

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.26; 548.313.25; 546.16; 546.65; 549.461; 546.66

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ  
 $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R$  – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)  
И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ. 16. ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА  
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Pr, Tb-Yb$ ) AS GROWN© 2020 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 02.10.2019 г.

После доработки 28.11.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена дефектная структура монокристаллов *as grown*  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$ ,  $Sr_{0.87}Tb_{0.13}F_{2.13}$ ,  $Sr_{0.88}Dy_{0.12}F_{2.12}$ ,  $Sr_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$  и  $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = Y, Er, Tm, Yb$ ), выращенных в идентичных условиях. Все кристаллы относятся к структурному типу  $CaF_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , имеют вакансии в основном анионном мотиве и межузельные анионы фтора, которые расположены в позиции  $32f$  в кристалле с  $R = Pr$  и в позиции  $48i$  для остальных  $R$ . В кристаллах с  $R = Tb$  и  $Dy$  межузельные анионы фтора обнаружены вблизи позиции  $4b$  (позиции  $32f$  и  $24e$  соответственно), а в кристалле с  $R = Er$  в позиции  $4b$ . Во всех кристаллах, кроме  $R = Tb$ , наблюдается релаксация – статическое смещение части основных анионов в позицию  $32f$ . Смещение части катионов  $Sr^{2+}$  в позиции  $32f$  и  $24e$  одновременно наблюдается в кристаллах с  $R = Tb, Dy, Tm$  и  $Yb$ . В кристаллах с  $R = Ho, Y, Er$  часть катионов  $Sr^{2+}$  смещается только в позицию  $32f$ , для  $R = Pr$  смещения катионов не наблюдается. Предложена модель дефектного строения фаз на основе строения изученных кристаллов, согласно которой межузельные анионы фтора и катионы  $R^{3+}$  группируются в кластеры  $[Sr_{4-n}R_nF_{26}]$  тетраэдрической конфигурации в фазе с  $R = Pr$ , для остальных  $R$  – в кластеры  $[Sr_{14-n}R_nF_{64+n}]$  октаэдро-кубической конфигурации.

DOI: 10.31857/S0023476120040232

## ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию публикаций, посвященных получению монокристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = 16$  редкоземельных элементов) [1] и упорядоченных фаз  $Sr_mR_nF_{2m+3n}$  ( $R = Gd-Lu, Y$ ) [2], изучению их дефектной структуры [3, 4] и выявлению ее связи с некоторыми структурно-чувствительными свойствами (ионной проводимостью, механическими, оптическими и др.) [5, 6].

Цель настоящей работы – изучение дефектной структуры монокристаллов  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$ ,  $Sr_{0.87}Tb_{0.13}F_{2.13}$ ,  $Sr_{0.88}Dy_{0.12}F_{2.12}$ ,  $Sr_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$  и  $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = Y, Er, Tm, Yb$ ) нестехиометрических фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  в состоянии *as grown* (без дополнительной термической обработки после выращивания), полученных в идентичных ростовых условиях. Составы изучаемых кристаллов (кроме  $R = Yb$ ) соответствуют составам максимумов на кривых плавления в системах  $SrF_2-RF_3$  ( $R = La-Tm$ ), которые свидетельствуют о силь-

ных химических взаимодействиях компонентов в расплавленном и кристаллическом состояниях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$ ,  $Sr_{0.87}Tb_{0.13}F_{2.13}$ ,  $Sr_{0.88}Dy_{0.12}F_{2.12}$ ,  $Sr_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$  и  $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = Y, Er, Tm, Yb$ ) выращены из расплава методом Бриджмена одновременно в многоячейном тигле. Режим охлаждения  $\sim 100$  град/ч [1]. Пирогидролиз подавлялся продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Составы кристаллов определяли по параметрам элементарных ячеек с использованием зависимостей [7]. Отклонения рассчитанных по данным зависимостям составов кристаллов от соответствующих составов шихты не превышали 1 мол. %.

Для рентгеноструктурного анализа отбирали оптически однородные фрагменты, вырезанные из средних частей кристаллических бул.

Параметры дифракционных экспериментов для каждого кристалла приведены в табл. 1. Ана-

**Таблица 1.** Данные дифракционных экспериментов и параметры уточнения структуры изученных кристаллов

<i>R</i>	Pr	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m$ , 4							
* <i>a</i> , Å	5.8125(3)	5.7783(3)	5.7770(1)	5.7761(1)	5.7752(1)	5.7737(3)	5.7718(4)	5.7702(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	196.38(5)	192.93(5)	192.80(5)	192.71(5)	192.62(5)	192.47(5)	192.28(5)	192.12(5)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	4.9214(5)	4.7288(5)	4.7028(5)	4.6815(5)	4.3981(5)	4.6652(5)	4.6720(5)	4.6786(5)
Излучение, λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073							
<i>T</i> , К	295							
μ, мм <sup>-1</sup>	26.321	28.727	28.864	29.010	27.853	29.169	29.422	29.624
<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.1021, 0.1759	0.0556, 0.1249	0.0961, 0.1696	0.0953, 0.1578	0.1021, 0.1757	0.0944, 0.1679	0.0693, 0.1392	0.0792, 0.1508
Диаметр образца, мм	0.150	0.156	0.142	0.142	0.142	0.142	0.170	0.156
Дифрактометр	CAD4 Enraf Nonius							
Тип сканирования	Ω/2θ							
θ <sub>max</sub> , град	75.41	75.57	75.62	75.65	75.69	75.75	75.82	75.88
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>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>	4120/130, 0.0267	3965/135, 0.0302	3966/137, 0.0323	3963/135, 0.0331	3964/137, 0.03	3973/133, 0.0366	3962/137, 0.0257	3959/137, 0.027
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>							
Число уточняемых параметров	13	17	17	14	13	15	16	16
Весовая схема	$\omega = 1/(4F^2[\sigma^2( F ) + (0.008 \cdot F)^2])$							
<i>R</i> / <i>wR</i> , %	0.65/1.76	0.72/2.10	0.53/1.31	0.64/1.71	0.75/1.91	0.52/1.47	0.51/1.34	0.62/1.59
<i>S</i>	0.98	1.00	0.97	0.99	0.99	1.01	1.01	1.02
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>-3</sup>	-0.27/0.28	-0.29/0.26	-0.20/0.22	-0.35/0.30	-0.45/0.36	-0.32/0.18	-0.22/0.18	-0.17/0.26
Использованные программы	Jana2006							

\* Параметр ячейки рассчитан по рентгенограмме порошка [1].

лиз полученных данных показал принадлежность всех изученных кристаллов к структурному типу CaF<sub>2</sub>. Уточнение структуры проводили в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  с использованием программы Jana2006 [8]. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводили поправку на изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [9] (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 [10].

Разностные синтезы электронной плотности (ЭП) в плоскости (110) для исследованных кристаллов показаны на рис. 1а, 2а. 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 изучен-

ных образцов позицию 8с, уточнена заселенность этой позиции.

На разностных синтезах всех исследованных кристаллов присутствует ЭП в межузельных позициях, которые занимают анионы фтора. Электронная плотность в позициях 32*f* и 48*i* принадлежит анионам, обозначенным как F<sub>int(32f)3</sub> и F<sub>int(48i)</sub> соответственно. Распределение ЭП вблизи позиции 8с, которую занимают матричные анионы F<sub>(8c)</sub>, свидетельствует о наличии в кристаллах с *R* = Pr, Tb, Dy и Ho динамических смещений анионов F<sub>(8c)</sub>. В данных кристаллах после учета отклонения тепловых колебаний анионов F<sub>(8c)</sub> от гармонического закона до третьего порядка разложения ЭП вблизи данной позиции сохранилась, что свидетельствует о наличии в их структуре статически смещенных (релаксировавших) матричных анионов F<sub>(8c)</sub>, обозначенных как F<sub>int(32f)1</sub>. В кристалле с *R* = Tb провести уточнение с учетом релаксированного аниона не удалось, релаксации

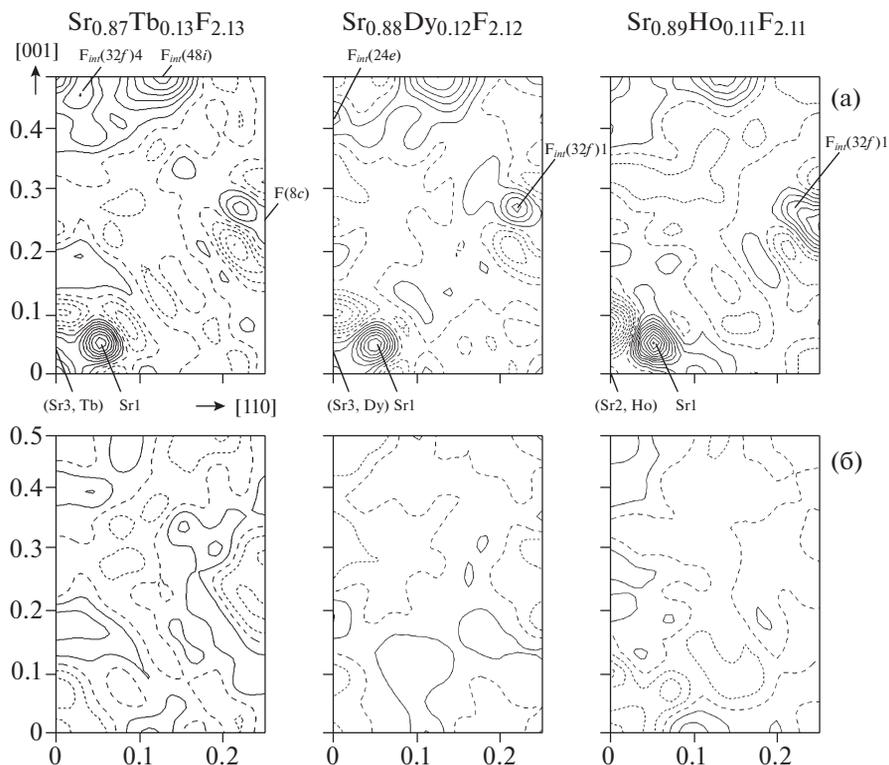


Рис. 1. Разностные (а) и нулевые разностные (б) синтезы электронной плотности  $Sr_{0.87}Tb_{0.13}F_{2.13}$ ,  $Sr_{0.88}Dy_{0.12}F_{2.12}$  и  $Sr_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$  в плоскости (110). Шаг изолиний  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$ .

анионной подрешетки в данном кристалле не наблюдается.

На синтезах образцов с  $R = Tb, Dy$  и  $Er$  присутствует ЭП вблизи центра кубической пустоты  $\{F_8\}$  в позициях  $32f, 24e$  и  $4b$  соответственно, принадлежащая межзельным анионам, обозначенным как  $F_{int(32f)4}$ ,  $F_{int(24e)}$  и  $F_{int(4b)}$ .

Нулевые синтезы ЭП для всех изученных кристаллов показаны на рис. 1б, 2б. Распределение ЭП вблизи позиции катиона в кристалле  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$  характерно для ангармонического характера тепловых колебаний. Учет отклонения тепловых колебаний катионов от гармонического закона до четвертого порядка разложения привел к устранению на разностном синтезе образца  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$  неоднородностей распределения ЭП вблизи позиции  $4a$  (рис. 2б). Распределение ЭП вблизи позиции катиона в остальных кристаллах характерно для статического смещения части катионов из позиции  $4a$  в позицию  $32f$ . В твердых растворах с  $R = Tb, Dy, Tm$  и  $Yb$  часть катионов также смещается статически из позиции  $4a$  в позицию  $24e$ . Учет этих смещений привел к устранению на разностных синтезах данных образцов неоднородностей распределения ЭП вблизи позиции  $4a$  (рис. 1б, 2б).

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов было зафиксировано в соответ-

ствии с составом каждого кристалла. Координатные и эквивалентные параметры атомных смещений в изученных кристаллах приведены в табл. 2. Параметры атомного смещения аниона  $F_{(8c)}$  в твердых растворах с  $R = Pr, Tb, Dy$  и  $Ho$  и катиона в кристалле с  $R = Pr$  уточнены в ангармоническом приближении. Стандартные отклонения для заселенностей позиций каждого атома рассчитаны при фиксированном значении всех остальных уточняемых параметров.

### МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ИЗУЧЕННЫХ ФАЗ

Известно, что дефекты, образующиеся в нестехиометрических флюоритовых фазах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M$  – щелочноземельные элементы) в результате гетероалентного замещения катионов  $M^{2+}$  на  $R^{3+}$  группируются в кластеры, анионное ядро которых составляют межзельные анионы фтора. Согласно принципу локальной компенсации заряда вокруг анионного ядра располагаются примесные катионы  $R^{3+}$  [11–13], образуя катион-анионные кластеры. В  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$  обнаружены межзельные анионы  $F_{int(32f)3}$  в позиции  $32f$ , которые формируют тетраэдрические группировки  $\{F_4\}$ , являющиеся анионным ядром тетраэдрического кластера  $[Sr_{4-n}R_nF_{26}]$  [14]. В остальных кристаллах обнаружены межзельные анионы  $F_{int(48i)}$  в

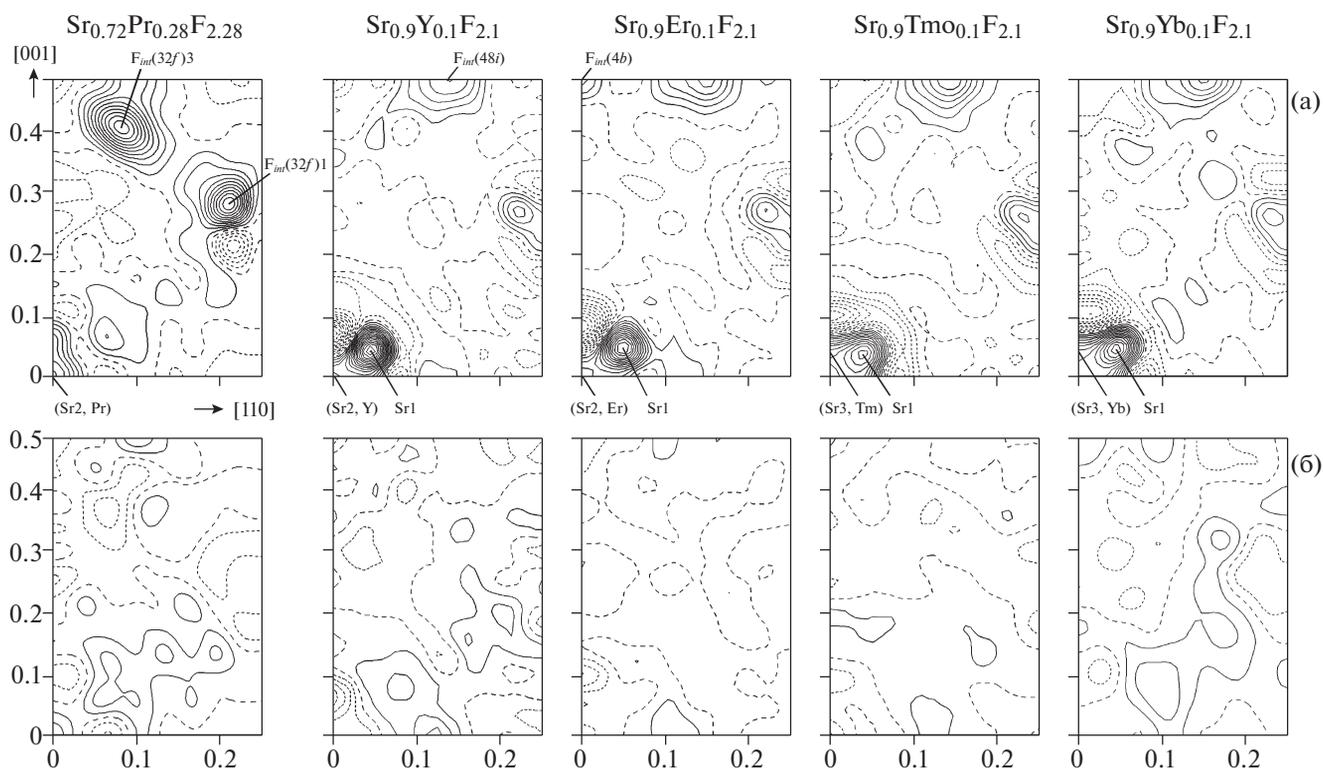


Рис. 2. Разностные (а) и нулевые разностные (б) синтезы электронной плотности  $\text{Sr}_{0.72}\text{Pr}_{0.28}\text{F}_{2.28}$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  ( $R = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) в плоскости (110). Шаг изолиний  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$ .

позиции  $48i$ , которые формируют кубооктаэдрические группировки  $\{\text{F}_{12}\}$ , являющиеся анионным ядром октаэдро-кубического кластера (ОКК)  $[\text{Sr}_{14-n}\text{R}_n\text{F}_{64+n}]$  [15].

Октаэдро-кубический кластер является структурной единицей упорядоченной фазы  $\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ . В структуре  $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$  [3] ОКК присутствует в искаженном виде: все катионы  $\text{Lu}^{3+}$  смещены вдоль оси 4 от центра кластера, часть катионов  $\text{Sr}^{2+}$  — вдоль оси 3 к центру кластера. Вероятно, в катионном мотиве фаз с  $R = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Yb}$  реализуются смещения катионов, аналогичные таковым в упорядоченной фазе  $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ : все катионы  $\text{R}^{3+}$  и часть катионов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr3}$ ) смещаются вдоль оси 4 в позицию  $24e$ , а часть катионов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr1}$ ) — вдоль оси 3 в позицию  $32f$ . В кристаллах с  $R = \text{Ho}, \text{Y}$  и  $\text{Er}$  катионы смещаются только в позицию  $32f$ , в кристаллах с  $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$  и  $\text{Yb}$  наблюдаются оба смещения.

В фазах с  $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Er}$  установлено присутствие межузельных анионов в позициях  $32f$  ( $F_{\text{int}(32f)4}$ ),  $24e$  ( $F_{\text{int}(24e)}$ ) и  $4b$  ( $F_{\text{int}(4b)}$ ) соответственно. Известно, что в упорядоченных фазах  $\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$  анионы, соответствующие  $F_{\text{int}(32f)4}$ , находятся внутри ядра ОКК, а анионы, соответствующие  $F_{\text{int}(4b)}$ , занимают кубические пустоты за пределами ОКК. Вероятно, данная схема размещения

межузельных анионов реализуется и в исследуемых разупорядоченных фазах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что кристаллы составов  $\text{Sr}_{0.72}\text{Pr}_{0.28}\text{F}_{2.28}$ ,  $\text{Sr}_{0.87}\text{Tb}_{0.13}\text{F}_{2.13}$ ,  $\text{Sr}_{0.88}\text{Dy}_{0.12}\text{F}_{2.12}$ ,  $\text{Sr}_{0.89}\text{Ho}_{0.11}\text{F}_{2.11}$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  ( $R = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) принадлежат структурному типу  $\text{CaF}_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Во всех образцах найдены вакансии в основном анионном мотиве и межузельные анионы фтора в позициях  $32f$  ( $F_{\text{int}(32f)3}$ ) и  $48i$  ( $F_{\text{int}(48i)}$ ). В образцах с  $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Er}$  установлено присутствие межузельных анионов в позициях  $32f$  ( $F_{\text{int}(32f)4}$ ),  $24e$  ( $F_{\text{int}(24e)}$ ) и  $4b$  ( $F_{\text{int}(4b)}$ ) соответственно. В исследованных кристаллах со всеми  $R$ , кроме  $R = \text{Tb}$ , обнаружена релаксация анионной подрешетки  $F_{(8c)} \rightarrow F_{\text{int}(32f)1}$ .

Предложена модель дефектного строения кристаллов составов  $\text{Sr}_{0.72}\text{Pr}_{0.28}\text{F}_{2.28}$ ,  $\text{Sr}_{0.87}\text{Tb}_{0.13}\text{F}_{2.13}$ ,  $\text{Sr}_{0.88}\text{Dy}_{0.12}\text{F}_{2.12}$ ,  $\text{Sr}_{0.89}\text{Ho}_{0.11}\text{F}_{2.11}$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  ( $R = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ), согласно которой межузельные анионы фтора и примесные катионы  $\text{R}^{3+}$  группируются в кластеры  $[\text{Sr}_{4-n}\text{R}_n\text{F}_{26}]$  тетраэдрической конфигурации в кристалле с  $R = \text{Pr}$ , а в остальных — в кластеры  $[\text{Sr}_{14-n}\text{R}_n\text{F}_{64+n}]$  октаэдро-кубической конфигурации. Тетраэдрическое  $\{\text{F}_4\}$  и кубооктаэ-

**Таблица 2.** Координаты атомов, заселенности позиций ( $q$ ) и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре  $Sr_{0.72}Pr_{0.28}F_{2.28}$ ,  $Sr_{0.87}Tb_{0.13}F_{2.13}$ ,  $Sr_{0.88}Dy_{0.12}F_{2.12}$ ,  $Sr_{0.89}Ho_{0.11}F_{2.11}$  и  $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = Y, Er, Tm, Yb$ )

$R$	Атом*	$q^*$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{ЭКВ}$
Pr	$(Sr1)_{(32f)}$	—	—	—	—	—
Tb		0.004(1)	0.044(4)	0.044(4)	0.044(4)	0.69(8)
Dy		0.005(1)	0.038(3)	0.038(3)	0.038(3)	0.67(9)
Ho		0.007(2)	0.047(2)	0.047(2)	0.047(2)	1.3(2)
Y		0.005(1)	0.042(1)	0.042(1)	0.042(1)	0.65(8)
Er		0.008(1)	0.045(1)	0.045(1)	0.045(1)	1.4(2)
Tm		0.014(4)	0.029(3)	0.029(3)	0.029(3)	0.8(1)
Yb		0.009(2)	0.039(3)	0.039(3)	0.039(3)	0.99(9)
Pr	$(Sr2 + R)_{(4a)}$	0.72 + 0.28	0	0	0	0.868(4)
Tb		0.810 + 0	0	0	0	0.671(7)
Dy		0.835 + 0	0	0	0	0.681(5)
Ho		0.841 + 0.106	0	0	0	0.698(3)
Y		0.863 + 0.095	0	0	0	0.714(3)
Er		0.836 + 0.097	0	0	0	0.730(3)
Tm		0.739 + 0	0	0	0	0.669(5)
Yb		0.818 + 0	0	0	0	0.668(7)
Pr	$(Sr3 + R)_{(24e)}$	—	—	—	—	—
Tb		0.005 + 0.022	0.024(3)	0	0	0.77(8)
Dy		0.0019(10) + 0.019	0.024(3)	0	0	0.52(6)
Ho		—	—	—	—	—
Y		—	—	—	—	—
Er		—	—	—	—	—
Tm		0.008(2) + 0.016	0.024(1)	0	0	0.303(9)
Yb		0.003(1) + 0.016	0.0256(6)	0	0	0.61(3)
Pr	$F_{(8c)}$	0.803	1/4	1/4	1/4	1.333(9)
Tb		0.888	1/4	1/4	1/4	1.090(7)
Dy		0.877	1/4	1/4	1/4	1.038(4)
Ho		0.894	1/4	1/4	1/4	0.971(3)
Y		0.864	1/4	1/4	1/4	0.99(7)
Er		0.886	1/4	1/4	1/4	1.02(2)
Tm		0.863	1/4	1/4	1/4	1.042(4)
Yb		0.871	1/4	1/4	1/4	1.03(2)
Pr	$F_{int(32f)1}$	0.039(7)	0.293(5)	0.293(5)	0.293(5)	2.5(4)
Tb		—	—	—	—	—
Dy		0.010(3)	0.300(3)	0.300(3)	0.300(3)	2.4(9)
Ho		0.006(2)	0.277(4)	0.277(4)	0.277(4)	1.1(9)
Y		0.013(3)	0.283(5)	0.283(5)	0.283(5)	0.83(9)
Er		0.009(5)	0.288(4)	0.288(4)	0.288(4)	0.91(9)
Tm		0.012(4)	0.289(5)	0.289(5)	0.289(5)	1.3(5)
Yb		0.016(5)	0.288(5)	0.288(5)	0.288(5)	1.7(5)
Pr	$F_{int(32f)3}$	0.045(4)	0.416(3)	0.416(3)	0.416(3)	2.2(2)
Pr	$F_{int(48i)}$	—	—	—	—	—
Tb		0.026(1)	0.132(5)	0.132(5)	1/2	2.3(4)
Dy		0.021(1)	0.133(3)	0.133(3)	1/2	2.0(3)

Таблица 2. Окончание

R	Атом*	q*	x/a	y/b	z/c	β <sub>ЭКВ</sub>
Ho		0.023(1)	0.134(4)	0.134(4)	1/2	1.9(3)
Y		0.022(1)	0.141(5)	0.141(5)	1/2	2.5(5)
Er		0.020(3)	0.143(4)	0.143(4)	1/2	2.1(3)
Tm		0.023(3)	0.143(3)	0.143(3)	1/2	1.9(3)
Yb		0.019(2)	0.152(3)	0.152(3)	1/2	1.6(2)
Tb	F <sub>int</sub> (32f)4	0.005(2)	0.470(5)	0.470(5)	0.470(5)	0.30(9)
Dy	(24e)	0.005(1)	0.439(9)	0	0	0.8(1)
Er	(4b)	0.013(8)	1/2	1/2	1/2	1.2(6)

\*  $q_{F(8c)}$  и  $q_{Sr2}$  определяются по формулам:  $q_{F(8c)} = [4(2+x) - q_{Fint(32f)1} - q_{Fint(32f)3} - q_{Fint(32f)4} - q_{Fint(48i)} - q_{Fint(4b)} - q_{Fint(24e)}] / 8$ ,  $q_{Sr2} = [4(1-x) - q_{Sr1} - q_{Sr3}] / 4$ , где  $q_{Fint(32f)1}$ ,  $q_{Fint(32f)3}$ ,  $q_{Fint(32f)4}$ ,  $q_{Fint(48i)}$ ,  $q_{Fint(4b)}$ ,  $q_{Fint(24e)}$  – количество анионов фтора в позициях (32f)1, (32f)3, (32f)4, 48i, 4b и 24e соответственно,  $q_{Sr1}$ ,  $q_{Sr3}$  – количество катионов Sr<sup>2+</sup> в позициях 32f и 24e соответственно.

эдрическое {F<sub>12</sub>} ядро тетраэдрического кластера и ОКК образуют анионы в позициях 32f F<sub>int(32f)3</sub> и 48i F<sub>int(48i)</sub> соответственно.

Данные о кристаллической структуре исследованных образцов депонированы в Банке данных неорганических соединений (ICSD № 1967838 – Sr<sub>0.87</sub>Tb<sub>0.13</sub>F<sub>2.13</sub>, 1967839 – Sr<sub>0.88</sub>Dy<sub>0.12</sub>F<sub>2.12</sub> и 1967841 – Sr<sub>0.89</sub>Ho<sub>0.11</sub>F<sub>2.11</sub>, 1967843 – Sr<sub>0.72</sub>Pr<sub>0.28</sub>F<sub>2.28</sub>, 1967840 – Sr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub>, 1967842 – Sr<sub>0.9</sub>Er<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub>, 1967845 – Sr<sub>0.9</sub>Tm<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub>, 1967844 – Sr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub>).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-00-00118, 19-02-00877) в части отработки методик выращивания монокристаллов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части исследования структурных характеристик кристаллических образцов с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (проект RFMEFI62119X0035).

## 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., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 159.
3. *Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
4. *Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 196.
5. *Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
6. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 708.
7. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S. et al.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
8. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
9. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. № 2. P. 129.
10. International Tables for Crystallography V. C / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
11. *Cheetham A.K., Fender V.E.F., Cooper M.J.* // J. Phys. C. 1971. V. 4. № 18. P. 3107.
12. *Hull S., Wilson C.C.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. № 1. P. 101.
13. *Hofmann M., Hull S., McIntyre G.J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 845.
14. *Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.
15. *Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 605.