

РОСТ
КРИСТАЛЛОВ

УДК 546.161

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $M_{1-x}R_xF_{2+x}$
И $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)
ОТ СОСТАВА

© 2013 г. Н. И. Сорокин, Е. А. Кривандина, З. И. Жмурова

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: sorokin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 10.04.2013 г.

Проведены измерения плотности монокристаллов нестехиометрических фаз $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) со структурой типа флюорита (CaF_2) и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$; $0 \leq y \leq 0.15$) со структурой типа тисонита (LaF_3). Выращивание монокристаллов проводилось из расплава методом Бриджмена. Концентрационные зависимости измеренной плотности монокристаллов имеют линейный характер. Подтверждены междоузельная и вакансионная модели образования дефектов во флюоритовых и тисонитовых фазах соответственно. Для практической реализации контроля состава монокристаллов суперионных проводников $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ построены градуировочные графики рентгеновской плотности в системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; $R = La-Lu, Y$).

DOI: 10.7868/S0023476113060222

ВВЕДЕНИЕ

Типичными продуктами высокотемпературных химических взаимодействий в системах MF_2-RF_3 (M – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba и Cd, Pb ; R – редкоземельные элементы (РЗЭ)) являются гетеровалентные твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой типа флюорита (CaF_2) и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой типа тисонита (LaF_3) [1]. Области гомогенности нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ содержат десятки мольных процентов второго компонента. Монокристаллы нестехиометрических фторидов широко применяются в научных исследованиях как модельные кристаллические среды с частично разупорядоченным атомным строением, а также активно изучаются для использования в технических устройствах в качестве суперионных проводников (твердых электролитов), оптических материалов (ИК- и УФ-область спектра), люминофоров и сцинтилляторов [2]. Преимуществом монокристаллов многокомпонентных фторидов перед их однокомпонентными прототипами является возможность изменения свойств первых при вариации состава, что позволяет конструировать материалы с характеристиками, максимально отвечающими требованиям научных и технических решений, использующих такие материалы.

В общем случае при кристаллизации из многокомпонентных расплавов состав твердой фазы отличается от состава исходного расплава. В результате при выращивании твердых растворов

(ТР) происходит неоднородное распределение примесного компонента по длине и поперечному сечению кристаллической були. Применяя многокомпонентные кристаллы, необходимо как можно точнее контролировать их состав. Однако используемый в [3] метод изучения распределения второго компонента по длине кристаллической були – метод рентгенофлуоресцентного анализа – достаточно трудоемок и требует разрушения исследуемых кристаллических образцов. Поэтому для проведения исследований ионной проводимости и других физических свойств крупных монокристаллических образцов представляет интерес прежде всего использование неразрушающих методов контроля состава многокомпонентных монокристаллов. В [4, 5] использовался метод измерения плотности кристаллов для уточнения положения максимума на кривой плавкости тисонитовой фазы $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$.

Цель настоящей работы – исследование зависимости плотности монокристаллов флюоритовых $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ и тисонитовых $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$) фаз от состава, рассмотрение возможности применения денситометрического метода для определения содержания примесных компонентов в монокристаллах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R – РЗЭ) и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (R – РЗЭ; $M = Ca, Sr, Ba$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы: $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$

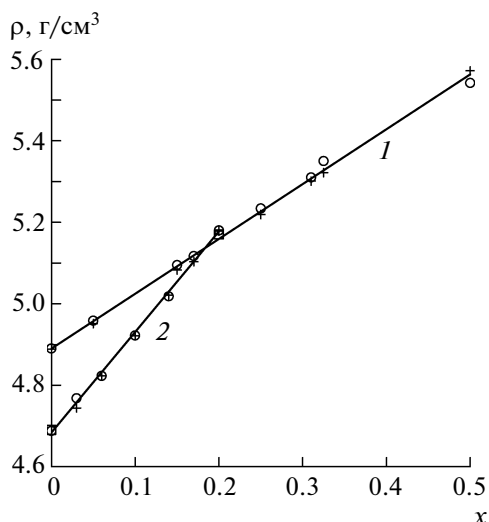


Рис. 1. Зависимость плотности ρ монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ от содержания LaF_3 (1) и $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ от содержания LaF_3 и LuF_3 (2): \circ – $\rho_{\text{эксп}}$ (настоящая работа), \square – $\rho_{\text{эксп}}$ [6], $+$ – $\rho_{\text{рент}}$.

со структурой типа CaF_2 и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$) со структурой типа LaF_3 , являющиеся одними из лучших суперионных проводников по ионам фтора. Согласно фазовым диаграммам двойных систем BaF_2-LaF_3 , SrF_2-RF_3 ($R = Pr, Nd$) [1], флюоритовые и тисонитовые фазы имеют широкие области гомогенности, которые составляют 50 мол. % LaF_3 для $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и 19 мол. % SrF_2 для $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$, $Nd_{1-y}Sr_yF_{3-y}$. В тройной системе $SrF_2-LaF_3-LuF_3$ реализуется непрерывный ряд ТР $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$.

Очистка реактивов BaF_2 , SrF_2 марки “ос. ч.” и LaF_3 , PrF_3 , NdF_3 и LuF_3 марки “х. ч.” от примеси кислорода осуществлялась предварительным фторированием расплава этих соединений. Монокристаллы $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) и $Nd_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.15$) выращивались в графитовых тиглях из расплава методом Бриджмена в двухзонной печи с графитовыми нагревателями сопротивления (установка КРФ-1, конструкция и изготовление СКБ ИК РАН). Осевой температурный градиент между горячей и холодной зонами печи составлял ~ 30 град/см, а радиальный градиент в ростовой зоне не превышал 5 град/см.

Для подавления характерного для фторидных веществ пиролизного гидролиза выращивание монокристаллов проводилось в гелиевой атмосфере при добавлении в шихту раскислителя PbF_2 марки “ос. ч.” в количестве 5 мас. %. Скорость опускания тигля составляла 3–10 мм/ч. Выращенные монокристаллические булы представляли собой

цилиндры диаметром 10 и длиной 30–50 мм. Потери массы шихты при кристаллизации составили 1–4 %. Ориентация оси роста кристаллических булы относительно кристаллографических осей не определялась.

Большинство составов, взятых для выращивания кристаллов, плавятся incongruently (исключение составляют составы, отвечающие максимумам кривых плавления на фазовых диаграммах), что проявляется в неоднородном распределении РЗЭ по длине кристаллической булы. Образцы для денситометрических измерений вырезались из средней части булы, поскольку, как показано в [3], их состав практически отвечает составу шихты. Однофазность флюоритовых и тисонитовых ТР подтверждена рентгенографически (дифрактометр Philips PW1710, CuK_{α} -излучение, внутренний стандарт Si).

Состав кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ отвечает составу шихты. Образцы представляли собой кубы $5 \times 5 \times 5$ мм ($Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$) или диски толщиной 2–3 и диаметром 10 мм ($Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$, $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$). Количественный состав кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и $Nd_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ уточнялся рентгенофлуоресцентным методом по интенсивностям линий редкоземельных (Pr, Nd) и щелочноземельного (Sr) элементов (спектрометр Karl Zeiss VRA-33).

Плотность монокристаллов измерялась методом гидростатического взвешивания на приборе Mettler ME-33360 с точностью $\pm 10^{-2}$ г/см³.

ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА CaF_2 ОТ СОСТАВА

Зависимости плотности $\rho(x)$ монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) представлены на рис. 1. Полученные данные для кристаллов состава $Sr_{0.8}R_{0.2}F_{2.2}$ ($R = La, Lu$) хорошо согласуются с результатами [6]. По мере увеличения содержания LaF_3 в $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ экспериментальная плотность образцов увеличивается от 4.89 г/см³ для чистого кристалла BaF_2 до 5.57 г/см³ для нестехиометрического кристалла $Ba_{0.5}La_{0.5}F_{2.5}$ и имеет линейный характер:

$$\rho = 4.89 + 1.36x, \text{ г/см}^3. \quad (1)$$

Приведенные в [7, 8] зависимости измеренной плотности флюоритовых ТР $M_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($M = Sr, Ba$) и $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ от состава также описываются линейным законом.

Для монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ экспериментальные значения плотности совпадают с рентгеновской плотностью, рассчитанной по формуле

$$\rho_{\text{рент}} = 4M/(a^3N_A), \quad (2)$$

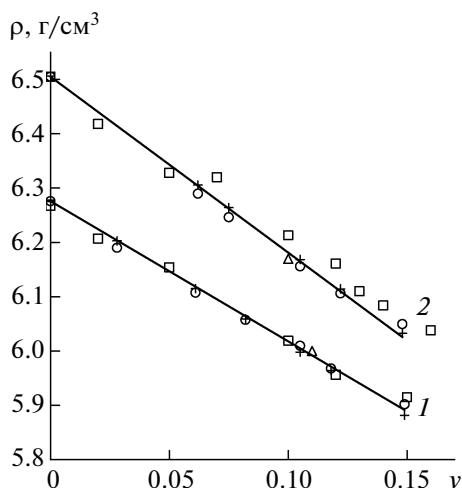
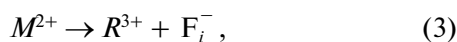


Рис. 2. Зависимость плотности ρ монокристаллов $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (1) и $\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (2) от содержания SrF_2 : \square – $\rho_{\text{эксп}}$ (настоящая работа), \square – $\rho_{\text{эксп}}$ [10], Δ – $\rho_{\text{эксп}}$ [11], $+$ – $\rho_{\text{рент}}$.

где M – молярная масса, a – параметр решетки, N_A – постоянная Авогадро. Значения параметров решетки для $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ взяты из [9]. Расчет молярной массы предусматривал схему изоморфного замещения в структуре ТР с компенсацией разницы в зарядах катионов за счет образования междуузельных ионов фтора



где F_i^{-} – междуузельный ион фтора.

По мере увеличения содержания LuF_3 в кристаллах $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) измеренная плотность образцов увеличивается от 4.69 г/см³ для состава $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ до 5.18 г/см³ для состава $\text{Sr}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_{2.2}$. Эта зависимость также имеет линейный вид и может быть аппроксимирована уравнением

$$\rho = 4.69 + 2.47x, \text{ г/см}^3. \quad (4)$$

Рентгеновская плотность $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ рассчитывалась по формуле (2), где параметры элементарной ячейки a измерялись экспериментально. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ (кубическая сингония, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), которые удовлетворяют правилу аддитивности:

$$a = 5.833 - 0.501x, \quad (5)$$

где концентрация x выражается в мольных долях LuF_3 , размерность a приведена в ангстремах.

Совпадение экспериментальных и расчетных величин ρ (табл. 1) подтверждает междуузельную модель образования дефектов в анионной подрешетке и в случае трехкомпонентных кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$. Однако при определении и сравнении значений плотности монокристаллов,

Таблица 1. Параметр решетки и плотность кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$

Твердый раствор x	a , Å	Плотность, г/см ³	
		$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{рент}}$
0	5.8314(5)	4.69	4.68
0.03	5.8195(4)	4.77	4.74
0.06	5.8021(6)	4.82	4.82
0.1	5.7831(3)	4.92	4.92
0.14	5.7633(4)	5.02	5.02
0.17	5.7466(4)	5.12	5.10
0.20	5.7327(3)	5.18	5.18

полученных разными технологиями (применение PbF_2 и политетрафторэтилена в качестве раскислителей), следует учитывать, что PbF_2 частично входит в выращиваемые кристаллы [5] и может влиять на величину плотности.

ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА LaF_3 ОТ СОСТАВА

Зависимости плотности $\rho(y)$ монокристаллов $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}; 0 \leq y \leq 0.15$) показаны на рис. 2, на котором для сравнения приведены данные [10, 11] по ρ для этих тисонитовых фаз. Видно, что по мере увеличения содержания SrF_2 в $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ плотность образцов увеличивается от 6.28 и 6.50 г/см³ для тисонитовых матриц PrF_3 и NdF_3 соответственно. Эти зависимости экспериментальной плотности имеют линейный характер и могут быть представлены уравнениями

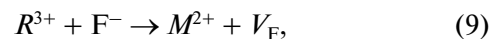
$$\rho = 6.28 - 2.58y, \text{ г/см}^3 (\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}), \quad (6)$$

$$\rho = 6.50 - 2.85y, \text{ г/см}^3 (\text{Nd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}). \quad (7)$$

Приведенные в [5, 10] зависимости измеренной плотности тисонитовых ТР $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{La}-\text{Nd}$) от состава также описываются линейным законом. Экспериментальные значения плотности совпадают с рентгеновской плотностью, рассчитанной по формуле

$$\rho_{\text{рент}} = 6M / (0.86a^2cN_A), \quad (8)$$

где a , c – параметры решетки. Значения параметров решетки для $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ взяты из [12]. Расчет молярной массы предусматривал схему изоморфного замещения в структуре ТР с компенсацией разницы в зарядах катионов за счет образования анионных вакансий:



где V_F – вакансия фтора.

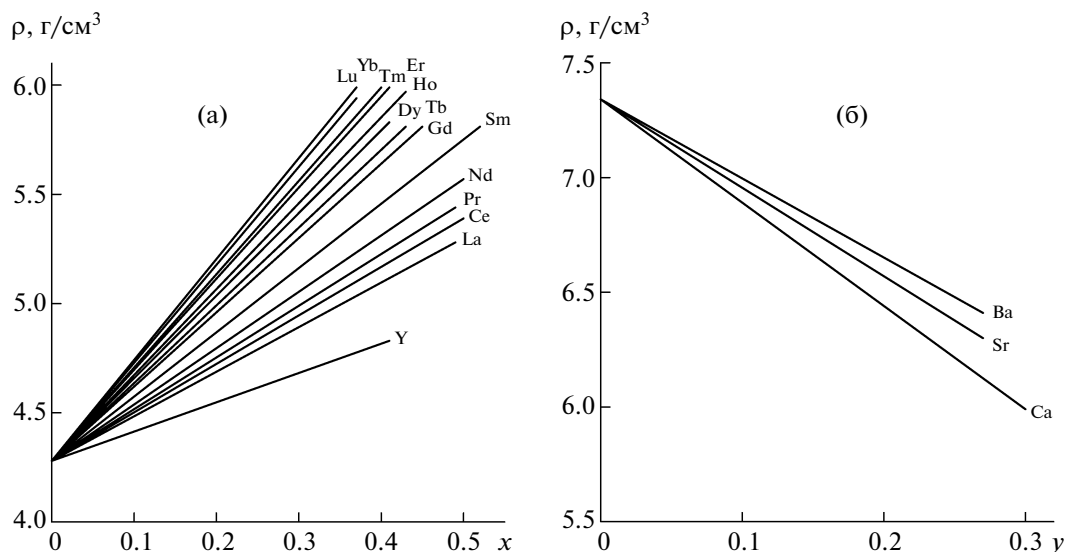


Рис. 3. Зависимости рентгеновской плотности ρ флюоритовых $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – ПЗЭ) (а) и тисонитовых фаз $Gd_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) (б) от состава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для флюоритовых $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и тисонитовых $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd, 0 \leq y \leq 0.15$) ТР зависимости плотности от состава удовлетворяют линейным уравнениям. Из приведенных результатов следует, что экспериментальные значения совпадают с рентгеновской плотностью, рассчитанной по междоузельной и вакансионной моделям об-

разования анионных дефектов для нестехиометрических кристаллов со структурами типа CaF_2 и LaF_3 соответственно.

Этот факт позволяет использовать измерения плотности в качестве перспективного неразрушающего монокристаллические образцы (с возможностью их дальнейшего использования в научных и прикладных исследованиях) экспресс-метода определения содержания примесного компонен-

Таблица 2. Рассчитанные значения коэффициента k_p в $\rho_{рент}(x) = \rho_0 + k_p x$ для твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой типа флюорита

Твердые растворы	$Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$
ρ_0 при $x = 0$, г/см ³	3.18	4.28	4.89	6.38	7.76
R	Значения коэффициента k_p при разном R , г/см ³				
La	3.43	2.05	1.36	-0.52	-1.57
Ce	3.61	2.22	1.53	-0.13	-1.37
Pr	3.75	2.36	1.62	-0.05	-1.15
Nd	3.96	2.59	1.79	0.18	-0.86
Sm	4.41	2.95	2.31	0.77	-0.37
Gd	4.79	3.40	2.64	1.23	0.07
Tb	4.93	3.56	2.82	1.47	0.32
Dy	5.14	3.78	2.96	1.66	0.53
Ho	5.30	3.94	3.12	1.80	0.82
Er	5.47	4.16	3.26	1.97	1.04
Tm	5.52	4.28	3.37	2.06	1.20
Yb	5.88	4.49	3.63	2.32	1.31
Lu	6.02	4.63		2.52	1.41
Y	2.35	1.33	0.84		-1.74

Таблица 3. Рассчитанные значения коэффициента k_p в $\rho_{\text{рент}}(y) = \rho_0 + k_p y$ для твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой типа тисонита

Твердые растворы	$La_{1-y}M_yF_{3-y}$	$Ce_{1-y}M_yF_{3-y}$	$Pr_{1-y}M_yF_{3-y}$
ρ_0 при $y = 0$, г/см ³	5.94	6.13	6.28
M	Значения коэффициента k_p при разном M , г/см ³		
Ca	-2.71	-2.96	-3.12
Sr	-2.12	-2.43	-2.67
Ba	-1.55	-1.96	-2.39
Твердые растворы	$Nd_{1-y}M_yF_{3-y}$	$Sm_{1-y}M_yF_{3-y}$	$Gd_{1-y}M_yF_{3-y}$
ρ_0 при $y = 0$, г/см ³	6.51	6.90	7.34
M	Значения коэффициента k_p при разном M , г/см ³		
Ca	-3.38	-3.55	-4.50
Sr	-3.22	-3.36	-3.84
Ba	-2.75	-2.52	-3.45
Твердые растворы	$Tb_{1-y}M_yF_{3-y}$	$Dy_{1-y}M_yF_{3-y}$	$Ho_{1-y}M_yF_{3-y}$
ρ_0 при $y = 0$, г/см ³	7.50	7.71	7.93
M	Значения коэффициента k_p при разном M , г/см ³		
Ca	-4.54	-4.90	-5.01
Sr	-3.85	-4.09	-4.47
Ba	-3.49		

та в нестехиометрических фторидных фазах. Следует подчеркнуть, что денситометрический метод можно применять для определения количественного состава таких ТР, в которых параметры решетки меняются лишь в незначительной степени и по этой причине их нельзя использовать для нахождения концентрации RF_3 . Например, в ТР $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ имеется концентрационная зависимость плотности, но не наблюдается концентрационной зависимости параметра решетки [9].

Для практической реализации контроля состава нестехиометрических монокристаллов в исследованиях ионной проводимости и других свойств построены градуировочные графики рентгеновской плотности 70 флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (формула (2)) и 45 тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (формула (8)) разного качественного (M , R) состава в бинарных системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$). Значения параметров решетки для $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ взяты из [9, 12].

На рис. 3 в качестве примера показаны графики рентгеновской плотности $\rho_{\text{рент}}(x)$ для семейства ТР $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu, Y$) и $\rho_{\text{рент}}(y)$ для семейства ТР $Gd_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Зависимости плотности флюоритовых $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовых $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ТР от состава описываются линейным законом

$$\rho_{\text{рент}}(x) = \rho_0 + k_p x \quad (10)$$

или

$$\rho_{\text{рент}}(y) = \rho_0 + k_p y, \quad (11)$$

где ρ_0 – плотность MF_2 или RF_3 , k_p – линейный коэффициент изменения плотности. Для флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ рассчитанные коэффициенты k_p приведены в табл. 2, а для тисонитовых $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ – в табл. 3.

Используя эти данные, для соответствующего ТР можно построить зависимость ρ от его состава, а определив плотность образца выращенного монокристалла, по линейной зависимости ρ от x или y определить состав этого образца.

Таким образом, поскольку в научных и технологических исследованиях монокристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ типа CaF_2 и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ типа LaF_3 часто требуется экспресс-метод контроля их состава, то денситометрический метод удовлетворяет этому требованию, не приводит к разрушению монокристаллических образцов и позволяет использовать их в дальнейших исследованиях.

Авторы выражают благодарность Б.П. Соболеву за обсуждение работы и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain. 2000. 520 p.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain. 2001. 460 p.
3. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Лямина О.И. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 958.
4. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Глушкова Т.М. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 940.
5. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Бережкова Г.В. и др. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 741.
6. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 151.
7. Croatto U., Bruno M. // Gazz. Chim. Ital. 1948. V. 78. P. 95.
8. Short J., Roy R. // J. Less-Common Met. 1963. V. 67. № 9. P. 1860.
9. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 5. С. 1210.
10. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 954.
11. Ананьева Г.В., Баранова Е.Н., Заржицкая М.Н. и др. // Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 68.
12. Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 96.