

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ И ПЛОТНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ )

© 2021 г. Н. И. Сорокин<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Изучены концентрационные зависимости параметра решетки  $a = f(x)$  и плотности  $\rho = f(x)$  для монокристаллов трехкомпонентного твердого раствора  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$  (тип флюорита –  $\text{CaF}_2$ ,  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $x$  – мольная доля  $\text{LuF}_3$ ), полученных из расплава по методу Бриджмена. Экспериментальные зависимости  $a(x)$  и  $\rho(x)$  подчиняются закону аддитивности. Денситометрические данные подтверждают схему гетеровалентного изоморфизма в твердом растворе  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ :  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow (1-5x)\text{La}^{3+} + 5x\text{Lu}^{3+} + \text{F}_i^-$ . Избыток положительного заряда в катионной подрешетке кристаллов компенсируется образованием междоузельных ионов  $\text{F}_i^-$ . Эти закономерности позволяют рассчитать параметры кристаллической решетки и плотность большого числа новых функциональных фторидных материалов – флюоритовых твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{2x}\text{F}_{2+x}$  в тройных системах  $\text{MF}_2\text{--R}'\text{F}_3\text{--R}''\text{F}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{R}', \text{R}'' = \text{La--Lu}, \text{Y}$ ).

**Ключевые слова:** фториды, редкоземельные элементы, твердые растворы, структура флюорита, параметры решетки

**DOI:** 10.31857/S0044457X21060180

### ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллические фторидные материалы представляют большой интерес для фундаментальной и прикладной науки. Они используются в качестве конструктивных оптических элементов, химических сенсоров, твердых электролитов для источников тока, детекторов для ионизирующих излучений и др. До сих пор поиск и активные исследования фторидных материалов проводились главным образом в бинарных системах  $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ , где  $\text{M}$  – щелочноземельные элементы  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  и  $\text{R}$  – редкоземельные элементы (РЗЭ)  $\text{La--Lu}, \text{Y}$ . В этих системах наиболее многочисленными продуктами высокотемпературных химических взаимодействий являются двухкомпонентные твердые растворы  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) [1]. Поэтому росту и физико-химическим свойствам кристаллов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  уделяется повышенное внимание [1–3].

Изоморфные двойные замещения катионов РЗЭ в матрицах  $\text{MF}_2$  многократно увеличивают число флюоритовых трехкомпонентных твердых

растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{2x}\text{F}_{2+x}$  в тройных системах  $\text{MF}_2\text{--R}'\text{F}_3\text{--R}''\text{F}_3$ . Однако свойства кристаллов

$\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{2x}\text{F}_{2+x}$  практически не исследованы. Изучение большого числа трех- и более компонентных фторидных систем потребует значительных временных затрат, поэтому необходимо разрабатывать прогнозирующие подходы в исследованиях многокомпонентных фторидов.

Для поиска таких подходов в качестве модельной системы нами выбрана тройная система  $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3\text{--LuF}_3$  [3, 4], в которой реализуется максимальное различие в ионных радиусах катионов РЗЭ (радиус  $\text{Lu}^{3+}$  по отношению к  $\text{La}^{3+}$  меньше на 15.1% [5]). В структурных исследованиях обнаружено, что флюоритовые кристаллы  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  [6, 7] и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$  [8–10] имеют разный тип дефектной (кластерной) структуры, в них образуются тетраэдрические  $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$  и октаэдро-кубические  $[\text{Sr}_8\text{Lu}_6\text{F}_{69}]$  кластеры соответственно.

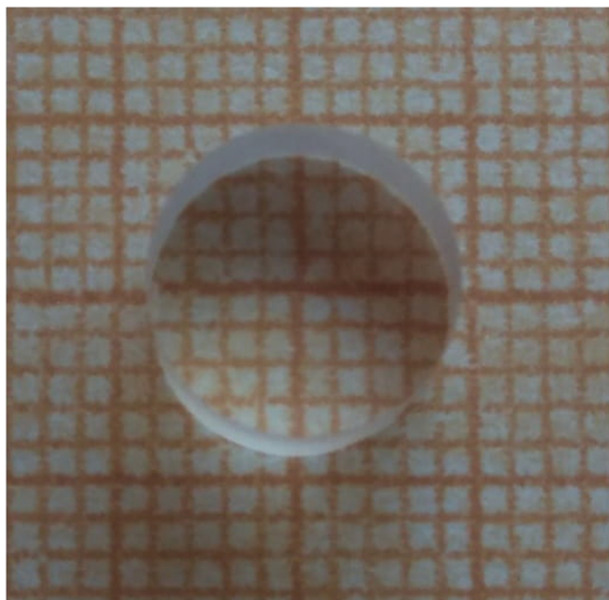


Рис. 1. Вид монокристаллического образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Lu}_{0.17}\text{F}_{2.2}$ .

Согласно физико-химическим данным [11], в бинарных системах  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$  ( $R = \text{La}$  и  $\text{Lu}$ ) предельные области гомогенности флюоритовых твердых растворов простираются до 49 мол. %  $\text{LaF}_3$  и 37 мол. %  $\text{LuF}_3$  при нормальном давлении. Это позволяет получить непрерывный ряд трехкомпонентных твердых растворов  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$  при полном замещении катионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Lu}^{3+}$ . Ранее [3, 4] нами обнаружено, что для кристаллов  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$  зависимость ионной проводимости является сложной функцией состава, в то время как экспериментальные зависимости параметров элементарных ячеек и плотности являются линейными функциями. В этих работах не исследовали влияние гетеровалентного изоморфизма на концентрационные зависимости параметров решетки и плотности трехкомпонентного твердого раствора и не проводили расчет величины их параметра элементарной ячейки и плотности с привлечением экспериментальных данных для двухкомпонентных фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ .

Цель настоящей работы – определение расчетной величины параметра элементарной ячейки и плотности трехкомпонентных твердых растворов  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$  в предположении закона аддитивности и механизма компенсации разницы в зарядах замещающихся катионов за счет образования междоузельных ионов фтора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выращивания кристаллов трехкомпонентного твердого раствора использовали коммерче-

ские реактивы  $\text{SrF}_2$  марки “ос. ч.”,  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  марки “ч”. Очистку реактивов от примеси кислорода осуществляли предварительным фторированием расплава продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Кристаллы  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$  ( $x$  – мольная доля  $\text{LuF}_3$ ) с  $x = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.14, 0.17$  и  $0.2$  были получены из расплава по методу Бриджмена в двухзонной установке КРФ-1 с графитовыми нагревателями сопротивления (конструкция и изготовление СКБ ИК РАН). Температуры плавления компонентов  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  равны  $1464 \pm 5$ ,  $1500 \pm 10$  и  $1182 \pm 10^\circ\text{C}$  [1] соответственно. Рост кристаллов проводили в графитовом тигле, содержащем семь отдельных ячеек без затравочных каналов.

Осевой температурный градиент между горячей и холодной зонами печи равен  $\sim 30^\circ\text{C}/\text{см}$ , радиальный градиент в ростовой зоне не превышал  $5^\circ\text{C}/\text{см}$ . Для подавления характерной для фторидов реакции пирогидролитического выращивания кристаллов проводили в атмосфере  $\text{He}$  с добавлением в шихту дифторида  $\text{PbF}_2$  с низкой температурой плавления ( $825 \pm 5^\circ\text{C}$ ) марки “ос. ч.” в количестве 5 мас. %. Скорость опускания тигля составляла  $5.3 \pm 0.2$  мм/ч.

Выращенные монокристаллические булы представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и длиной  $\sim 30$  мм. Потери массы шихты при кристаллизации составили 0.7% для твердых растворов с  $x = 0.1, 0.14, 0.17, 0.2$ ; 2.5% для твердых растворов с  $x = 0.03, 0.06$  и 4% для кристалла  $\text{SrF}_2$  ( $x = 0$ ).

Образцы вырезали из средней части выращенных монокристаллов, вид образца показан на рис. 1. По данным рентгенофлуоресцентного анализа [12], содержание трифторидов РЗЭ  $\text{RF}_3$  в средних частях выращенных монокристаллов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  соответствует составу шихты с точностью  $\pm 1$  мол. %  $\text{RF}_3$ .

Однофазность образцов подтверждена рентгенографически на порошковом дифрактометре Philips PW1710 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, внутренний стандарт Si). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов  $2\theta$   $20^\circ\text{--}110^\circ$ . Рентгенограммы образцов относятся к кубической фазе со структурой типа  $\text{CaF}_2$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ). Полученные рентгеноструктурные данные для кубической сингонии обработаны с использованием программы DECO1877 (E. Halwax, TU Wien). Погрешность определения параметров элементарных ячеек твердых растворов равна  $\pm 6 \times 10^{-4}$  Å. Параметры элементарной ячейки  $a(x)$  кристаллов  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$  приведены в табл. 1. Зависимость параметров решетки от состава показана на рис. 2.

**Таблица 1.** Характеристики кристаллов SrF<sub>2</sub> и Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2.2</sub>

Кристалл	Масса, г/моль	Параметр решетки <i>a</i> , Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Молярный объем, см <sup>3</sup> /моль	
			ρ	ρ <sub>cal</sub>	<i>V</i>	<i>V</i> <sub>cal</sub>
SrF <sub>2</sub>	125.616	5.800	—	4.277	—	29.37
Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2-x</sub> Lu <sub>x</sub> F <sub>2.2</sub> :						
<i>x</i> = 0	139.679	5.8314(5)	4.688	4.679	29.80	29.85
<i>x</i> = 0.03	140.755	5.8195(4)	4.768	4.744	29.52	29.67
<i>x</i> = 0.06	141.837	5.8021(6)	4.823	4.823	29.41	29.41
<i>x</i> = 0.1	143.279	5.7831(3)	4.922	4.921	29.11	29.11
<i>x</i> = 0.14	144.722	5.7633(4)	5.018	5.021	28.84	28.82
<i>x</i> = 0.17	145.804	5.7466(4)	5.117	5.103	28.49	28.57
<i>x</i> = 0.2	146.885	5.7327(3)	5.180	5.178	28.36	28.37

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Концентрационная зависимость экспериментальных значений параметров решетки *a* = *f*(*x*) удовлетворяет линейному уравнению (правилу Вегарда) с коэффициентом корреляции 0.999 [3]:

$$a(x) = 5.832 - 0.5x, \quad (1)$$

где концентрация *x* выражается в мольных долях LuF<sub>3</sub>, величина *a* – в Å. Параметр решетки двухкомпонентного кристалла Sr<sub>0.8</sub>Lu<sub>0.2</sub>F<sub>2.2</sub> по сравнению с параметром решетки Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>F<sub>2.2</sub> меньше на 1.7%, это существенно меньше соотношения между ионными радиусами Lu<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup> с учетом концентрации последних. Параметр решетки трехкомпонентного твердого раствора Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2.2</sub> с *x* = 0.064 соответствует параметру решетки матрицы SrF<sub>2</sub> (*a*<sub>0</sub> = 5.800 Å).

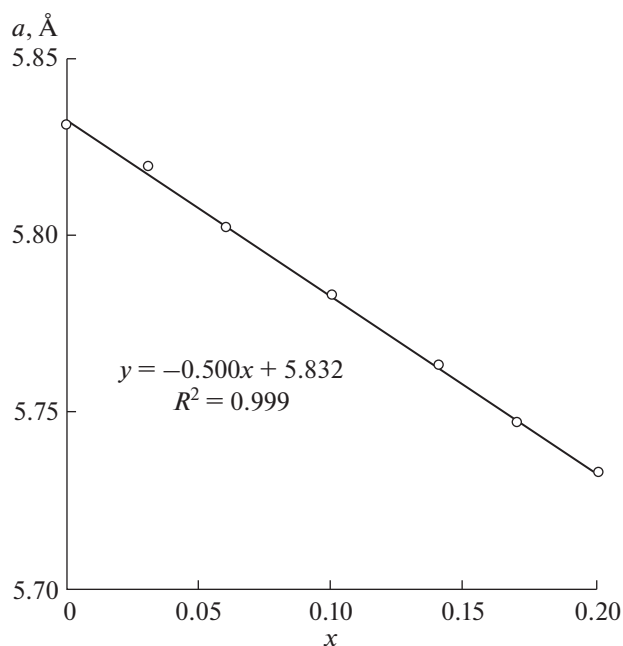
Расчет параметра решетки трехкомпонентного твердого раствора Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2.2</sub> проведен из данных для двухкомпонентных растворов в предположении выполнения закона аддитивности:

$$a_{cal}(x) = a_0 + 0.2k_{Sr,La} - [k_{Sr,La} - k_{Sr,Lu}]x, \quad (2)$$

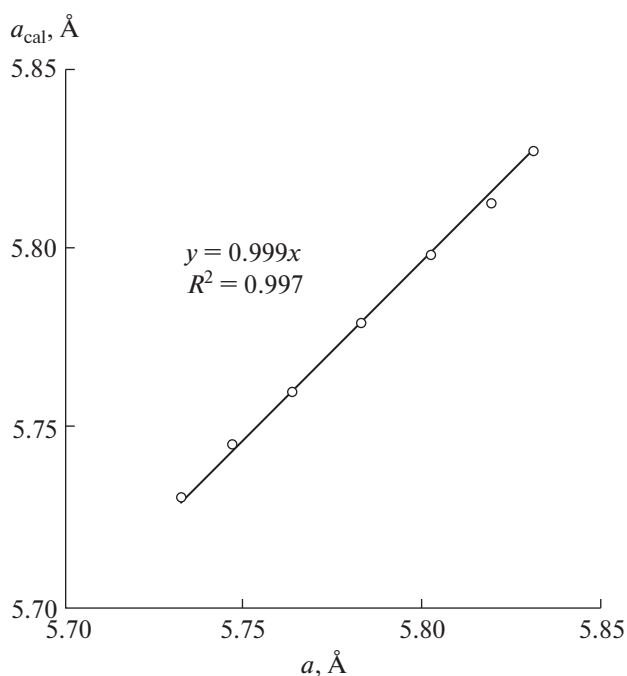
где *a*<sub>0</sub> – параметр решетки матрицы SrF<sub>2</sub>, *k*<sub>Sr,La</sub> – и *k*<sub>Sr,Lu</sub> – линейные коэффициенты в концентрационных зависимостях параметров для твердых растворов Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> и Sr<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> соответственно. Значения коэффициентов *k*<sub>Sr,La</sub> = 0.1357 Å и *k*<sub>Sr,Lu</sub> = -0.3442 Å взяты из [13]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметров решетки для кристаллов Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2.2</sub> приведено на рис. 3. Из рисунка видно, что значения экспериментальных (*a*) и теоретических (*a*<sub>cal</sub>) параметров решетки хорошо совпадают между собой. Таким образом, с учетом приведенных в литературе характеристик двухкомпонентных твердых растворов M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (M = Ca, Sr, Ba; R = La–Lu, Y) [13] можно аналогичным способом рассчитать параметры кристаллической решетки большого семейства флюоритовых твердых рас-

творов M<sub>1-x</sub>R<sub>(1-x)</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> в тройных системах MF<sub>2</sub>–R'F<sub>3</sub>–R''F<sub>3</sub>.

Денситометрические измерения проводили на образцах в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Плотность ρ измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на приборе Mettler ME-33360 с точностью ±10<sup>-3</sup> г/см<sup>3</sup>. Экспериментальные значения плотности ρ и молярного объема *V* = μ/ρ (μ – молярная масса) приведены в табл. 1. По мере увеличения содержания LuF<sub>3</sub> плотность кри-



**Рис. 2.** Зависимость параметра решетки кристаллов Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2.2</sub> от состава: кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением.



**Рис. 3.** Сравнение рассчитанных ( $a_{cal}$ ) и экспериментальных ( $a$ ) параметров элементарной ячейки для кристаллов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ .

сталлов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$  растет от 4.69 г/см<sup>3</sup> для  $Sr_{0.8}La_{0.2}F_{2.2}$  до 5.18 г/см<sup>3</sup> для  $Sr_{0.8}Lu_{0.2}F_{2.2}$ , что составляет 10,4% по отношению к меньшему значению плотности. Увеличение плотности в ряду кристаллов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$  значительно превышает соответствующее изменение параметра решетки.

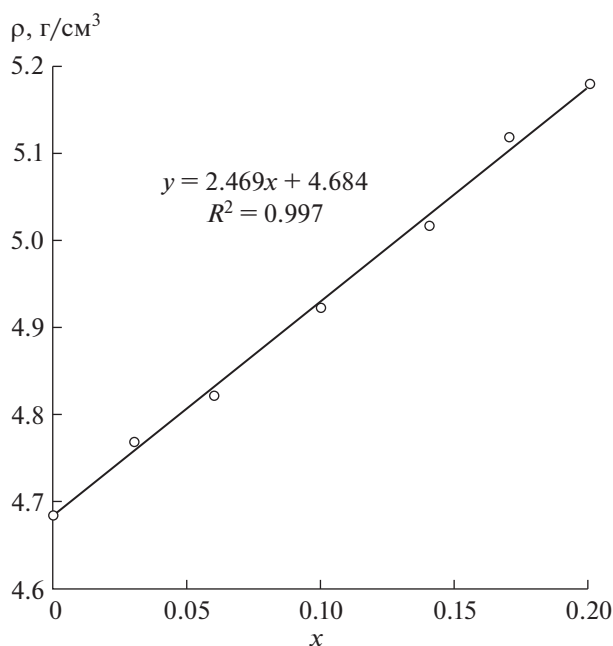
Концентрационная зависимость экспериментальной плотности  $\rho = f(x)$  также удовлетворяет правилу аддитивности (рис. 4) и может быть аппроксимирована линейным уравнением (коэффициент корреляции 0.997) [3]:

$$\rho = 4.68 + 2.47x, \quad (3)$$

где плотность  $\rho$  задана в г/см<sup>3</sup>. Теоретическую рентгенографическую плотность кубических кристаллов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$  рассчитывали по формуле:

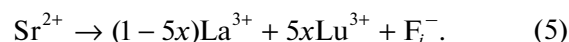
$$\rho_{cal} = 4\mu/(a^3 N_A), \quad (4)$$

где  $\mu$  – молярная масса и  $N_A$  – постоянная Авогадро. Расчет молярной массы  $\mu$  выполнен в предположении, что компенсация разницы в зарядах замещающихся катионов происходит за счет образования междоузельных ионов  $F_i^-$ . При этом с увеличением  $x$  от 0 до 0.2 в структуре твердых растворов происходит замена тетраэдрических кластеров  $[La_4F_{26}]$  на октаэдро-кубические кластеры  $[Sr_8Lu_6F_{69}]$  [6–10].



**Рис. 4.** Зависимость плотности кристаллов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$  от состава: кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением.

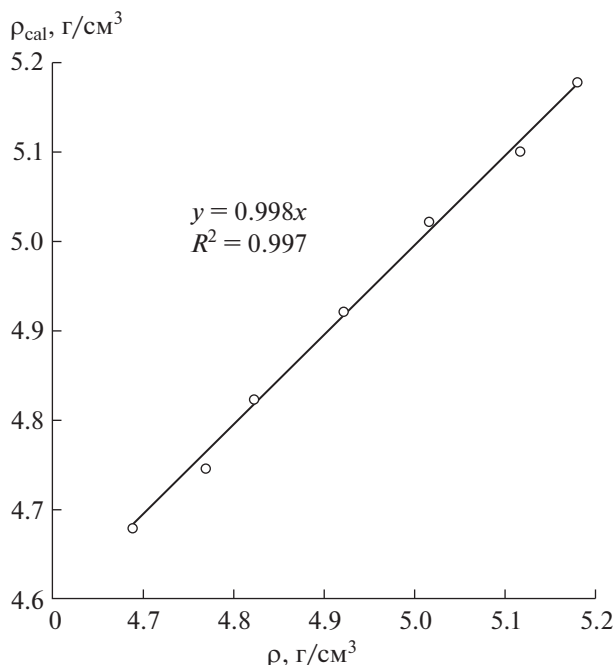
Схема изоморфных замещений для компенсации избыточного заряда в структуре трехкомпонентного твердого раствора  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) имеет вид:



Расчетные значения плотности  $\rho_{cal}$  и молярного объема  $V_{cal} = \mu/\rho_{cal}$  приведены в табл. 1, из которой видно, что значения экспериментальной ( $\rho$ ) и теоретической ( $\rho_{cal}$ ) плотности хорошо совпадают между собой (рис. 5). Это подтверждает справедливость использования междоузельной модели гетеровалентного изоморфизма для трехкомпонентных кристаллов  $M_{1-x}R'_{(1-x)}R''_{zx}F_{2+x}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена выращена концентрационная серия ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) флюоритовых кристаллов трехкомпонентного твердого раствора  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ . Особенности используемого метода получения кристаллов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ : 1) очистка коммерческих реактивов  $SrF_2$ ,  $LaF_3$  и  $LuF_3$  от примеси кислорода предварительным фторированием расплава этих соединений продуктами пиролиза политетрафторэтилена, 2) подавление пиролиза фторидных кристаллов при их росте путем добавления в шихту фторида  $PbF_2$ , 3) одновременное



**Рис. 5.** Сравнение рентгенографической ( $\rho_{cal}$ ) и экспериментальной ( $\rho$ ) плотности для кристаллов  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ .

выращивание семи кристаллов твердого раствора разного состава, 4) низкие потери массы шихты при кристаллизации твердых растворов.

Экспериментальные зависимости параметра решетки  $a = f(x)$  и плотности  $\rho = f(x)$  трехкомпонентного твердого раствора от состава подчиняются закону аддитивности. Этот факт позволяет на основании характеристик двухкомпонентных твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R = La-Lu, Y$ ) рассчитать параметры кристаллической решетки и плотность большого числа флюоритовых трехкомпонентных твердых рас-

творов  $M_{1-x}R'_{(1-z)x}R''_zF_{2+x}$  в тройных системах  $MF_2-R'F_3-R''F_3$ . Такие расчеты необходимы для конструирования новых функциональных фторидных материалов с характеристиками, максимально отвечающими требованиям научных и технических решений, использующих такие материалы.

Монокристаллы  $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ , содержащиеся в кристаллической структуре тетраэдрические  $[La_4F_{26}]$  и октаэдро-кубические  $[Sr_8Lu_6F_{69}]$  кластеры, можно использовать в качестве модельной системы для изучения связи дефектной

(кластерной) структуры и физических свойств многокомпонентных флюоритовых фаз.

**БЛАГОДАРНОСТЬ**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Автор благодарит Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за помощь в проведении ростового эксперимента.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d’Estudis Catalans, 2000–2001. 980 p.
2. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
3. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952. [Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 6. P. 948.] <https://doi.org/10.1134/S1063774513060217>
4. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 325.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
6. Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Калюканов А.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47. [Sulyanova E.A., Bolotina N.B., Kalukanov A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 1. P. 41.] <https://doi.org/10.1134/S1063774519010279>
7. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 2. С. 248.
8. Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79. [Sulyanova E.A., Verin I.A., Sobolev B.P. // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. № 1. P. 73.] <https://doi.org/10.1134/S1063774512010130>
9. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554. [Sulyanova E.A., Molchanov V.N., Verin I.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. № 3. P. 516.] <https://doi.org/10.1134/S1063774509030249>
10. Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 8. С. 1133.
11. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
12. Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146.
13. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.