_____ СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ _ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161; 548.73; 548.313.2

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ) И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ. 14. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ "AS GROWN" (x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50)

© 2019 г. Е. А. Сульянова^{1,*}, Н. Б. Болотина¹, Д. Н. Каримов¹, И. А. Верин¹, Б. П. Соболев¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

**E-mail: sulyanova@gmail.com* Поступила в редакцию 28.02.2018 г. После доработки 28.02.2018 г. Принята к публикации 15.05.2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучено дефектное строение кристаллов "as grown" $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ (x = 0.10-0.50), полученных направленной кристаллизацией расплава в идентичных условиях. Все кристаллы относятся к структурному типу CaF_2 (пр. гр. Fm3m). Впервые для всей области гомогенности флюоритовой нестехиометрической фазы $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ прослежена смена типа кластера структурных дефектов с изменением содержания NdF_3 , которая происходит не скачкообразно, а в интервале x. В кристаллах с x = 0.10, 0.25 сосуществуют кластеры двух типов: тетраэдрический [$Sr_{4-n}Nd_nF_{26}$] и октаэдро-кубический [$Sr_{14-n}Nd_nF_{64+n}$]. При дальнейшем росте содержания NdF_3 в структуре $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ происходит переход от двух типов кластеров к единственному, и в кристаллах с x > 0.40 образуются только тетраэдрические кластеры.

DOI: 10.1134/S0023476119020310

введение

Работа продолжает серию публикаций [1–13], посвященных получению кристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R == 16 редкоземельных элементов – РЗЭ) и упорядоченных фаз $Sr_m R_n F_{2m+3n}$ (R = Gd - Lu, Y) с производной от типа флюорита структурой, изучению их дефектного строения и выявлению его связи с некоторыми структурно-чувствительными свойствами (ионной проводимостью, механическими, оптическими и др.). Цель настоящей серии публикаций – изучить семейство фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$, мало исследованных до недавнего времени, с точки зрения кластерного строения с учетом идентичности условий получения кристаллов и методов обработки структурного эксперимента.

Семейство фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ обратило на себя внимание при исследованиях фазовых диаграмм систем SrF_2-RF_3 [14] специфичностью объемных изменений при дефектообразовании. Для флюоритовых фаз с РЗЭ на начальном участке ряда (R = La-Sm) была установлена смена знака концентрационных изменений параметров решетки по ряду РЗЭ, приходящаяся на фазу $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$. Во всей области ее гомогенности (0 < $x \le 0.50$) параметр решетки не зависит от состава. Ранее такого эффекта не наблюдалось ни для одной из флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba). Это означает полную компенсацию объемных изменений при дефектообразовании в кристаллах $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$: уменьшение объема при замещении Sr^{2+} на меньший по объему катион Nd^{3+} и увеличение объема при внедрении дополнительных анионов F_{int} в междоузлия структуры типа флюорита.

Положение твердых растворов $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ по изменению параметра решетки среди аналогичных фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ с R = La, Ce, Pr, Sm [14] приведено на рис. 1. При переходе от $Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$ к $Sr_{1-x}Sm_xF_{2+x}$ знак суммарных объемных изменений при нарушениях стехиометрии меняется с положительного на отрицательный соответственно. Следовательно, можно ожидать, что именно в семействе фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ можно наблюдать управляемую смену типа кластера дефектов.

Целью работы является изучение концентрационной зависимости дефектной структуры кристаллов нестехиометрической фазы $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ во всей области ее гомогенности в состоянии "*as grown*" (без дополнительной термообработки по-



Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = La-Sm) [14]; • – данные рентгенограмм порошка [1].

сле выращивания), полученных направленной кристаллизацией расплава в одинаковых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — кристаллы $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ (x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50), полученные из расплава методом Бриджмена в многоячеистом тигле в одном ростовом эксперименте во фторирующей атмосфере CF_4 [1]. Составы охватывают всю область гомогенности фазы в системе SrF_2 —NdF₃. Приведенные далее составы кристаллов соответствуют составу шихты.

Для рентгеноструктурного анализа отбирали оптически однородные участки из дисков, вырезанных из средних частей кристаллических буль. Параметры дифракционных экспериментов для каждого кристалла приведены в табл. 1. Анализ полученных дифракционных данных показал принадлежность каждого кристалла к структурному типу CaF₂.

Уточнение структуры проводили в рамках пр. гр. *Fm3m* с использованием программы Jana2006 [15]. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводили поправку на изотропную экстинкцию в приближении Беккера-Коппенса [16] (I тип, угловое распределение блоков мозаики по закону Гаусса). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовали разложение температурного множителя в ряд Грама-Шарлье [17].

Разностные синтезы Фурье электронной плотности для кристаллов $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ в плоско-

сти (110) показаны на рис. 2а. Сплошные линии на синтезах — положительная разностная плотность, пунктир — отрицательная, широкий пунктир — нулевая. Координатная сетка приведена в долях элементарной ячейки. Разности получены вычитанием из наблюдаемых структурных факторов вклада от катионов (Sr²⁺, Nd³⁺), разделяющих в структуре одну позицию 4*a*, и матричных анионов $F_{(8c)}$, занимающих в структуре фаз Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x} позицию 8*c*, для которых уточнена заселенность занимаемой ими позиции. Тепловые параметры всех атомов уточнены в гармоническом приближении.

На синтезах (рис. 2а) хорошо видны максимумы электронной плотности, принадлежащие межузельным ионам фтора. Максимум в позиции 32f присутствует в каждом кристалле. Максимум в позиции 48*i* наблюдается на синтезах фаз с x == 0.10 и 0.25. Характер распределения электронной плотности вблизи позиции матричного аниона F_(8c) на синтезах всех изученных фаз говорит о динамических (ангармонизм тепловых колебаний) и статических (релаксация анионной подрешетки [18]) смещениях матричного аниона. Учет при уточнении структуры ангармонизма тепловых колебаний матричного аниона F_(8c) до третьего порядка разложения привел к полному устранению максимума и минимума электронной плотности вблизи позиции данного аниона в фазах с x = 0.10 и 0.25. Следовательно, смещения матричного аниона в данных фазах носят динамический характер. В фазе с x = 0.40 учет ангармонизма при уточнении структуры не полностью устранил на разностном синтезе электронной плотности максимум вблизи позиции F_(8c). Оставшаяся после учета ангармонизма тепловых колебаний электронная плотность принадлежит анионам F_(8c), смещающимся статически. Следовательно, в фазе с x = 0.40 присутствуют как динамические, так и статические смещения анионов $F_{(8c)}$. В фазе с x = 0.50 учет ангармонизма не привел к каким-либо изменениям на разностном синтезе, вероятно, в данном кристалле присутствуют только статические смещения F_(8c).

Распределение электронной плотности вокруг позиции катиона характерно для ангармонического характера тепловых колебаний. Учет отклонения тепловых колебаний катиона от гармонического закона до четвертого порядка разложения привел к устранению на разностных синтезах всех изученных фаз $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ неоднородностей распределения электронной плотности (рис. 2а).

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов было зафиксировано в соответствии с составом каждого кристалла. Координаты атомов и эквивалентные параметры смещений атомов в $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ приведены в табл. 2. Стандартные отклонения для заселенностей позиций

Таблица 1. Данные дифракционных экспериментов и параметры уточнения структуры кристаллов Sr_{1 – x}Nd_xF_{2 + x}

Кристалл	$Sr_{0.90}Nd_{0.10}F_{2.10}$	$Sr_{0.75}Nd_{0.25}F_{2.25}$	$Sr_{0.60}Nd_{0.40}F_{2.40}$	$Sr_{0.50}Nd_{0.50}F_{2.50}$				
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, <i>Fm</i> 3 <i>m</i> , 4							
*a, Å	5.8000(9)	5.8008(7)	5.8014(7)	5.7989(5)				
<i>V</i> , Å ³	195.11(5)	195.19(5)	195.25(5)	195.00(5)				
D_x , г/см ³	4.534(5)	4.9178(5)	5.3022(5)	5.5666(5)				
Излучение, λ, Å	Mo K_{lpha} , 0.71073							
<i>Т</i> , К	295							
μ, мм ⁻¹	27.181	27.031	26.885	26.828				
T_{\min}, T_{\max}	0.0853, 0.1561	0.0618, 0.1302	0.0544, 0.1219	0.1143, 0.1835				
Диаметр образца, мм	0.136	0.160	0.170	0.120				
Дифрактометр	CAD4 Enraf-Nonius							
Тип сканирования	$\Omega/2\theta$							
θ_{\max} , град	76.08	76.07	76.03	76.13				
Пределы h, k, l	$-15 \le h \le 15, -15 \le k \le 15, -15 \le l \le 15$							
Число отражений: измерен- ных/независимых с <i>I</i> > 3 <i>σ</i> (<i>I</i>), <i>R</i> _{int}	4120/131, 0.0257	4117/136, 0.0242	4126/137, 0.0228	4113/137, 0.0244				
Метод уточнения	МНК по F^2							
Число уточняемых параметров	12	13	13	12				
Весовая схема	$\Omega = 1/(4F^2[\sigma^2(F) + (0.008 \cdot F)^2)])$							
<i>R/wR</i> , %	0.73/1.92	0.84/2.04	0.85/2.00	0.74/1.94				
S	1.03	1.06	1.09	1.02				
$\Delta \rho_{min} / \rho_{max}$, $\Im / Å^{-3}$	-0.34/0.32	-0.25/0.18	-0.20/0.20	-0.15/0.22				
Использованные программы	Jana2006							

Параметры ячейки рассчитаны по рентгенограммам порошка.

каждого атома рассчитаны при фиксированном значении всех остальных уточняемых параметров. Нулевые разностные синтезы Фурье электронной плотности для кристаллов $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ показаны на рис. 26. Структурная модель, использованная для нулевого синтеза, содержит атомы в основных и межузельных позициях.

МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ФАЗ $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$

Межузельные анионы фтора в позициях 32f и 48*i* размещаются в структуре флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ за счет преобразования их анионного мотива. Одна вакансия в позиции 8*c*, в которой в бездефектной структуре флюорита располагается матричный анион фтора $F_{(8c)}$, обеспечивает размещение в анионном мотиве структуры флюорита тетраэдрической анионной группировки $\{F_4\}^{3-}$. Восемь расположенных внутри одной элементарной ячейки вакансий в позициях матричных анионов позволяют разместить на их месте кубооктаэдрическую анионную группировку $\{F_{12}\}^{4-}$. Примесные катионы Nd³⁺ располагаются вокруганионных группировок, компенсируя их избыточный отрицательный заряд. Дефекты структу-

ры (вакансии, примесные катионы и межузельные анионы) в фазах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита группируются в кластеры [7, 8] – тетраэдрической (**TK**) [Sr_{4-n}Nd_nF₂₆] и октаэдро-кубической (**OKK**) [Sr_{14-n}Nd_nF_{64+n}] конфигураций. Изменение типа кластера в концентрационном ряду с одним типом примесного катиона зависит как от количества примесных катионов, так и от объемных изменений при образовании анионного ядра кластера. Концентрационные зависимости размера ребра ядра TK F_{int(32/)3}–F_{int(32/)3} и OKK F_{int(48i)}–F_{int(48i)}, нормированные на расстояние F_(8c)–F_(8c) бездефектной матрицы флюорита:

$$\delta_1 = (F_{int(32f)3} - F_{int(32f)3}) / (F_{(8c)} - F_{(8c)}), \qquad (1)$$

представлены на рис. 3. С увеличением x размер ядра ОКК увеличивается, а размер ядра ТК уменьшается и стабилизируется при $x \ge 0.4$.

Концентрационная зависимость статических релаксационных смещений δ_2 в фазах $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ (x = 0.40, 0.50) $F_{int(32/)1} - F_{int(32/)1}$, нормированных на расстояние $F_{(8c)} - F_{(8c)}$ бездефектной матрицы флюорита (SrF₂):

$$\delta_2 = (F_{int(32f)1} - F_{int(32f)1}) / (F_{(8c)} - F_{(8c)}), \qquad (2)$$

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 64 № 2 2019



Рис. 2. Разностные (а) и нулевые разностные (б) синтезы электронной плотности $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ в плоскости (110) для различных составов *x*. Шаг изолиний 0.1 э/Å³.



Рис. 3. Концентрационные зависимости размера δ_1 анионного ядра ТК (1), ОКК (2) и релаксационных смещений δ_2 (3) в структуре $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 64 № 2 2019

представлена на рис. 3. Установлено, что в фазе с x = 0.50 анионы $F_{(8c)}$ смещаются на меньшее расстояние по сравнению с фазой с x = 0.40.

Количество релаксированных анионов F_{int(32f)1} (рис. 4) в фазах $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ (x = 0.40, 0.50) увеличивается с ростом концентрации NdF₃. Заселенности позиций, занимаемых анионами F_{int(32f)3} $(Q_{Fint(32f)3})$, составляющими ядро ТК, и анионами $F_{int(48i)}$ ($Q_{Fint(48i)}$), составляющими ядро ОКК, косвенно характеризуют количество кластеров в кристалле. Данные заселенности линейно увеличиваются с ростом содержания NdF₃ (рис. 4). Концентрационная зависимость количества вакансий (V_F) в позиции, занимаемой матричными анионами $F_{(8c)}$, имеет максимум при x = 0.25. Соотношение $Q_{Fint(32f)3}/V_{F}$ в кристаллах с x = 0.40 и 0.50 с одним типом кластеров приблизительно равно четырем, что подтверждает предположение об образовании в них ТК. Количества ТК и ОКК в Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x} увеличиваются с ростом содержания NdF₃, поскольку увеличиваются заселенно-

Состав	Атом	q^*	x/a	y/b	z/c	$B_{_{ m ЭKB}}, { m \AA}^2$
0.10	(Sr,Nd) _(4<i>a</i>)	0.90 + 0.10	0	0	0	0.732(3)
0.25		0.25 + 0.75	0	0	0	0.974(4)
0.40		0.40 + 0.60	0	0	0	1.069(3)
0.50		0.50 + 0.50	0	0	0	1.001(3)
0.10	F _(8c)	0.892	1/4	1/4	1/4	1.021(4)
0.25		0.833	1/4	1/4	1/4	1.345(6)
0.40		0.657	1/4	1/4	1/4	1.62(2)
0.50		0.606	1/4	1/4	1/4	2.0(1)
0.10	$F_{int(32f)1}$					
0.25						
0.40		0.059(9)	0.289(4)	0.289(4)	0.289(4)	2.5(3)
0.50		0.073(9)	0.283(3)	0.283(3)	0.283(3)	1.84(9)
0.10	$F_{int(32f)3}$	0.018(9)	0.393(9)	0.393(9)	0.393(9)	2.9(7)
0.25		0.025(9)	0.393(6)	0.393(6)	0.393(6)	2.5(9)
0.40		0.076(5)	0.412(2)	0.412(2)	0.412(2)	2.9(3)
0.50		0.088(4)	0.411(1)	0.411(1)	0.411(1)	1.85(9)
0.10	F _{int(48i)}	0.014(7)	0.135(9)	0.135(9)	1/2	2.9(5)
0.25		0.032(7)	0.107(6)	0.107(6)	1/2	2.8(6)
0.40						
0.50						

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры смещений атомов в структуре $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$

* $q_{F(8c)} = [4(2 + x) - Q_{Fint(32f)1} - Q_{Fint(32f)3} - Q_{Fint(48i)}]/8$, где $Q_{Fint(32f)1}$, $Q_{Fint(32f)3}$, $Q_{Fint(48i)}$ – количество атомов фтора в позициях (32f)1, (32f)3, 48i соответственно.

сти позиций анионов F_{int(32f)3} и F_{int(48i)}, образующих ядра данных кластеров.

Объем, в котором находится один ТК в $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$, в среднем приходится на $m = 4/Q_{Fint(32f)3}$ ячеек. В данном объеме (исходя из состава кристалла) содержится в среднем $n = 16 \cdot x/Q_{Fint(32f)3}$ катионов Nd^{3+} . Данный оценочный расчет возможен только для кристаллов с одним типом кластеров. Расчет для кристаллов $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ показал, что количество Nd^{3+} , в среднем приходящееся на один кластер (*n*), с ростом *x* от 0.40 до 0.50 незначительно увеличивается от 2.63 до 2.84, а объем *m*, приходящийся на один ТК, уменьшается от 1.64 · *k* до 1.42 · *k*, где *k* – объем, занимаемый одной элементарной ячейкой.

Наблюдаемая в области малых концентраций примеси NdF₃ (x < 0.25) смесь ТК и ОКК при дальнейшем увеличении x переходит в структуру с одним типом кластера ТК. Смена типа кластерной структуры происходит на составе x = 0.25.

Составу $Sr_{0.75}Nd_{0.25}F_{2.25}$ соответствует аномалия – температурный максимум на кривой плавления в системе SrF_2 -NdF₃ [19].

Установлено, что во флюоритовой фазе $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ (x = 0.10-0.50) наблюдается корреляция изменения типа кластеров с конгруэнтным характером плавления кристалла этого состава. Это наблюдение представляет интерес, поскольку конгруэнтное поведение двухкомпонентного расплава является условием получения однородных по составу монокристаллов и важно для фторидного материаловедения. По всем имеющимся исследованиям концентрационных зависимостей свойств изученных флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ они меняются монотонно и не обнаруживают явной корреляции с характером плавления.

В [13] установлено, что концентрационное изменение дефектной структуры в $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ (x = 0.10-0.50) коррелирует с положением максимума на кривых плавления данной фазы. Размер



Рис. 4. Зависимости заселенности позиций релаксированных $F_{int(32f)1}$ (1) и межузельных $F_{int(32f)3}$ (2), $F_{int(48i)}$ (3) анионов фтора, а также количества вакансий V_F (4) в позиции, занимаемой матричными анионами $F_{(8c)}$, от содержания NdF₃ в структуре Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}.

анионного ядра ТК в данной фазе и количество релаксированных анионов в зависимости от концентрации LaF₃ имеют максимум при x = 0.32, что соответствует составу, близкому к конгруэнтному.

Полученные кристаллы $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ составов с конгруэнтным характером плавления [1] позволят в дальнейшем проследить возможную связь температурных максимумов со структурными особенностями этих фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что все изученные фазы $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ (x = 0.10-0.50) принадлежат к структурному типу CaF₂ (пр. гр. *Fm*3*m*). Во всех кристаллах найдены вакансии в основном анионном мотиве и межузельные анионы фтора в позициях 32*f* и 48*i*.

Предложена модель дефектного строения фаз Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}, согласно которой межузельные анионы фтора и примесные катионы Nd³⁺ группируются в тетраэдрические кластеры [Sr_{4-n}Nd_nF₂₆], присутствующие во всех изученных фазах. Ядра тетраэдрических кластеров образуют анионы в позиции 32*f* F_{int(32/)3}. В фазах с x == 0.10 и 0.25 присутствуют также октаэдро-кубические кластеры [Sr_{14-n}Nd_nF_{64+n}], анионное ядро которых образуют анионы F_{int(48i}) в позиции 48*i*. Установлено, что в семействе фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = P3\Theta$) смена типа кластерной структуры с ТК на ОКК происходит в кристаллах $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$, в которых реализуется полная компенсация увеличения объема в результате внедрения дополнительных межузельных анионов уменьшением объема благодаря гетеровалентному замещению катионов Sr^{2+} на Nd^{3+} . С увеличением содержания NdF_3 в $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ кластерная структура изменяется со смешанной (при x < 0.25) с присутствием кластеров обоих типов на структуру с тетраэдрическими кластерами (при x > 0.25). Смена типа кластерной структуры с увеличением x происходит на кристалле с составом x = 0.25.

С увеличением содержания $NdF_3 B Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ анионное ядро TK сжимается вплоть до состава x = 0.40 и далее в размерах не изменяется. Концентрационная зависимость количества вакансий в позиции, занимаемой основными ионами фтора в изученных фазах $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$, имеет максимум при x = 0.25, который соответствует конгруэнтно плавящемуся составу кристалла.

Установлено, что с увеличением x в кристалле приисходит смена типа релаксационных смещений: при малых содержаниях NdF₃ смещения носят динамический характер, при высоких они становятся статическими.

Данные о кристаллической структуре исследованных фаз депонированы в банке данных неорганических соединений (ICSD № 434265 – $Sr_{0.90}Nd_{0.10}F_{2.10}$, 434255 – $Sr_{0.75}Nd_{0.25}F_{2.25}$, 434256 – $Sr_{0.60}Nd_{0.40}F_{2.40}$, 434264 – $Sr_{0.50}Nd_{0.50}F_{2.50}$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00707) в части синтеза образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части структурного исследования кристаллов с использованием оборудования ЦКП Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Соболев Б.П., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 129.
- 2. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
- 3. Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
- 4. Федоров В.А., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 1225.
- 5. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 702.
- 6. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1169.

- 7. *Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.
- 8. *Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 667.
- 9. Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 19.
- 10. *Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. //* Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 159.
- 11. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 976.
- 12. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др. //* Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 133.
- 13. *Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47.

- Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S. et al. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
- 15. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
- Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. № 2. P. 129.
- International Tables for Crystallography V. C / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
- Laval J.P., Mikou A., Frit B. // J. Solid State Chem. 1986. V. 61. № 3. P. 359.
- 19. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 337.