

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161; 548.73; 548.313.2; 661.843

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ  
 $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R$  – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)  
И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ. 15. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$   
( $R = Sm, Gd$ ) AS GROWN© 2019 г. Е. А. Сульянова<sup>1,\*</sup>, Д. Н. Каримов<sup>1</sup>, Б. П. Соболев<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: sulyanova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 11.03.2019 г.

Принята к публикации 17.03.2019 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена дефектная структура монокристаллов *as grown*  $Sr_{1-x}Sm_xF_{2+x}$  ( $x = 0.14, 0.26$ ) и  $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$  ( $x = 0.12, 0.19, 0.30$ ), выращенных в идентичных условиях. Все кристаллы относятся к структурному типу  $CaF_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Во всех фазах установлено присутствие межузельных ионов фтора в позиции  $48i$  и вакансий в основном анионном мотиве. В  $Sr_{0.70}Gd_{0.30}F_{2.30}$  межузельные анионы фтора обнаружены также в позиции  $4b$ , а в  $Sr_{0.88}Gd_{0.12}F_{2.12}$  в позиции  $32f$ . В  $Sr_{0.86}Sm_{0.14}F_{2.14}$  наблюдается релаксация – смещение части анионов  $F_{(8c)}$  в позицию  $32f$ . Во всех изученных фазах есть смещение катионов в позицию  $24e$ , а в фазах с  $R = Gd$  – также в позицию  $32f$ . Предложена модель дефектного строения фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ), согласно которой межузельные анионы фтора и катионы  $R^{3+}$  группируются в кластеры  $[Sr_{14-n}R_nF_{64+n}]$  октаэдро-кубической конфигурации. Количество  $R^{3+}$ , в среднем приходящееся на один кластер, уменьшается от 6 до 4.5 при увеличении  $x$ , объем ядра кластера увеличивается от  $61.2(1)$  до  $63.9(2) \text{ \AA}^3$ , а объем, приходящийся на один кластер, уменьшается от  $2419.9(5)$  до  $783.5(2) \text{ \AA}^3$ .

DOI: 10.1134/S0023476119050230

## ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию публикаций [1–14], посвященных получению монокристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = 16$  редкоземельных элементов) и упорядоченных фаз  $Sr_mR_nF_{2m+3n}$  ( $R = Gd-Lu, Y$ ), изучению их дефектной структуры и выявлению ее связи с некоторыми структурно-чувствительными свойствами (ионной проводимостью, механическими, оптическими и др.).

Целью настоящей работы является изучение концентрационной зависимости дефектной структуры кристаллов нестехиометрических фаз  $Sr_{1-x}Sm_xF_{2+x}$  и  $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$  в состоянии *as grown* (без дополнительной термической обработки после выращивания), полученных в одинаковых условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы  $Sr_{1-x}Sm_xF_{2+x}$  ( $x = 0.14, 0.26$ ) и  $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$  ( $x = 0.12, 0.19, 0.30$ ) получены из расплава методом Бриджмена в одном ростовом эксперименте в многоячейном тигле. Режим

охлаждения  $\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$  [1]. Процесс пирогидролиза при выращивании кристаллов подавлялся введением  $CF_4$  в качестве фторирующего агента. Составы кристаллов определяли по параметрам элементарных ячеек с использованием зависимостей [15].

Изученные кристаллы не подвергались дополнительной термической обработке и находятся в состоянии *as grown*. Это “замораживает” дефектное состояние кристалла, соответствующее области температур, в которой блокируется объемная диффузия. Для рентгеноструктурного анализа отбирались оптически однородные участки из центральных по длине участков кристаллов.

Параметры дифракционных экспериментов для каждого кристалла приведены в табл. 1. Анализ полученных дифракционных данных показал принадлежность всех изученных кристаллов к структурному типу  $CaF_2$ .

Уточнение структуры проводили в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  с использованием программы Jana2006 [16]. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводилась поправка на

**Таблица 1.** Данные дифракционных экспериментов и параметры уточнения структуры кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ )

<i>R</i>	Sm		Gd		
<i>x</i>	0.14	0.26	0.12	0.19	0.30
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m, 4$				
* <i>a</i> , Å	5.7921(7)	5.7850(5)	5.7849(4)	5.7750(6)	5.7606(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	194.32(5)	193.60(5)	193.59(5)	192.60(5)	191.16(5)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	4.6850(5)	5.0388(5)	4.6748(5)	4.9001(5)	5.2627(5)
Излучение, λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073				
<i>T</i> , К	295				
μ, мм <sup>-1</sup>	27.745	28.158	28.268	28.797	29.669
<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.094, 0.1682	0.0445, 0.138	0.1021, 0.1766	0.0998, 0.1731	0.0791, 0.151
Диаметр образца, мм	0.150	0.176	0.140	0.140	0.156
Дифрактометр	CAD4 Enraf Nonius				
Тип сканирования	ω/2θ				
θ <sub>max</sub> , град	76.12	73.65	76.70	75.50	75.89
Пределы <i>h, k, l</i>	-15 < <i>h</i> < 15, -15 < <i>k</i> < 15, -15 < <i>l</i> < 15				
Число отражений: измеренных/незави- симых с <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> ), <i>R<sub>int</sub></i>	4121/131, 0.0249	4412/133, 0.0546	3846/135, 0.0272	4068/135, 0.0268	3786/137, 0.0244
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>				
Число уточняемых параметров	13	12	16	14	17
Весовая схема	ω = 1/(4 <i>F</i> <sup>2</sup> [σ <sup>2</sup> ( <i>I</i> ) + (0.008· <i>F</i> ) <sup>2</sup> ])				
<i>R/wR</i> , %	0.65/1.95	1.48/3.86	0.82/2.03	0.67/1.49	0.77/1.94
<i>S</i>	1.03	1.06	1.08	0.81	0.91
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>-3</sup>	-0.31/0.33	-0.46/0.38	-0.26/0.32	-0.33/0.27	-0.26/0.24
Использованные программы	Jana2006				

\* Параметр ячейки рассчитан по рентгенограмме порошка.

изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [17] (I тип, угловое распределение блоков мозаики по закону Гаусса). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовалось разложение температурного множителя в ряд Грама–Шарлье [18].

Разностные синтезы электронной плотности (ЭП) в плоскости (110) для исследованных кристаллов показаны на рис. 1а. Синтезы построены после вычитания катионов (Sr<sup>2+</sup>, R<sup>3+</sup>), занимающих в структуре позицию 4а, для которых задана смешанная кривая рассеяния, и матричных анионов F<sub>(8c)</sub>, занимающих в структуре изученных фаз позицию 8с, для которых уточнена заселенность.

На разностных синтезах всех кристаллов присутствует ЭП в позиции 48i. На синтезе фазы Sr<sub>0.86</sub>Sm<sub>0.14</sub>F<sub>2.14</sub> присутствует ЭП вблизи матричного аниона в позиции 32f, на синтезе фазы

Sr<sub>0.88</sub>Gd<sub>0.12</sub>F<sub>2.12</sub> – вблизи центра кубической пустоты в позиции 32f, а для состава Sr<sub>0.70</sub>Gd<sub>0.30</sub>F<sub>2.30</sub> – в центре кубической пустоты {F<sub>8</sub>} в позиции 4b. Анионы в данных позициях обозначены как F<sub>int(48i)</sub>, F<sub>int(32f)1</sub>, F<sub>int(32f)4</sub> и F<sub>int(4b)</sub> соответственно. Характер распределения ЭП вблизи позиции матричного аниона F<sub>(8c)</sub> на синтезах всех изученных фаз говорит о его динамических смещениях (ангармонизм тепловых колебаний). Остаточная ЭП на синтезе фазы Sr<sub>0.86</sub>Sm<sub>0.14</sub>F<sub>2.14</sub> в позиции 32f после учета ангармонизма свидетельствует о наличии статических смещений (релаксации) аниона F<sub>(8c)</sub>–F<sub>int(32f)1</sub> в кристалле.

Распределение ЭП вокруг позиции катиона характерно для статического смещения части катионов из своих позиций вдоль осей 3 и 4 порядка [7]. Учет смещений привел к устранению на разностных синтезах всех изученных фаз неоднород-

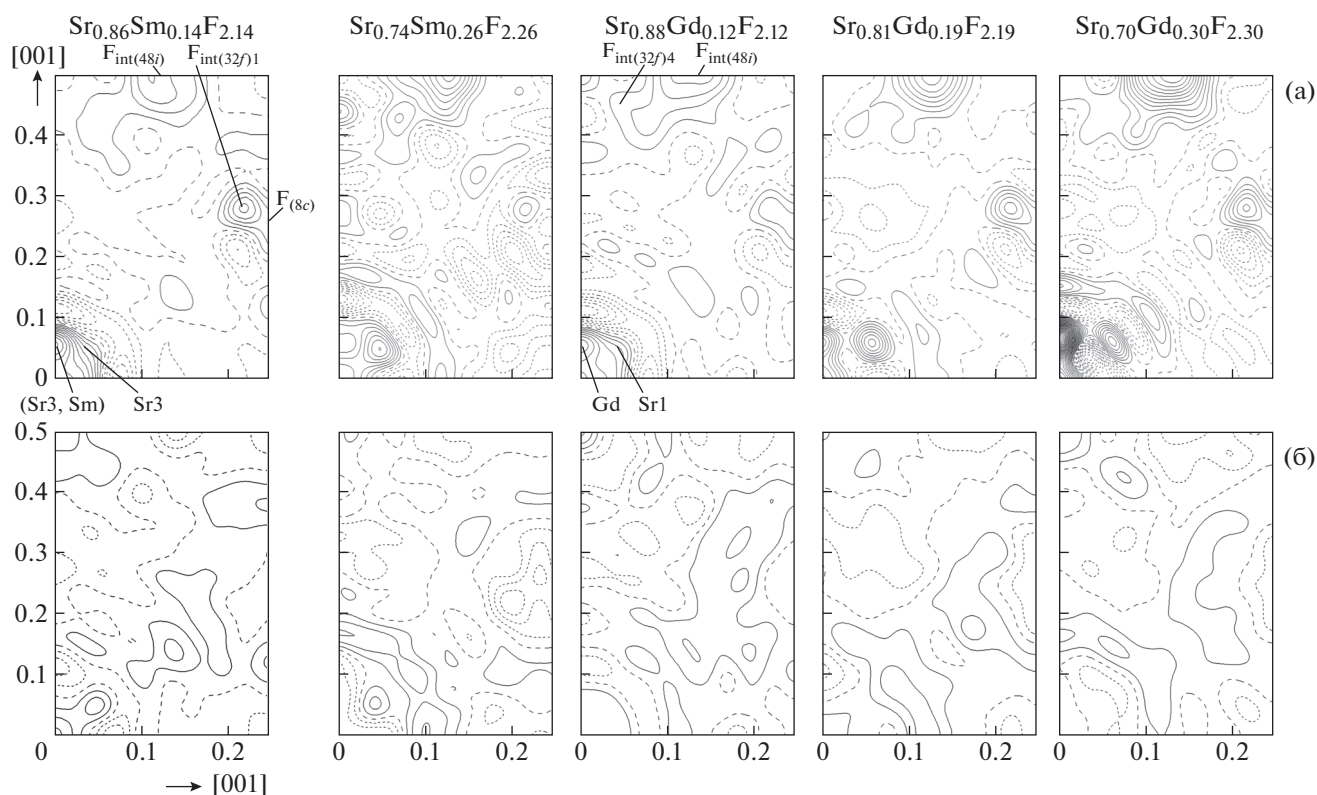


Рис. 1. Разностные (а) и нулевые разностные (б) синтезы электронной плотности  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) в плоскости (110). Шаг изолиний  $0.1 \text{ э/Å}^3$ .

ностей распределения ЭП вблизи позиции  $4a$  (рис. 1б).

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов было зафиксировано в соответствии с составом каждого кристалла. Координатные и эквивалентные параметры атомных смещений в изученных фазах приведены в табл. 2. Параметр атомного смещения аниона  $F_{int(48i)}$  в фазе  $Sr_{0.70}Gd_{0.30}F_{2.30}$  уточнен в анизотропном приближении, катиона  $Sr2$  в фазе  $Sr_{0.74}Sm_{0.26}F_{2.26}$  – в ангармоническом приближении. Стандартные отклонения для заселенностей позиций каждого атома рассчитаны при фиксированном значении всех остальных уточняемых параметров. Нулевые синтезы ЭП для изученных кристаллов показаны на рис. 1б.

#### МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ФАЗ $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ( $R = Sm, Gd$ )

Известно, что дефекты, образующиеся в нестехиометрических флюоритовых фазах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  в результате гетеровалентного замещения катионов  $M^{2+}$  на  $R^{3+}$ , группируются в кластеры, анионное ядро которых составляют межузельные анионы фтора. Согласно принципу локальной компенсации заряда вокруг анионного ядра

располагаются примесные катионы  $R^{3+}$  [19–21], образуя катион-анионные кластеры. Во всех изученных в настоящей работе фазах  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) обнаружены межузельные анионы  $F_{int(48i)}$  в позиции  $48i$ , которые формируют кубооктаэдрические группировки  $\{F_{12}\}$ , образующие анионное ядро октаэдро-кубических кластеров (ОКК)  $[Sr_{14-n}R_nF_{64+n}]$  [22]. Концентрационные зависимости размера ребра анионного ядра ОКК  $F_{int(48i)} - F_{int(48i)}$  и расстояния  $F_{int(48i)} - F_{int(8c)}$  до ближайших матричных анионов, нормированные на расстояние  $F_{(8c)} - F_{(8c)}$  бездефектной матрицы флюорита ( $\delta_1$  и  $\delta_2$  соответственно), представлены на рис. 2а. С увеличением содержания  $RF_3$   $\delta_1$  увеличивается, а  $\delta_2$  уменьшается:

$$\delta_1 = (F_{int(48i)} - F_{int(48i)}) / (F_{(8c)} - F_{(8c)}), \quad (1)$$

$$\delta_2 = (F_{int(48i)} - F_{int(8c)}) / (F_{(8c)} - F_{(8c)}). \quad (2)$$

Объем ядра ОКК ( $V_{Я}$ ), представляющего собой анионный кубооктаэдр  $\{F_{12}\}$ , вычисляется по формуле

$$V_{Я} = (5\sqrt{2}/3)(F_{int(48i)} - F_{int(48i)})^3. \quad (3)$$

**Таблица 2.** Координаты атомов, заселенности позиций ( $q$ ) и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ )

$R$	$x$	Атом*	$q^*$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{ЭКВ}$
Gd	0.12	$(Sr1)_{(32f)}$	0.005(3)	0.032(5)	0.032(5)	0.032(5)	0.69(9)
	0.19		0.003(1)	0.041(5)	0.041(5)	0.041(5)	0.357(9)
	0.30		0.005(1)	0.0382(6)	0.0382(6)	0.0382(6)	0.36(5)
Sm	0.14	$(Sr2)_{(4a)}$	0.841	0	0	0	0.596(3)
	0.26		0.721	0	0	0	0.382(4)
Gd	0.12		0.837	0	0	0	0.586(3)
	0.19		0.764	0	0	0	0.673(3)
	0.30		0.567	0	0	0	0.782(3)
Sm	0.14	$(Sr3,R)_{(24e)}$	$0.003(1) + 0.023$	0.0231(5)	0	0	1.08(6)
	0.26		$0.003(1) + 0.043$	0.0309(9)	0	0	1.6(2)
Gd	0.12		$0 + 0.020$	0.026(1)	0	0	0.57(6)
	0.19		$0.003(1) + 0.032$	0.0252(7)	0	0	0.599(6)
	0.30		$0.016(1) + 0.050$	0.0305(9)	0	0	0.76(8)
Sm	0.14	$F_{(8c)}$	0.789	1/4	1/4	1/4	0.899(8)
	0.26		0.845	1/4	1/4	1/4	1.29(2)
Gd	0.12		0.916	1/4	1/4	1/4	0.991(4)
	0.19		0.876	1/4	1/4	1/4	1.072(4)
	0.30		0.754	1/4	1/4	1/4	1.338(4)
Sm	0.14	$F_{int(32f)1}$	0.033(2)	0.2703(9)	0.2703(9)	0.2703(9)	1.1(1)
Sm	0.14	$F_{int(48i)}$	0.025(1)	0.134(6)	0.134(6)	1/2	2.9(6)
			0.048(2)	0.129(5)	0.129(5)	1/2	2.9(5)
			0.020(1)	0.138(6)	0.138(6)	1/2	2.2(4)
Gd	0.12		0.037(2)	0.133(3)	0.133(3)	1/2	2.3(2)
			0.066(2)	0.133(2)	0.133(2)	1/2	2.9(1)
			0.006(1)	0.449(8)	0.449(8)	0.449(8)	1.1(5)
Gd	0.30	$F_{int(4b)}$	0.023(9)	1/2	1/2	1/2	2.6(9)

\* Здесь и далее  $q(F_{(8c)})$  и  $q(Sr2)$  для  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  определяются по формулам:  $Q_{F(8c)} = [4(2+x) - Q_{Fint(32f)1} - Q_{Fint(32f)4} - Q_{Fint(48i)} - Q_{Fint(4b)}]/8$ ,  $Q(Sr2) = [4(1-x) - Q_{Sr1} - Q_{Sr3}]/4$ , где  $Q_{Fint(32f)1}$ ,  $Q_{Fint(32f)4}$ ,  $Q_{Fint(48i)}$ ,  $Q_{Fint(4b)}$  – количество атомов фтора в позициях (32f)1, (32f)4, 48i, 4b соответственно,  $Q_{Sr1}$ ,  $Q_{Sr3}$  – количество атомов Sr в позициях 32f и 24e соответственно.

При увеличении содержания  $R^{3+}$  (доли  $x$ ) объем ядра ОКК фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) увеличивается от 61.2(1) до 63.9(2) Å<sup>3</sup> (рис. 2б).

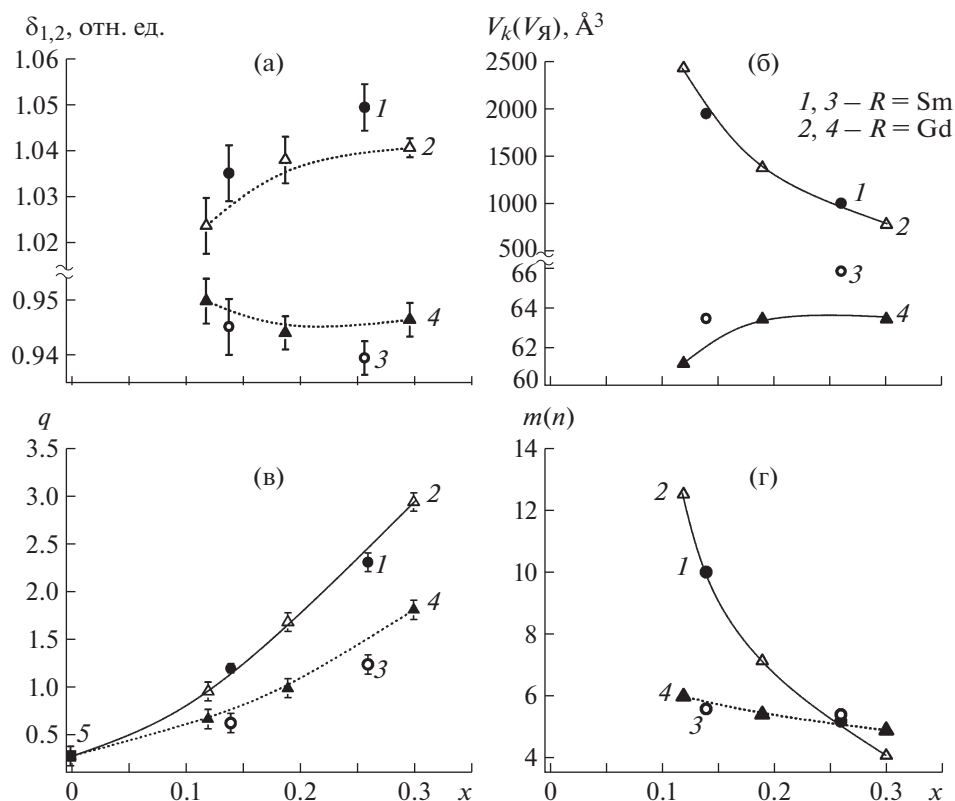
Заселенность позиции, занимаемой анионами  $F_{int(48i)}$  ( $Q_{Fint(48i)}$ ), и количество вакансий ( $V_F$ ) в позиции, занимаемой матричными анионами  $F_{(8c)}$ , увеличиваются с ростом  $x$  (рис. 2в). Соотношение  $Q_{Fint(48i)}/V_F \sim 1.5$  во всех изученных в настоящей работе кристаллах, что подтверждает предположение об образовании в их структуре ОКК.

На основе полученных структурных данных для  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) рассчитаны усредненный объем кластера ( $m$ ) и усредненное количество в нем катионов  $R^{3+}$  ( $n$ ). Объем, приходящийся на один ОКК, в среднем составляет  $m =$

$= p/Q_{Fint(48i)}$  элементарных ячеек, где  $p$  – количество межузельных анионов в одном кластере. В этом объеме (исходя из состава кристалла) содержится в среднем  $n = 4 \cdot px/Q_{Fint(48i)}$  катионов  $R^{3+}$ .

Количество  $R^{3+}$ , в среднем приходящееся на один кластер, с ростом  $x$  уменьшается от 6 до 4.5 (рис. 2г), а объем  $V_k$ , приходящийся на один ОКК, уменьшается от  $12.5V = 2419.9(5)$  до  $3.8V = 783.5(2)$  Å<sup>3</sup>, где  $V$  – объем элементарной ячейки (рис. 2б).

ОКК  $[Sr_{14-n}R_nF_{64+n}]$  является структурной единицей упорядоченной фазы  $M_4R_3F_{17}$  ( $M$  – щелочноземельные,  $R$  – редкоземельные элементы). В структуре фазы  $Sr_4Lu_3F_{17}$  [2] ОКК присутствует в искаженном виде: все катионы  $Lu^{3+}$  смещены



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости относительных размеров ОКК  $\delta_1 - 1, 2$  и  $\delta_2 - 3, 4$  (а); объема ( $V_k$ ) ОКК – 1, 2 и объема ( $V_{Я}$ ) анионного ядра ОКК – 3, 4 (б); количества  $F_{int(48i)} - 1, 2$ , доли вакантных кубооктаэдрических полостей  $V_F - 3, 4$  и количества анионных вакансий в  $SrF_{2-5}$  [13] (в); усредненного объема  $m - 1, 2$  и числа  $R^{3+} (n) - 3, 4$ , приходящихся на один кластер в  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) (г).

вдоль оси  $4_{куб}$  от центра ОКК, а часть катионов  $Sr^{2+}$  – вдоль оси  $3_{куб}$  к центру ОКК. Предположительно, в катионном мотиве всех изученных в настоящей работе фаз реализуются смещения, аналогичные таковым в упорядоченной фазе  $Sr_4Lu_3F_{17}$ : все катионы  $Sm^{3+}$  ( $Gd^{3+}$ ) и часть катионов  $Sr^{2+}$  ( $Sr3$ ) смещаются вдоль оси 4 в позицию  $24e$ , а часть катионов  $Sr^{2+}$  ( $Sr1$ ) – вдоль оси 3 в позицию  $32f$ . Катионы  $Sr1$  присутствуют только в кристаллах с  $R = Gd$ .

В кристаллах фаз  $Sr_{0.88}Gd_{0.12}F_{2.12}$  и  $Sr_{0.70}Gd_{0.30}F_{2.30}$  установлено присутствие межузельных анионов в позициях  $32f(F_{int(32f4)})$  и  $4b(F_{int(4b)})$  соответственно. Известно, что в упорядоченных фазах  $M_4R_3F_{17}$  анионы  $F_{int(32f4)}$  находятся внутри ядра ОКК, а анионы  $F_{int(4b)}$  занимают кубические пустоты за пределами ОКК. Вероятно, данная схема размещения межузельных анионов реализуется и в исследованных разупорядоченных фазах.

Во всех исследованных фазах обнаружено динамическое смещение матричных анионов  $F_{(8c)}$  к центру кубической пустоты в структуре флюорита, обусловленное тепловыми колебаниями. Статическое смещение  $F_{int(8c)} \rightarrow F_{int(32f1)}$  на расстояние

$0.169(5) \text{ \AA}$ , названное релаксацией анионной подрешетки [24], обнаружено только в фазе  $Sr_{0.26}Sm_{0.14}F_{2.14}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что все изученные фазы  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) принадлежат структурному типу  $CaF_2$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Во всех кристаллах найдены вакансии в основном анионном мотиве и межузельные анионы фтора в позиции  $48i$ . В фазах  $Sr_{0.88}Gd_{0.12}F_{2.12}$  и  $Sr_{0.70}Gd_{0.30}F_{2.30}$  установлено присутствие межузельных анионов в позициях  $32f$  ( $F_{int(32f4)}$ ) и  $4b$  ( $F_{int(4b)}$ ) соответственно. В фазе  $Sr_{0.26}Sm_{0.14}F_{2.14}$  обнаружена релаксация анионной подрешетки  $F_{int(8c)} \rightarrow F_{int(32f1)}$  на расстояние  $0.169(5) \text{ \AA}$ .

Предложена модель дефектного строения фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ), согласно которой межузельные анионы фтора и примесные катионы  $R^{3+}$  группируются в кластеры  $[Sr_{14-n}R_nF_{64+n}]$  октаэдро-кубической конфигурации, которые присутствуют во всех изученных фазах. Ядро кластера  $\{F_{12}\}$  образовано анионами в позиции  $48i$  ( $F_{int(48i)}$ ).

Установлено, что при увеличении  $x$  количество  $R^{3+}$ , приходящееся в среднем на один кластер, уменьшается от 6 до 4.5, объем ядра кластера  $V_{я}$  фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Sm, Gd$ ) увеличивается от 61.2(1) до 63.9(2)  $\text{Å}^3$ , а объем  $V_k$ , приходящийся на один кластер, уменьшается от 2419.9(5) до 783.5(2)  $\text{Å}^3$ .

Анализ ангармонических параметров атомных смещений в исследованных фазах показал, что динамическое тепловое смещение матричных анионов происходит в направлении  $[111]$  к центру кубической пустоты.

Данные о кристаллической структуре исследованных фаз депонированы в Банк данных неорганических соединений (ICSD № 1919553 –  $Sr_{0.86}Sm_{0.14}F_{2.14}$ , 1919581 –  $Sr_{0.74}Sm_{0.26}F_{2.26}$ , 1919749 –  $Sr_{0.88}Gd_{0.12}F_{2.12}$ , 1919751 –  $Sr_{0.81}Gd_{0.19}F_{2.19}$ , 1919767 –  $Sr_{0.70}Gd_{0.30}F_{2.30}$ ).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-00-00118) в части выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части исследования структурных характеристик кристаллов с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “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. 708.
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., Калюканов А.И. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47.
14. *Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 196.
15. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S. et al.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
16. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
17. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. № 2. P. 129.
18. International Tables for Crystallography VC / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
19. *Cheetham A.K., Fender B.E.F., Cooper M.J.* // J. Phys. C. 1971. V. 4. № 18. P. 3107.
20. *Hull S., Wilson C.C.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. № 1. P. 101.
21. *Hofmann M., Hull S., McIntyre G.J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 845.
22. *Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 605.
23. *Александров В.Б., Гарашина Л.С.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 2. С. 307.