

УДК 548.734.032:548.736.442.6:542.973:546.42'654'722-31:539.89

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$)**© 2010 А.Н. Надеев^{1,2*}, С.В. Цыбуля^{1,2}, Е.Ю. Герасимов^{1,2}, Н.А. Куликовская¹,
Л.А. Исупова¹¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 4 августа 2009 г.

Метод синтеза с использованием полимерно-солевых композиций (температура прокаливания 800 °С) позволяет получить широкий ряд твердых растворов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в диапазоне $0 \leq x \leq 0,7$, принадлежащих к структурному типу перовскита. Имеет место морфотропный фазовый переход из ромбической модификации перовскита ($0 \leq x \leq 0,4$) в кубическую ($0,5 \leq x \leq 0,7$). С увеличением степени замещения лантана на кальций наблюдается рост величины микроискажений в структуре перовскита и формирование микроблочной структуры в области морфотропного фазового перехода. Прокаливание твердых растворов $x = 0,6$ и $0,7$ при температуре выше 1000 °С на воздухе или в условиях пониженного парциального давления кислорода (лабораторный вакуум 10^{-3} торр) приводит к формированию наноструктурированного состояния с когерентно сращенными блоками перовскита и фазы Гринье, что связано с необратимой потерей части кислорода.

Ключевые слова: перовскит, морфотропный фазовый переход, наноструктурированное состояние, подвижная форма кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы на основе феррита лантана $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) являются перспективными материалами благодаря своим особым физико-химическим свойствам. Они могут использоваться как катоды твердотельных топливных элементов, так как при высоких температурах имеют смешанную — ионную и электронную проводимость [1—3]. Они также могут применяться в качестве функциональных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах: в газовых датчиках, кислородпроницаемых мембранах и т.д. [4—7]. Твердые растворы на основе феррита лантана хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов для процессов газоочистки, в том числе в реакциях полного окисления [8—10].

Со структурной точки зрения замещение La^{3+} на катионы с более низкой степенью окисления приводит к различным результатам в зависимости от природы катиона. Гомогенные твердые растворы при их синтезе из исходных оксидов керамическим методом в случае Ca^{2+} (температуры синтеза 1100 °С) образуются только в ограниченной области составов — до $x \leq 0,17$ [11, 12]. При больших значениях x кислородные вакансии, возникающие за счет гетеровалентного замещения, упорядочиваются, и при $x = 0,66$ формируется структура типа фазы Гринье $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8-\delta}$ [13], а в области средних составов $0,3 < x < 0,6$ возможно формирование протяженных планарных дефектов или 1D наноструктурированных состояний, образованных когерентным сращиванием доменов со структурой перовскита и фазы Гринье [12]. Единственной

* E-mail: nadeev@catalysis.ru

работой, в которой показана возможность синтеза широкого ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, является работа [14]. Образцы были получены гомогенным, цитратным методом синтеза при температуре прокаливания $800\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно [14], твердые растворы образуются для составов $0 \leq x \leq 0,5$, возможность существования твердых растворов для больших x в данной работе не исследовалась.

Основной причиной низкой степени замещения кальция в случае керамического синтеза, по-видимому, является высокая температура прокаливания, обычно более $1100\text{ }^\circ\text{C}$, что может приводить к образованию термодинамически более устойчивых вакансионно-упорядоченных фаз. Образование более широкого ряда твердых растворов можно ожидать, используя другие методы синтеза, осуществляющиеся при более низких температурах.

Данная статья посвящена синтезу и особенностям формирования структуры и микроструктуры широкого ряда твердых растворов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$), полученных методом полимерно-солевых композиций (методом Пекини), а также исследованию их стабильности при более высоких температурах [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$) были синтезированы из сложнэфирных полимерных предшественников по методу Пекини [15], который широко применяется для синтеза оксидных порошков [16] и тонких пленок [17]. Он позволяет решить проблему, связанную с негомогенностью, т.е. с неравномерным распределением допирующего катиона. Лимонную кислоту используют для комплексообразования предшественников различных катионов за счет образования многоосновных кислот. В присутствии этиленгликоля эти комплексы реагируют со спиртом с образованием эфиров и воды. Последующее нагревание этого раствора приводит к полиэтерификации, при которой образуется гомогенный раствор. Ионы металла равномерно распределяются по всей органической матрице [15]. Образцы прокаливали при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$. Для приготовления использовали нитраты металлических солей, которые легко разлагаются в процессе прокаливания [18].

Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре X'TRA (Thermo ARL, Швейцария), на излучении CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) сканированием по точкам с интервалом $0,05^\circ$ по 2θ и временем накопления сигнала в каждой точке 4 с.

Полуширину, интегральную интенсивность пиков и межплоскостные расстояния определяли с использованием программы Eva 10.0, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра Bruker D8. Уточнение параметров решетки проводили методом наименьших квадратов с помощью программы ПОЛИКРИСТАЛЛ [19], используя 8—10 пиков.

Термогравиметрический анализ образца проводили с использованием дериватографа STA-449C Jupiter (NETZSCH, Германия). Навеска образца составляла 70 мг, скорость нагрева—охлаждения 10 град./мин . Нагрев проводили от комнатной температуры ($20\text{ }^\circ\text{C}$) до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, затем охлаждали до $30\text{ }^\circ\text{C}$; нагрев и охлаждение осуществляли в токе воздуха.

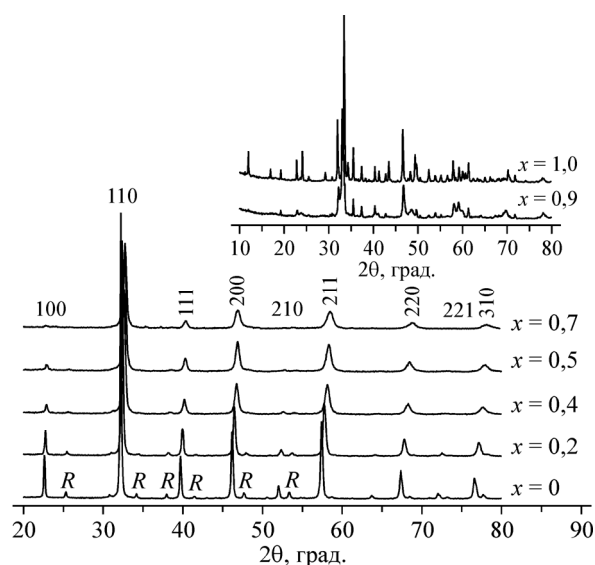
Эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводили на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) (ускоряющее напряжение 200 кВ) с разрешением по линиям $1,4\text{ \AA}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа рентгенограмм серии образцов $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 1) установлено, что по фазовому составу образцы с $x \leq 0,7$ относятся к структурному типу перовскита и, очевидно, представляют собой твердые растворы.

Образец стехиометрического состава LaFeO_3 относится к ромбической модификации перовскита, что соответствует известным литературным данным [20]. К этой же структурной модификации относятся все образцы состава $x \leq 0,4$. Однако для составов $0,5 \leq x \leq 0,7$ отсутствуют характерные для ромбической фазы слабые дифракционные пики, что позволяет отнести эти образцы к кубической модификации.

Рис. 1. Рентгенограммы образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, полученные с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Индексы приведены в кубической установке. R — дополнительные дифракционные пики, появляющиеся вследствие ромбического искажения ячейки



Таким образом, как и для образцов серий $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [21] и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [22], для серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ наблюдается морфотропный, связанный с изменением состава, фазовый переход из ромбической сингонии в кубическую. Наличие морфотропного фазового перехода при увеличении содержания кальция ранее в работах не обсуждали, так как твердые растворы составов $x = 0,6$ и $0,7$ синтезированы нами впервые.

При дальнейшем увеличении содержания кальция ($x > 0,7$) гомогенные твердые растворы не образуются, и образцы состава $x = 0,8$ и $0,9$ являются смесью фаз перовскита и браунмиллерита. Для состава $x = 1,0$ наблюдается формирование основной фазы со структурой браунмиллерита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и примеси CaFe_2O_4 .

Были рассчитаны параметры решетки и величины объема элементарной ячейки, приходящегося на одну формульную единицу, в зависимости от содержания кальция в образцах (табл. 1). С увеличением содержания кальция объем ячейки уменьшается, и для составов $0 \leq x \leq 0,5$, в пределах погрешности определения параметров, объемы ячеек совпадают с ранее опубликованными [14]. Образец состава $x = 0,5$ авторы [14] относят к ромбической модификации, несмотря на отсутствие дифракционных пиков, характерных для ромбического искажения элементарной ячейки. Изменение при переходе от ромбической модификации к кубической в серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$) происходит без скачка объема элементарной ячейки (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Параметры решетки образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

x	Ромбическая фаза Группа симметрии $R\bar{3}m$ ($Z = 4$)					Кубическая фаза $Pm\bar{3}m$ ($Z = 1$)	
	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$(V/Z), \text{ \AA}^3$	$a, \text{ \AA}$	$(V/Z), \text{ \AA}^3$
0	5,563(1)	7,860(1)	5,560(1)	243,11	60,78		
0,1	5,549(1)	7,842(1)	5,543(1)	241,21	60,30		
0,2	5,528(1)	7,816(1)	5,523(2)	238,63	59,66		
0,3	5,510(1)	7,793(2)	5,505(2)	236,38	59,10		
0,4	5,507(3)	7,775(3)	5,488(2)	234,98	58,74		
0,5						3,877(2)	58,28
0,6						3,866(2)	57,78
0,7						3,865(2)	57,74

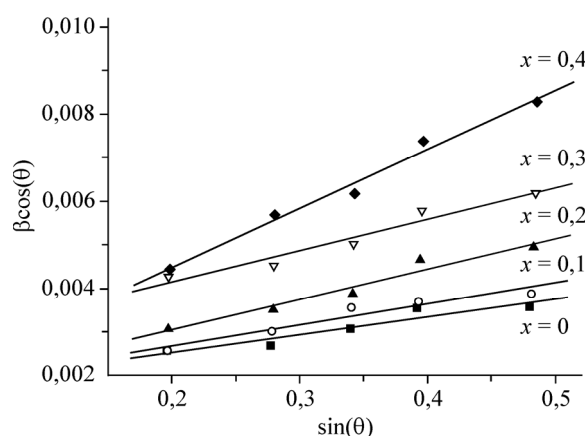


Рис. 2. Графики Вильямсона—Холла для образцов с различным содержанием кальция серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

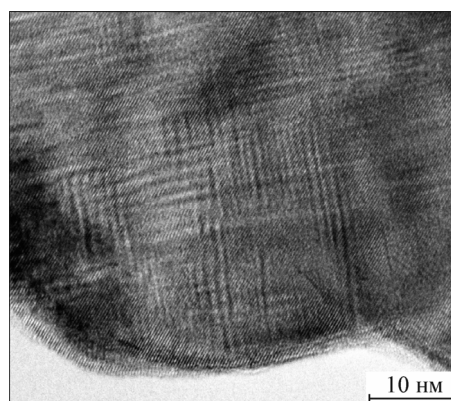


Рис. 3. Микроструктура исходного твердого раствора $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$. На микрофотографии видны значительные микроискажения кристаллической структуры перовскита

Особенностью серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, как и в случае $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, является уширение дифракционных пиков [22] (см. рис. 1), что может быть обусловлено микронапряжениями в частицах.

Для оценки размеров ОКР и величины микроискажений использовали метод Вильямсона—Холла [23], учет инструментального уширения проводили методом аппроксимации с использованием функции Лоренца [24]. Из графиков Вильямсона—Холла следует, что с увеличением содержания кальция в образцах возрастают микроискажения, которые характеризуются углом наклона прямой (рис. 2). При $x = 0,5$ и $0,6$, наряду с сохранением высокой величины микроискажений, происходит уменьшение величины областей когерентного рассеяния. Такой механизм частичной компенсации напряжений путем образования межблочных границ наблюдался нами и ранее для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [25] и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [22]. Как правило, разбиение крупных частиц на разориентированные блоки приурочено к областям морфотропных фазовых переходов, как и в данном случае.

Максимальные микронапряжения в структуре наблюдаются для состава $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$, при этом размер ОКР составляет около 900 Å.

Проведенные в [14] расчеты ОКР для твердых растворов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) свидетельствуют о постепенном уменьшении размеров ОКР с увеличением степени замещения

Т а б л и ц а 2

Расчет размеров ОКР и микроискажений для образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

x , $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	d , Å	ε
0	900	0,001
0,1	900	0,001
0,2	900	0,002
0,3	800	0,002
0,4	900	0,003
0,5	500	0,003
0,6	650	0,004
0,7	900	0,005

до величины 400 Å для состава $x = 0,5$. Такие различия с данными, представленными в табл. 2, по-видимому, обусловлены тем, что в [14] вклад в ширину дифракционных пиков от микроискажений не учитывался, а он в этом случае является определяющим. Данные электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают наличие сильных искажений кристаллической структуры (рис. 3) для образца состава $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Согласно данным термического анализа, нагрев образцов исследуемой серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в области составов $x = 0—0,5$ на воздухе приводит к потере веса, после охлаждения вес восстанавливается. В качестве примера можно привести данные для образца состава $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 4, а). При 1200 °С этот образец теряет около 1,73 % от исходного веса (70 мг). Потеря веса продолжается вплоть до температуры 1200 °С, которой был ограничен наш эксперимент. При охлаждении до температуры 400 °С вес образца увеличивается и в дальнейшем практи-

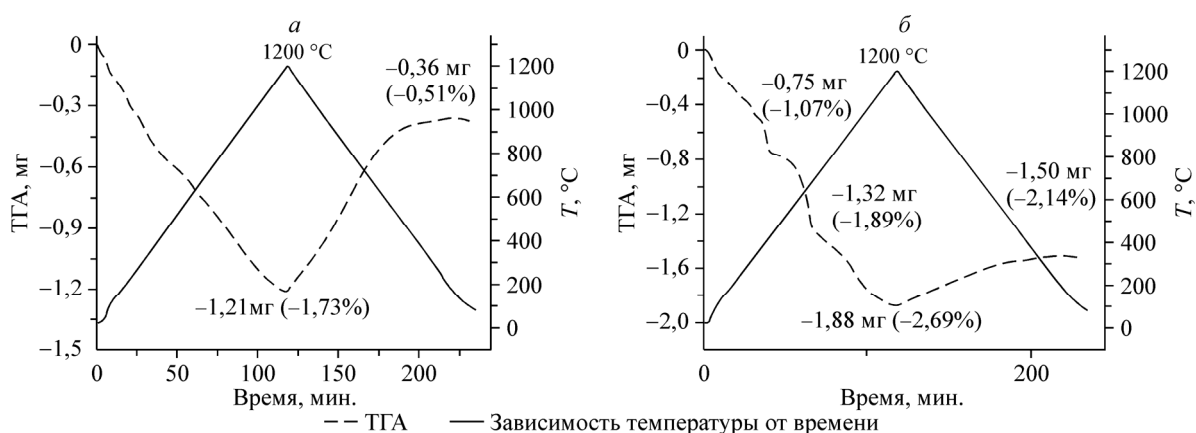


Рис. 4. Результаты термического анализа в токе воздуха: а — образца состава $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и б) твердого раствора $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$ (нагрев приводит к потере веса, при охлаждении твердый раствор реокисляется (а) и реокисляется незначительно (б)); приведены величины потери веса при нагревании до температур 1200 °С (а) и температур 400, 750, 1200 °С (б) и охлаждении до 30 °С

чески не изменяется. Образец не добывает около 0,5 % веса от исходного, что, как и в случае с серией $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, может быть связано с необратимыми потерями адсорбированных газов (H_2O и CO_2) [26]. В то же время существенная часть слабосвязанного кислорода необратимо теряется при прогреве составов $x = 0,6$ и $0,7$ на воздухе до температуры 1200 °С (см. рис. 4, б). Такая потеря, по-видимому, обусловлена необратимой перестройкой структуры, при которой идет упорядочение кислородных вакансий.

Согласно данным высокотемпературной рентгенографии, составы ($0 \leq x \leq 0,5$) серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ являются стабильными при нагреве на воздухе до 1200 °С в условиях высокотемпературного рентгенографического эксперимента. При нагревании составов $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$ выше 1000 °С на воздухе или в вакууме наблюдали появление дополнительных дифракционных пиков, характерных для фазы с упорядочением кислородных вакансий типа Гринье (рис. 5). Также наблюдался дополнительный интенсивный пик в области 33° (2θ), не характерный ни для фазы перовскита, ни для фазы Гринье (см. рис. 5). При охлаждении на воздухе фаза типа Гринье сохранялась. Повторный нагрев на воздухе не приводил к возвращению к исходному рентгенографически однофазному твердому раствору. Согласно данным микроскопии высокого разрешения, при упорядочении кислородных вакансий формируются фрагменты фазы Гринье $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{2,1}\text{Fe}_3\text{O}_{8-\delta}$, которые когерентно срощены с блоками фазы со структурой перовскита (рис. 6). Такую особую микроструктуру ранее уже исследовали в работе [27].

Следовательно, для твердых растворов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, так же как и для серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, характерно присутствие подвижной формы объемного кислорода, потеря которого может приводить к существенным структурным изменениям. По-видимому, именно эта форма кислорода влияет на формирование фазового состава серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

Проведение более детальных высокотемпературных исследований, более детальный анализ данных (с чем связано появление дополнительного дифракционного пика в области 33° (2θ)) и выяснение условий стабильности (температура, среда и т.д.) синтезированных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$) являются задачей дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение гомогенного метода синтеза путем прокалывания соответствующих полимерно-солевых композиций при температуре 800 °С позволяет получить более широкий ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$), чем это характерно для традиционного керамического метода синтеза при температурах выше 1100 °С. При увеличении содержания кальция в образ-

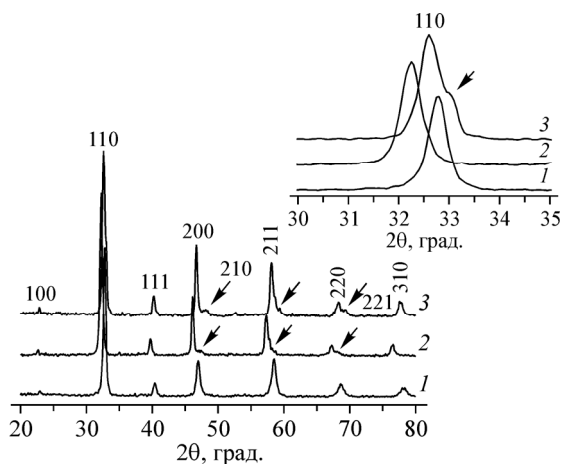


Рис. 5. Рентгенограммы твердого раствора $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$ (\downarrow указаны дополнительные пики) в высокотемпературной камере при нагревании на воздухе: 1 — 30 °С (исходный образец), 2 — 1000 °С, 3 — 30 °С (после охлаждения)

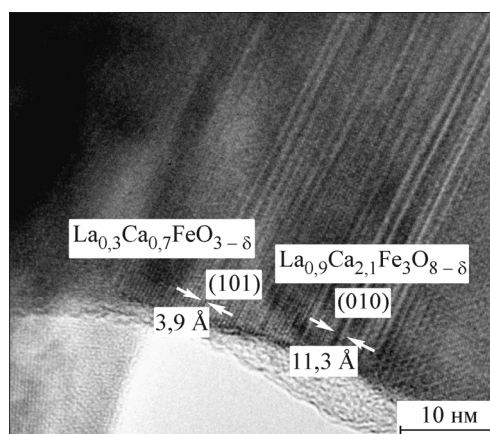


Рис. 6. Микроструктура состава $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$

цах наблюдается морфотропный фазовый переход из ромбической ($0 \leq x \leq 0,4$) модификации в кубическую ($0,5 \leq x \leq 0,7$). Замещение лантана на кальций приводит к нарастанию величины микроискажений в структуре перовскита и формированию микроблочной структуры в области морфотропного фазового перехода. Составы $0 \leq x \leq 0,5$ являются стабильными на воздухе до 1200 °С. Для составов $\text{La}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$, с высокой степенью замещения лантана на кальций, прокаливание на воздухе или в вакууме и последующее охлаждение приводит к формированию наноструктурированного состояния с когерентно сросшимися блоками со структурой перовскита и фазы Гринье. Формирование вакансионно-упорядоченной структуры связано, как и в случае с $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0,75$ и $1,0$), с необратимой потерей части объемного кислорода.

Работа выполнена при поддержке проекта № 2.1.1/729 программы "Развитие научного потенциала высшей школы" Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizuzaki J., Sasamoto T., Cannon W.R., Bowen H.K. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – **66**, N 4. – P. 247 – 252.
2. ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verveij H. // Solid State Ion. – 1995. – **81**. – P. 97 – 109.
3. ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verveij H. // Solid State Ion. – 1996. – **89**. – P. 81 – 92.
4. Huang K., Lee H.Y., Goodenough J.B. // J. Electrochem. Soc. – 1998. – **145**. – P. 3220 – 3227.
5. Post M.L., Sanders B.W., Kennepohl P. // Sens. Actuators. B. – 1993. – **13**. – P. 272 – 75.
6. Traversa E., Matsushima S., Okada G. et al. // Sens. Actuators B. – 1995. – **25**. – P. 661 – 664.
7. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F. et al. // Solid State Ion. – 2000. – **138**. – P. 79 – 90.
8. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М. и др. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**, № 5. – С. 773 – 779.
9. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Рогов В.А. и др. // Кинетика и катализ. – 2004. – **45**, № 3. – С. 473 – 780.
10. Isupova L.A., Yakovleva I.S., Gainutdinov I.I. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2004. – **81**, N 2. – P. 373 – 382.
11. Sadykov V.A., Isupova L.A., Yakovleva I.S. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2004. – **81**, N 2. – P. 393 – 398.
12. Исупова Л.А., Садыков В.А. // Катализ в промышленности. – 2003. – № 4. – С. 3 – 16.
13. Alario-Franco M.A., Gonzalez-Calbet J.M., Vallet-Regi M., Grenier J.C. // Mater. Res. Bull. – 1983. – **18**. – P. 285 – 292.
14. Ciambelli P., Cimino S., Lisi L. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2001. – **33**. – P. 193 – 203.

15. *Pechini M.P.* US Patent № 3,330,697.
16. *Simner S.P., Wu P.-W., Dunn B.* // *J. Mater. Res.* – 1998. – **13**, N 4. – P. 866 – 874.
17. *Liu M., Wang D.* // *J. Mater. Res.* – 1995. – **10**, N 12. – P. 3210 – 3221.
18. *Lessing P.A.* // *Ceram. Bull.* – 1989. – **68**, N 5. – P. 1002 – 1007.
19. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
20. *Isurova L.A., Pavlyukhin Yu.T., Rogov V.A. et al.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2005. – **848**. – P. 511 – 516.
21. *Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Шмаков А.Н. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 6. – С. 1170 – 1174.
22. *Исупова Л.А., Надеев А.Н., Яковлева И.С., Цыбуля С.В.* // *Кинетика и катализ.* – 2008. – **49**, № 1. – С. 142 – 146.
23. *Williamson G.K., Hall W.H.* // *Acta Metall.* – 1953. – **1**. – P. 22 – 31.
24. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: Изд-во МГУ, 1972.
25. *Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Исупова Л.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 1998. – **39**, № 1. – С. 92 – 97.
26. *Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Беляев В.Д. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 6. – С. 1115 – 1122.
27. *Cherepanova S.V., Tsybulya S.V.* // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2008. – N 27. – S. 5 – 12.