

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И МЕТАЛЛОВ
(Ni, Cu, Co, Mn) В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +2

© 2019 г. Е. А. Асабина¹, П. А. Майоров¹, В. И. Петьков¹, А. М. Ковальский², Е. Ю. Боровикова³

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950 Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23

²Национальный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов”,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 4

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

*e-mail: elena.asabina@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.03.2018 г.

После доработки 23.04.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

Изучено фазообразование и строение фосфатов в системах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn$; $M' = Ni, Cu$; $0 \leq x \leq 2$). Методами рентгенографии, электронной микроскопии, микрозондового анализа и ИК-спектроскопии изучено фазообразование сложных фосфатов, полученных золь-гель методом. Установлено образование в изученных системах ограниченных твердых растворов, кристаллизующихся в структурном типе $Sc_2(WO_4)_3$. Выявлены закономерности изменения их кристаллографических характеристик от химического состава. Кристаллическая структура фосфата $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$ уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 8.8317(13)$, $b = 8.9350(11)$, $c = 12.4893(17)$ Å, $\beta = 90.027(26)^\circ$, $V = 985.55(23)$ Å³). Полученные данные об образовании твердых растворов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn$; $M' = Ni, Cu$) расширяют картину фазообразования известных фосфатов с октаэдро-тетраэдрическими каркасами типа $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ и характеризуют общие тенденции зависимости строения фосфатов и пределов протяженности твердых растворов от разменного фактора.

Ключевые слова: фосфат, цирконий, металлы в степени окисления +2, каркасная структура, метод Ритвельда

DOI: 10.1134/S0044457X19030024

ВВЕДЕНИЕ

Ортофосфаты структурных типов $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) [1] и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) [2] изучаются в связи с их химической, термо-, радиационной стойкостью и регулируемым, в том числе ультрамалым, тепловым расширением. Кристаллическая структура таких соединений базируется на каркасе $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, образованном объединением по вершинам LO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров. В зависимости от соединения этих фрагментов каркаса в каждом структурном типе полости заселяются катионами или остаются вакантными. Как правило, позиции каркаса заселяют небольшие по размеру высокочarged катионы (в степенях окисления +4, +3) с преимущественно ковалентным характером связи металл–кислород. Полости структуры типа NZP с КЧ позиций 6 и 8 наиболее часто занимают низкочarged катионы (+1, +2) средних и больших ионных радиусов. Полости структуры SW-типа могут быть заселены

ионами средних и небольших радиусов, склонными к тетраэдрической координации.

Каркасные фосфаты, включающие металлы в степени окисления +2, представляют особый интерес в качестве материалов с широкими возможностями изоморфных замещений и регулирования физических свойств [3, 4]. Наиболее подробно исследовано фазообразование, строение и свойства двойных фосфатов $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$, в которых позиции каркаса L занимают катионы Ti^{4+} и Zr^{4+} , а позиции полостей M – металлы в степени окисления +2: Ni, Cu, Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba [5–11]. Ранее нами изучена возможность вхождения катионов в степени окисления +2 одновременно в позиции каркаса и полостей структуры на примере твердых растворов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$; $M' = Mg, Co, Mn$) [12–15]. В рамках настоящей работы продолжено систематическое исследование новых изоформальных рядов.

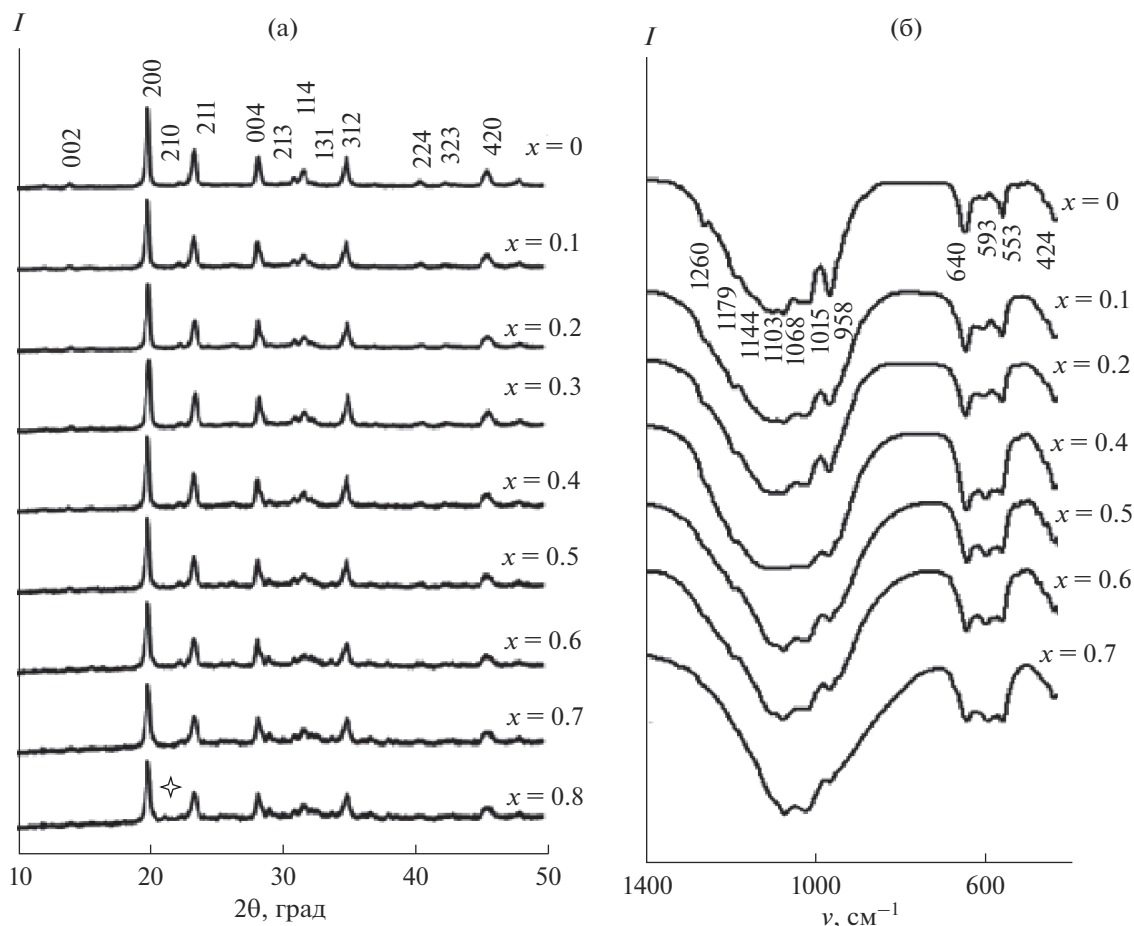


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатов $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$. Знаком \star обозначены примеси.

Цель работы – изучение фазообразования и строения фосфатов в системах $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn$; $M' = Ni, Cu$; $0 \leq x \leq 2$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфаты $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn$; $M' = Ni, Cu$; $0 \leq x \leq 2$) синтезировали золь-гель методом с последующей термообработкой. Использовали следующие исходные реагенты марки “х. ч.”: CdO , MgO , CuO , $Sr(NO_3)_2$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $NH_4H_2PO_4$. Оксиды кадмия, магния и меди предварительно растворяли в азотной кислоте, остальные реактивы – в дистиллированной воде. К стехиометрической смеси водных растворов солей металлов при перемешивании добавляли раствор дигидрофосфата аммония, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Реакционную смесь сушили при $90^\circ C$, затем диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах $600–800^\circ C$. Отжиг чередовали с

диспергированием. Рентгенофазовый анализ образцов проводили после каждой стадии отжига.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Порошковые рентгенограммы записывали в $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) фильтрованном излучении в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом сканирования 0.02° .

Рентгенограмму образца $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$ для структурных исследований записывали в интервале углов 2θ $10^\circ–94^\circ$ с шагом 0.02° и временем выдержки в точке 15 с. Уточнение структуры фосфата проводили методом Ритвельда [16] с использованием программы Rietan-97 [17]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [18]).

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на спектрофотометре FTIR-8400 с приставкой ATR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $1400–400 \text{ cm}^{-1}$. Образцы готовили методом осаждения тонкодисперсных пленок на подложке из KBr.

Для контроля химического состава и однородности образцов применяли электронный микрозондовый анализ. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополовой электронной пушкой (катод Шоттки). Микроскоп оснащен системой микроанализа – энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Точность определения элементного состава образцов составляла 2.5 мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенографии и ИК-спектроскопии, в приведенных рядах фосфатов образуются ограниченные твердые растворы структурного типа SW.

Однофазные фосфаты состава $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, согласно рентгенографическим данным (рис. 1а), образуются при $0 \leq x \leq 0.7$. В системе $Mn_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ твердые растворы структурного типа SW получены в интервале $0 \leq x \leq 0.2$.

В системах $Co_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M' = Ni, Cu$) однофазные фосфаты получены при $x = 0$ и 0.1. Образцы составов с $x > 0.1$ содержали примеси фосфатов кобальта и никеля (меди).

Температура синтеза всех указанных фосфатов составляла 700°C. Рентгенограммы образцов проиндексированы в моноклинной сингонии в рамках пр. гр. $P2_1/n$.

ИК-спектры всех однофазных образцов подобны по форме и положению полос поглощения и характерны для фосфатов структурного типа вольфрамата скандия с пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 1б). Полосы поглощения в области 1270–1000 cm^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям ν_{as} , полосы при 970–930 cm^{-1} – к валентным симметричным колебаниям ν_s ионов PO_4^{3-} . В области 650–500 cm^{-1} наблюдаются деформационные асимметричные колебания δ_{as} . Полосы при волновых числах ниже 500 cm^{-1} соответствуют деформационным симметричным колебаниям δ_s .

Результаты электронной микроскопии и микрозондового анализа подтвердили гомогенность и химический состав синтезированных твердых растворов.

Из приведенной на рис. 2 зависимости кристаллографических характеристик твердых растворов $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ от их химического состава видно, что с ростом x наблюдается закономерное уменьшение параметров ячейки a , b и c (а также угла моноклинности β). Уменьшение размеров ячейки связано с замещением ионов Zr^{4+} на небольшие ионы Ni^{2+} в каркасе структу-

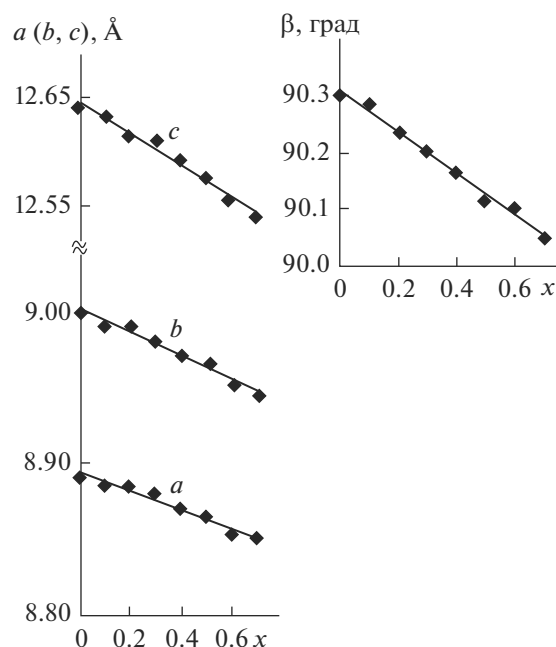


Рис. 2. Зависимость параметров ячеек фосфатов $Mn_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ от химического состава x .

ры. При этом ионный радиус катионов Mn^{2+} невелик, чтобы рост заселенности полостей мог повлиять на размер элементарной ячейки.

Для выявления распределения катионов в степени окисления +2 в кристаллографических позициях структуры исследовано строение тройного фосфата $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$ ($x = 0.7$) и установлено, что он кристаллизуется в структурном типе вольфрамата скандия.

Таблица 1. Условия съемки, параметры кристаллической решетки и результаты уточнения кристаллической структуры $Mn_{1.2}Ni_{0.7}Zr_{1.3}(PO_4)_3$

Пр. гр.	$P2_1/n$ (№ 14)
Z	4
Интервал углов 2θ, град	10.00–94.00
Параметры ячейки:	
a, Å	8.8317(13)
b, Å	8.9350(11)
c, Å	12.4893(17)
β, град	90.027(26)
V, Å ³	985.55(23)
Число отражений	889
Число уточняемых параметров*	22 + 76
Факторы достоверности, %:	
$R_{wp}; R_p$	3.87; 3.01
S	2.40

* Первая цифра – фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, параметры элементарной ячейки; вторая цифра – позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.

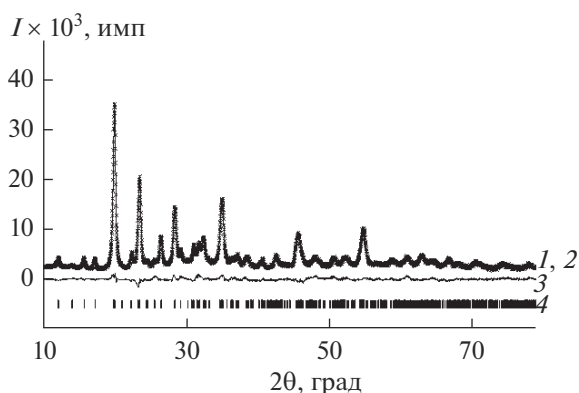


Рис. 3. Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (3) рентгенограммы фосфата $\text{Mn}_{1.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$. Штрихами (4) показаны положения брегговских рефлексов.

Уточнение кристаллической структуры проведено методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходной модели использовали координаты атомов в структуре $\text{CoMn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [14]. Условия съемки и основные данные по уточнению приведены в табл. 1. Уточнение структуры проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. На рис. 3 показаны экспериментальная, вычис-

Таблица 2. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{Mn}_{1.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$

Атом*	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
Mn(1)	0.7109(5)	0.2311(4)	0.1705(5)	1.66(5)
Mn(2)**	0.4383(8)	0.1471(6)	0.3134(5)	1.89(7)
Zr(1)	0.2521(4)	0.0258(5)	0.1269(3)	1.12(5)
Ni/Zr(2)***	0.7462(6)	0.0288(5)	0.3906(7)	1.33(5)
P(1)	0.4597(7)	0.2561(8)	0.5033(8)	2.97(8)
P(2)	0.3974(7)	0.3802(6)	0.1427(8)	2.04(7)
P(3)	0.8867(8)	0.3970(7)	0.3564(7)	2.62(9)
O(1)	0.5712(8)	0.3308(7)	0.5772(9)	2.78(11)
O(2)	0.3534(8)	0.1716(9)	0.5693(9)	2.73(10)
O(3)	0.3829(8)	0.3556(9)	0.4262(9)	1.25(8)
O(4)	0.5587(7)	0.1472(8)	0.4351(7)	2.26(11)
O(5)	0.3764(6)	0.2087(7)	0.1692(8)	1.66(9)
O(6)	0.3457(9)	0.4251(6)	0.0315(7)	1.23(8)
O(7)	0.5608(7)	0.4029(9)	0.1631(8)	2.19(10)
O(8)	0.3162(8)	0.4835(9)	0.2267(7)	1.56(9)
O(9)	0.8279(8)	0.2422(8)	0.3354(6)	1.44(9)
O(10)	0.0510(7)	0.3896(8)	0.3691(5)	1.75(10)
O(11)	0.8101(7)	0.4487(6)	0.4616(9)	1.54(8)
O(12)	0.8341(6)	0.5157(6)	0.2683(8)	1.39(9)

* В позиции 4e.

** Заселенность позиции $g(\text{Mn}) = 0.2$.

*** Заселенность позиции $g(\text{Ni}) = 0.7, g(\text{Zr}) = 0.3$.

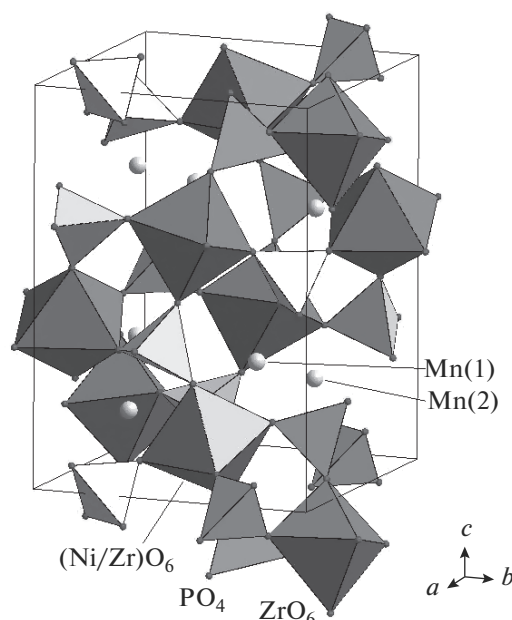


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры фосфатов $\text{Mn}_{1.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$.

ленная и штрих-рентгенограммы изученного фосфата. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм. В уточненной модели получены положительные изотропные тепловые параметры B для всех атомов (табл. 2).

В структуре фосфата $\text{Mn}_{1.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ имеется два типа октаэдрически координированных каркасных позиций: одна заселена катионами Zr^{4+} , а в другой статистически распределяются близкие по размерам катионы Zr^{4+} ($r = 0.72 \text{ Å}$) и Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ Å}$). Позиции тетраэдрически координированных полостей заняты ионами Mn^{2+} ($r = 0.66 \text{ Å}$).

Значения межатомных расстояний (табл. 3) в координационных полиэдрах, формирующих кристаллическую структуру изученного фосфата, согласуются с литературными данными [10–15, 19] для других фосфатов с октаэдро-тетраэдрическими каркасами. Расчет длин связей показывает, что в исследованной низкосимметричной моноклинной структуре наблюдается достаточно заметная деформация каркасообразующих полиэдров. Так, разброс межатомных расстояний в октаэдрах находится в интервале 1.96–2.15 Å, а диапазон длин связей P–O в PO_4 -тетраэдрах составляет от 1.46 до 1.60 Å.

Фрагмент кристаллической структуры $\text{Mn}_{1.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Zr}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ представлен на рис. 4. Ее основу составляет каркас, в котором можно выделить обособленные группировки из двух разных типов октаэдров и трех PO_4 -тетраэдров. Колонки

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структурообразующих полиэдрах $Mn_{1,2}Ni_{0,7}Zr_{1,3}(PO_4)_3$

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Mn(1)–O(2)	1.984(10)	P(1)–O(2)	1.460(12)
Mn(1)–O(7)	2.030(8)	P(1)–O(3)	1.476(13)
Mn(1)–O(12)	2.109(7)	P(1)–O(1)	1.506(12)
Mn(1)–O(9)	2.306(9)	P(1)–O(4)	1.561(11)
Mn(2)–O(4)	1.855(10)	P(2)–O(7)	1.479(9)
Mn(2)–O(5)	1.961(11)	P(2)–O(6)	1.516(13)
Mn(2)–O(3)	2.386(11)	P(2)–O(8)	1.571(11)
Mn(2)–O(12)	2.542(9)	P(2)–O(5)	1.579(9)
Zr(1)–O(8)	1.962(9)	P(3)–O(10)	1.461(9)
Zr(1)–O(5)	2.038(8)	P(3)–O(9)	1.501(10)
Zr(1)–O(3)	2.043(9)	P(3)–O(11)	1.548(13)
Zr(1)–O(10)	2.123(8)	P(3)–O(12)	1.597(11)
Zr(1)–O(11)	2.139(11)		
Zr(1)–O(1)	2.140(8)		
Ni/Zr(2)–O(6)	2.010(11)		
Ni/Zr(2)–O(4)	2.042(9)		
Ni/Zr(2)–O(2)	2.057(9)		
Ni/Zr(2)–O(12)	2.111(12)		
Ni/Zr(2)–O(7)	2.150(9)		
Ni/Zr(2)–O(9)	2.152(9)		

октаэдро-тетраэдрических группировок ориентированы поочередно в двух непересекающихся направлениях. Катионы Mn^{2+} располагаются в тетраэдрически координированных полостях структуры типа вольфрамата скандия.

Результаты по фазообразованию в рядах $M_{0,5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn; M' = Ni, Cu$) сопоставлены с исследованными ранее аналогичными системами, включающими в позиции каркаса $M' = Mg, Co, Mn$ [20] (табл. 4). Известно, что каркас структуры $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ в определенных пределах может адаптироваться к расположенным в его полостях катионам M^{2+} различного размера [20]. Так, исследованные в работе фосфаты содержат в октаэдрически координированных позициях каркаса близкие по размерам ионы Zr^{4+} и M^{2+} . Включение в полости сравнительно небольших (сопоставимых по размеру с каркасообразующими ионами) катионов в степени окисления +2 обуславливает кристаллизацию этих фосфатов в структуре типа вольфрамата скандия.

С уменьшением размера катионов, занимающих полости структуры (от Mn^{2+} до Co^{2+}), SW-структура становится менее устойчивой, что приводит к снижению границ *x* образования твердых растворов. При этом крайние члены рядов с $x = 0$ ($M_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$) устойчивы, однако введение кати-

Таблица 4. Концентрационные пределы существования твердых растворов структурного типа SW в системах $M_{0,5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$

M	M'	Пределы <i>x</i>
Co	Ni	$0 \leq x \leq 0.1$
	Mg	$0 \leq x \leq 0.1$
	Cu	$0 \leq x \leq 0.1$
	Co	$x = 0$
Mn	Ni	$0 \leq x \leq 0.7$
	Mg	$0 \leq x \leq 1.0$
	Cu	$0 \leq x \leq 0.2$
	Co	$x = 0$
	Mn	$0 \leq x \leq 0.35$

она в степени окисления +2 в каркас дестабилизирует структуру еще сильнее и твердые растворы в рядах $Co_{0,5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ образуются лишь в очень узких пределах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты, касающиеся образования твердых растворов $M_{0,5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Mn; M' = Ni, Cu$), расширяют картину фазообразования известных фосфатов с октаэдротетраэдрическими каркасами типа $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ и характеризуют общие тенденции зависимости строения фосфатов и пределов протяженности твердых растворов от разменного фактора.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00248).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hagman L.O., Kierkegaard P. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 1822. doi 10.3891/acta.chem.scand.22-1822
- Ефремов В.А., Лазорак Б.И., Трунов В.К. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 72.
- Pet'kov V.I., Asabina E.A., Sukhanov M.V. et al. // Chem. Eng. Trans. 2015. V. 43. P. 1825. doi 10.3303/CET1543305
- Brown J., Hirschfield D., Liu D.-M. et al. Ceramic Materials with Low Thermal Conductivity and Low Coefficients of Thermal Expansion. US Pat. 5, 102, 836 (April 7, 1992).
- Pet'kov V.I., Asabina E.A. // Glass Ceram. 2004. V. 61. P. 233. doi 10.1023/B:GLAC.0000048353.42467.0a [Петьков В.И., Асабина Е.А. // Стекло и керамика. 2004. № 7. С. 23.]

6. *Pet'kov V.I., Kurazhkovskaya V.S., Orlova A.I., Spiridonova M.L.* // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. № 5. P. 736. doi 10.1134/1.1509386
7. *Pet'kov V.I., Shchelokov I.A., Asabina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1855. doi 10.1134/S0036023606120035 [*Петьков В.И., Щелокоев И.А., Асабина Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. С. 1972.]
8. *Olazcuaga R., Le Flem G., Boireau A., Soubeyroux J.L.* // Adv. Mater. Res. 1994. № 1. P. 177.
9. *El Bouari A., El Jazouli A., Dance J.M. et al.* // Adv. Mater. Res. 1994. № 1. P. 173.
10. *Asabina E.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 793. doi 10.1134/S002016851508004X [*Асабина Е.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М. и др.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. С. 864. doi 10.7868/S0002337X15080047]
11. *Glukhova I.O., Asabina E.A., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 681. doi 10.1134/S0036023616060085 [*Глухова И.О., Асабина Е.А., Петьков В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 717. doi 10.7868/S0044457X16060088]
12. *Asabina E.A., Glukhova I.O., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 684. doi 10.1134/S1070363217040041 [*Асабина Е.А., Глухова И.О., Петьков В.И. и др.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 550.]
13. *Sukhanov M.V., Schelokov I.A., Pet'kov V. I. et al.* // Eurasian Chem.-Tech. J. 2010. V. 12. P. 241. doi 10.18321/ectj51
14. *Pet'kov V.I., Zhilkin E.V., Asabina E.A., Borovikova E.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1087. doi 10.1134/S003602361410012X [*Петьков В.И., Жилкин Е.В., Асабина Е.А.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1322.]
15. *Asabina E., Pet'kov V., Mayorov P. et al.* // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 4. doi 10.1515/pac-2016-100510.1515/pac-2016-1005
16. *Asabina E.A., Shatunov V.E., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 811. doi 10.1134/S0036023616070020 [*Асабина Е.А., Шатунов В.Е., Петьков В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 850. doi 10.7868/S0044457X16070023]
17. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. Pt. 1. P. 151.
18. *Kim Y.I., Izumi F.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401.
19. *Izumi F.* // The Rietveld Method / Ed. Young R.A. Ch. 13. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993.
20. *Fischer W., Singheiser L., Basu D., Dasgupta A.* // Powder Diffraction. 2004. V. 19. P. 153. doi 10.1154/1.164305110.1154/1.1643051