксида MO [5]. В связи с этим исследование фторидов необходимо проводить при минимальной интенсивности электронного пучка. Также очень важно отслеживать изменения на картинах электронной дифракции и электронно-микроскопических изображениях с тем, чтобы не принять особенности, вызванные электронным облучением, за исходно присутствующие в образце.

Результаты и обсуждение. Объемное упорядочение. Рентгенограмма порошка $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ «as grown» приведена на рис. 1. По порошковой рентгеновской дифракции образец $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ представляет однофазный твердый раствор (наличие статистически совместных позиций эрбия и кальция) со структурой типа тисонита, которая описывается в рамках его неупорядоченной формы с малой гексагональной ячейкой: $a_h = 3.889 \text{ \AA}$, $c_h = 6.956 \text{ \AA}$, $Z = 2$, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$. Однако на ней видны слабые модуляции фона – возможный признак начала упорядочения и формирования сверхструктурных рефлексов.

Картины электронной дифракции в нескольких зонах образца $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$, представленные на рис. 2, демонстрируют наличие отражений, дополнительных (включая сверхструктурные) к отражениям гексагональной ячейки тисонита. Это говорит о том, что структура этого образца не соответствует модели однофазного твердого раствора, соответствующей данным порошковой рентгеновской дифракции.

Сверхструктурные отражения, хорошо различимые на картинах электронной дифракции, очень слабо отражаются (в виде модуляции фона) на профиле порошковой рентгеновской дифракции. Это отмечалось и при исследовании других упорядоченных материалов, в частности оксидов системы Ва-Bi-O [6]. Данный факт обусловлен тем, что амплитуды сверхструктурных отражений очень малы в сравнении с основными отражениями, и в условиях кинематического рассеяния рентгеновских лучей пики сверхструктурных отражений практически не выделяются на уровне фона.

Электроны, будучи заряженными частицами, гораздо сильнее взаимодействуют с веществом, в результате чего интенсивность пиков при дифракции электронов на порядки величин больше, чем при дифракции рентгеновских лучей. Этому же может способствовать очень вероятная в изучаемых монокристаллических образцах динамическая дифракция электронов, вследствие чего амплитуды сверхструктурных отражений многократно усиливаются относительно амплитуд основных отражений. Сочетание этих двух факторов обуславливает высокую способность дифракции электронов к детектированию сверхструктурного упорядочения по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей.

Первый тип дополнительных отражений обозначен стрелками на рис. 2, *а–г*, форма этих отражений является изотропной. Это означает, что области внутри образца $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$, с которыми связаны эти дополнительные отражения, имеют объемную трехмерную форму. Второй тип дополнительных отражений – это растянутые отражения, природа которых связана с пластинчатыми выделениями и будет обсуждаться ниже.

Особенностью дополнительных отражений на рис. 2, *а–в*, является то, что они не связаны с отражениями тисонитовой решетки в соответствующих этим рисункам дифракционных зонах $[1-10]$, $[2-10]$, $[100]$ (которые перпендикулярны зоне наивысшей гексагональной симметрии $[001]$), т. к. прямые линии, проходящие через дополнительные отражения, не пересекают дифракционных пятен тисонитовой решетки и не параллельны линиям, соединяющим эти пятна. Вид дифракционных картин на рис. 2, *б–в*, где дополнительные отражения представлены в виде пар близко расположенных отражений, указывает на то, что парное расположение образовалось наложением двух семейств дополнительных отражений, разнесенных в соответствующих сечениях обратного пространства на малую величину вдоль направления $[001]$. Парное расположение дополнительных отражений указывает на вероятное существование в структуре образца двойников.

Для выяснения вопроса, связаны ли дополнительные отражения с тисонитовыми отражениями в других зонах, были исследованы зоны, отклоненные от зоны гексагональной симметрии $[001]$. Картина электронной дифракции в одной из таких зон $[-332]$ представлена на рис. 2, *г*. Видно, что симметрия расположения дополнительных отражений соответствует симметрии отражений тисонитовой решетки, а линии, соединяющие дополнительные отражения, параллельны линиям, проходящим через отражения тисонитовой решетки. Это дает основание считать, что дополнительные отражения являются сверхструктурными по отно-

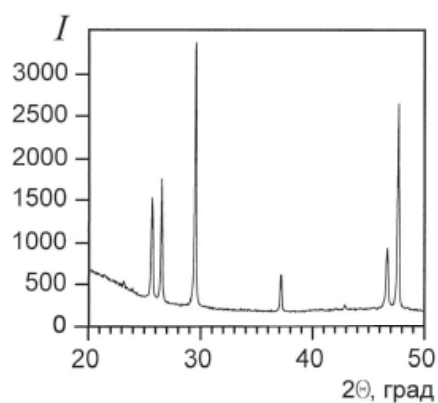


Рис. 1. Картина порошковой рентгеновской дифракции образца $\text{Eг}_{0.715}\text{Са}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ «as grown» (без термической обработки)

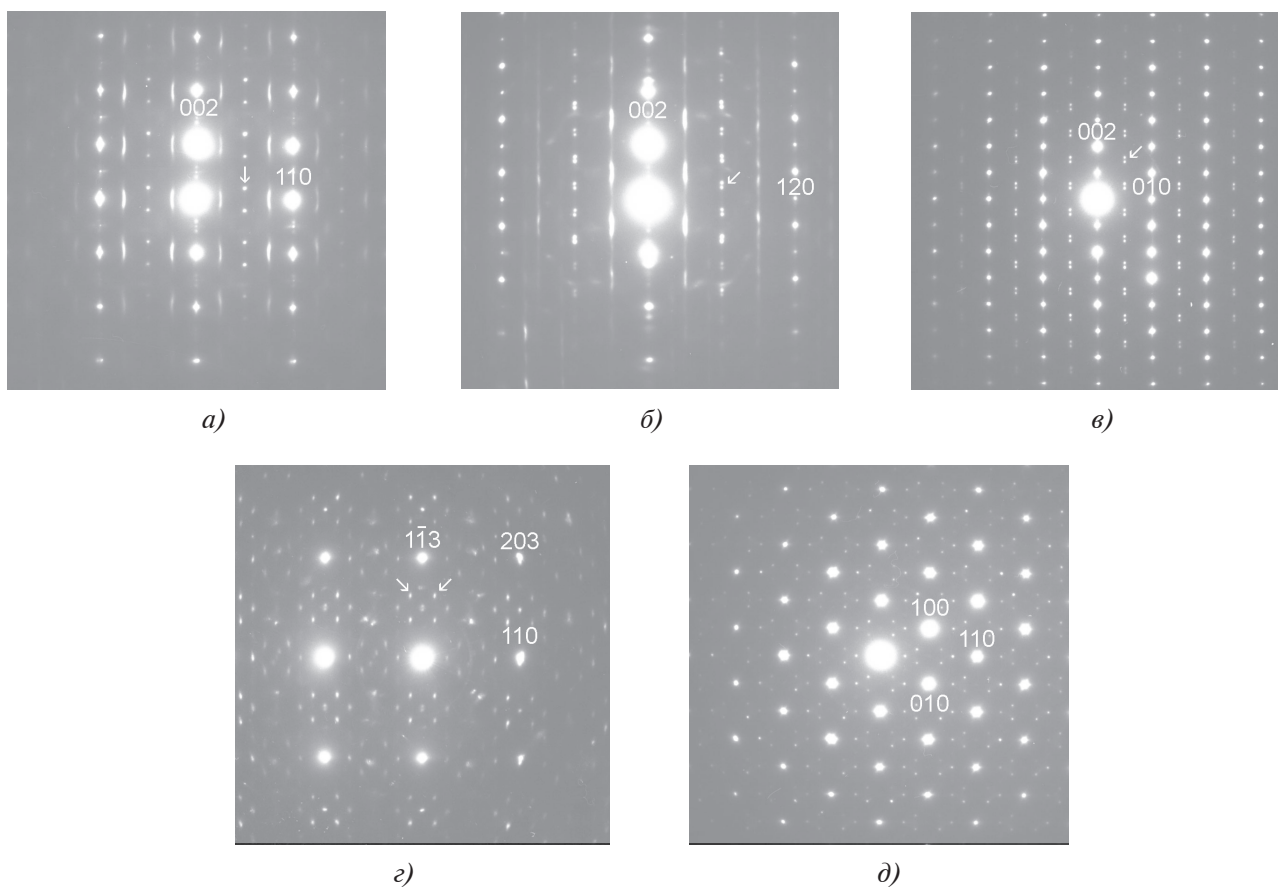


Рис. 2. Картины электронной дифракции частиц образца $\text{Eг}_{0.715}\text{Са}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ в различных дифракционных зонах: а – $[1-10]$; б – $[2-10]$; в – $[100]$; г – $[-332]$; д – $[001]$. Дополнительные (сверхструктурные) отражения обозначены стрелками. Обозначения дифракционных зон и отражений даны в единицах малой гексагональной ячейки тисонита ($Z = 2$)

шению к отражениям тисонитовой решетки. Вероятно, что сверхструктурные отражения в целом, а не только на рис. 2, *г*, соответствуют симметрии тисонитовой решетки, что означает наличие гексагональной симметрии у сверхструктурной ячейки.

Из расположения сверхструктурных пятен на рис. 2, *г* следует, что им можно приписать сверхструктурный вектор $q = 1/8\langle 203 \rangle$. Из рис. 2, *г* также видно, что сверхструктурные отражения отсутствуют на направлениях, соединяющих узлы тисонитовой решетки, что объясняется соответствующим законом погасания отражений в сверхструктурной ячейке. Природа сверхструктурного упорядочения, по всей вероятности, связана с упорядочением ионов Er и Ca. Выявление того, является ли это упорядочение полным, т. е. когда ионы Er и Ca занимают только свои позиции, или частичным, когда в сверхячейке присутствуют статистически совместные позиции ионов Er и Ca, требует дальнейших детальных исследований упорядоченного состояния. Такое исследование должно включать уточнение элементного состава тисонитовой матрицы, построение сверхячейки с определением числа катионных позиций, и размещение ионов металлов по катионным позициям.

Принципиально важным моментом исследования образца $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ «as grown», является вопрос о том, присуще ли сверхструктурное упорядочение всему образцу, или только какая-то его часть находится в упорядоченном состоянии, а другая часть — это разупорядоченная тисонитовая матрица. Прямым ответом на этот вопрос могло бы быть наблюдение электронно-микроскопических изображений высокого разрешения, получение которых без эффектов радиационного воздействия, как указано выше, представляет значительные экспериментальные трудности.

С одной стороны, вид профиля порошковой рентгеновской дифракции (рис. 1, *а*), демонстрирующего очень узкие пики, говорит как бы об однофазной природе образца $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ (без учета ниже описанных пластинчатых выделений нанометровой толщины). Если бы в образце присутствовали две составляющие (разупорядоченная матрица и упорядоченная фаза), то это были бы две разные фазы. Наличие сверхструктурного упорядочения в упорядоченной фазе неизбежно повлекло бы изменение параметров ее основной тисонитовой субъединицы, что отразилось бы в наличии расщепления (или уширения) рентгеновских пиков. Т. к. такого эффекта нет, то исходя из стандартной практики использования рентгенофазового анализа, можно было бы предполагать однофазность и, следовательно, упорядоченность всей матрицы. Однако модели однофазности с наличием упорядочения по всему объему материала противоречит то, что сверхструктурные отражения на картинах электронной дифракции несовместны с отражениями тисонитовой матрицы в нескольких дифракционных зонах.

Ключевым моментом для интерпретации полученных данных является то, что порошковая рентгеновская дифракция имеет пространственное ограничение по разрешающей способности, когда: 1) в образце присутствует одновременно упорядоченные и разупорядоченные области, но их размер находится в нанометровом диапазоне, до ~ 50 нм; 2) кристаллиты упорядоченной и разупорядоченной фазы срачиваются между собой когерентным образом за счет наличия общих структурных элементов. В этом случае упорядоченная и разупорядоченная фазы не различаются при порошковой рентгеновской дифракции, а когерентные границы между нанокристаллитами не дают эффекта растянутости дифракционных отражений на картинах электронной дифракции. Когерентное срачивание нанокристаллитов обеспечивает также когерентное рассеяние рентгеновских лучей на областях, превышающих размер нанокристаллитов, что обеспечивает узость дифракционных пиков на порошкограмме.

Совокупность дифракционных данных указывает на то, что последний сценарий, т. е. сосуществование когерентно сращенных упорядоченных и разупорядоченных нанокристаллитов, реализуется в образце $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ «as grown». Для когерентного срачивания

кристаллитов разных фаз требуется наличие общих структурных элементов, в исследуемом случае — это тисонитовая субъячейка. Межфазная граница, состоящая из общих структурных элементов, является когерентной, кристаллические решетки сосуществующих фаз сориентированы при этом определенным образом. Присутствие когерентного сращивания в образце $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ следует из вида дифракционных картин (рис. 1, *г*), на которых сверхструктурные отражения определенного типа и отражения тисонитовой субъячейки взаимно ориентированы. С другой стороны, поскольку фазы имеют разные кристаллические структуры (в частности, упорядоченная фаза содержит структурные блоки дополнительные к тисонитовой субъячейке), в других дифракционных зонах отражения фаз могут быть разориентированы, что и наблюдается на рис. 2, *а–в*.

Пластинчатые выделения. На дифракционных картинах в зонах [1–10] (рис. 2, *а*) и [2–10] (рис. 2, *б*), перпендикулярных к зоне [001], виден второй тип дополнительных отражений. Дополнительные дифракционные отражения на рис. 2, *а* находятся в несоразмерных (т. е. нецелократных) позициях по отношению к дифракционным пятнам тисонитовой ячейки. Сверхструктурный вектор для этих пятен имеет величину $q_1^i \approx 0.251\langle 110 \rangle$, пятна растянуты вдоль направления [001]. Форма этих отражений в действительности близка к дугообразной. Это говорит о том, что дифракционные пятна сформированы из группы (двух или более) отдельных пятен, близко расположенных друг к другу и слегка развернутых относительно нулевого узла обратного пространства. Растянутая форма дополнительных отражений с вектором q_1^i говорит о тонкой пластинчатой форме кристаллитов, обуславливающих их появление. Она резко контрастирует с изотропной формой отражений тисонитовой решетки и сверхструктурных отражений, описанных выше. Существование отражений на дифракционной картине в зоне [001] (рис. 2, *д*) с вектором q_1^i от групп развернутых отражений обусловлено их растянутостью вдоль направления [001], т. к. растянутая форма отражений обеспечивает их пересечение в зоне [001] со сферой отражений (сферой Эвальда) в обратном пространстве.

Появление растянутых отражений обусловлено наличием в образце $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ тонких пластинчатых включений фазы со структурой, отличной от структуры тисонита. Включения пластинчатой нанофазы ориентированы почти параллельно плоскости (001) решетки тисонитовой матрицы, т. к. форм-фактор отражений в каком-либо направлении обратного пространства обратно пропорционален размеру отражающего объема в этом направлении в прямом пространстве. Оценка толщины t этих включений по соотношению $t \sim 1/s$, где s — размер вытянутости в обратном пространстве, дает величину $t \sim 10 \text{ \AA}$. Столь малая величина объясняет отсутствие на рентгенограмме порошка отражений, соответствующих этим образованиям. Наличие вытянутости говорит о том, что включения встроены в тисонитовую матрицу некогерентным образом. С точки зрения дифракции они ведут себя как независимые рассеивающие элементы по отношению к матрице.

Еще больше информации о природе включений может быть получено из картины электронной дифракции в зоне [2–10] (рис. 2, *б*). Из этой картины видно, что пластинчатые выделения вызывают появление пары растянутых дифракционных пятен в положениях с векторами $q_2^i \approx 0.25\langle 125 \rangle$ и $q_3^i \approx 0.25\langle 123 \rangle$. Близкое расположение парных отражений и их растянутость вдоль направлений, близких к [001], придает им вид как бы общего дифракционного пятна. Его дугообразный характер является следствием углового разнесения в обратном пространстве векторов q_2^i и q_3^i . Рис. 1, *в* позволяет предположить, что дугообразные отражения на рис. 1, *б* на самом деле состоят также из пары отражений. Величина угла между парными отражениями слишком мала в зоне [1–10] (рис. 2, *а*), чтобы они были четко различимы, в то время как в зоне [2–10] (рис. 2, *б*) они разнесены на заметное угловое расстояние и ясно различаются.

Тот факт, что на дифракционных картинах отражения от включений находятся в несоразмерных позициях и виден только их первый порядок указывает на то, что структура

пластинчатой нанопазы является неоднородной, в противном случае должны были бы наблюдаться отражения более высоких порядков, кроме первого. Наличие семейств двух близко, но все же различно ориентированных отражений, говорит о том, что кристаллическая решетка пластинчатой нанопазы ориентирована по отношению к тисонитовой матрице в двух вариантах.

Эта двухвариантность может быть реализована по-разному. В первом возможном случае структурные блоки в каждом включении имеют одинаковую ориентацию, но при этом разные включения ориентированы случайным образом. Во втором случае включения в целом не имеют одинаковой ориентации, т. к. содержат кристаллические фрагменты (двойники), которые по разному ориентированы по отношению к тисонитовой матрице.

Т.к. структура пластинчатой нанопазы неоднородна, то заранее можно предположить, что ассоциировать ее с какими-то известными термодинамически устойчивыми фазами весьма трудно. Эта фаза является, по-видимому, продуктом кинетики фазовых превращений. Оценка межплоскостных расстояний для кристаллической решетки нанопазы по дифракционным картинкам на рис. 2, а и рис. 2, б, в дала значения, соответственно, 7.75 Å и 4.16 Å. Такие межплоскостные расстояния не присутствуют в решетках простых фторидов ErF_3 и CaF_2 , а также в упорядоченной фазе моноклинной сингонии, найденной в образце состава $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$, исследованном в [7].

Весьма вероятно, что элементный состав нанопазы отличается от состава тисонитовой матрицы. Прямое определение элементного состава включений является нетривиальной задачей в силу их очень малой толщины и может быть произведено в просвечивающих электронных микроскопах с очень малым диаметром электронного зонда, по-видимому, только в микроскопах с корректором сферической аберрации. Возможной непрямой процедурой определения состава включений может быть определение сдвига состава матрицы относительно усредненного состава образца $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ и оценка фазового состава (соотношение объема матрицы и объема включений) образца по изображениям высокого разрешения. Сильным усложняющим фактором для такого рода экспериментов является, как упоминалось выше, высокая чувствительность фторидов к электронному облучению, которая высока как при зондовом исследовании, так и при наблюдении изображений высокого разрешения.

Дополнительно к теме радиационного воздействия следует сказать, что на дифракционных картинках на рис. 2, а–в видны эффекты влияния электронного облучения в виде присутствия около отражений тисонитовой матрицы вдоль линии между нулевым узлом и отражениями $[00l]$ слабых отражений оксида CaO . Избежать их появления не удавалось. Дело в том, что при приготовлении образцов частицы фторидов осаждались на поддерживающую углеродную пленку в одинаковой ориентации. Т. к. процесс вывода изучаемых частиц в другие дифракционные зоны занимал несколько минут, то даже за это время происходило частичное разложение фторидного материала.

Выводы

Электронно-дифракционное исследование структуры выращенных из расплава кристалла образца $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ «as grown» (без термической обработки) выявило его трехфазную структуру, в то время как согласно профилю порошковой рентгеновской дифракции образец должен быть однофазным твердым раствором с тисонитовой структурой. В образце $\text{Er}_{0.715}\text{Ca}_{0.285}\text{F}_{2.715}$ присутствует: 1) разупорядоченная тисонитовая матрица; 2) катионно упорядоченная фаза объемной морфологии, причем нанокристаллиты тисонитовой матрицы и упорядоченной фазы когерентно сращены; 3) нанокристаллиты третьей фазы пластинчатой морфологии толщиной ~ 10 Å, встроенные в тисонитовую матрицу некогерентно.

Авторы благодарят И.И. Бучинскую за получение кристаллов, Е.А. Сульянову за их рентгенофазовое исследование и Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант № 13-03-00727) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Болотина Н.Б., Калюканов А.И., Черная Т.С., Верин И.А., Бучинская И.И., Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 574.
2. Болотина Н.Б., Калюканов А.И., Черная Т.С., и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59 (в печати).
3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. // Ионика твердого тела. Т. 2. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2010, 999 с.
4. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
5. Николайчик В.И., Соболев Б.П., Запорожец М.А., Авилов А.С. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 348.
6. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Зорина Л.В. и др. // Журнал Неорганической Химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 709.
7. Bevan D.J.M., Greis O. // Rev. Chim. Miner, 1978, vol. 15, № 4, p. 346.

References

1. Bolotina N.B., Kaliukanov A.I., Chernaya T.F., Verin I.A., Buchinskaya A.I., Sorokin N.I., Sobolev B.P. (2013) *Kristallografiya* [Kristallografy], vol. 58, no. 4, p. 574.
2. Bolotina N.B., Kaliukanov A.I., Chernaya T.F., etc. (2014) *Kristallografiya* [Kristallografy], vol. 59 (in press).
3. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. (2010) *Ionika tverdogo tela* [Solid State Ionics], *Izd-vo S.-Peterb. un-ta* [Izd-vo C.-stead Univ.], St. Petersburg, vol. 2, p. 999.
4. Sorokin N.I., Sobolev B.P. (2007) *Elektrokhimiya* [Electro-chemistry], vol. 43, no. 4, p. 420.
5. Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Zaporozhets M.A., Avilov A.S. (2012) *Kristallografiya* [Kristallografy], vol. 57, no. 2, p. 348.
6. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Zorina L.V., etc. (1996) *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], vol. 41, no. 5, p. 709.
7. Bevan D.J.M., Greis O. Rev. Chim. Miner. 1978, vol. 15, no. 4, p. 346.