

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

Е.А. Тюнина, научный сотрудник, И.А. Каурова, аспирант, Г.М. Кузьмичева, профессор, *В.Б. Рыбаков, старший научный сотрудник, **А. Куссон, сотрудник лаборатории, ***О. Захарко, сотрудник лаборатории

кафедра Физики и химии твердого тела, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

**Laboratoire Leon Brillouin, Gif-sur-Yvette Cedex, France

***Laboratory for Neutron Scattering, ETZ Zurich & Paul Scherrer Institute, Switzerland

e-mail: tyunina_elena@mail.ru

Выполнен анализ известных структурных данных кристаллов семейства лангасита, свидетельствующий о разных параметрах ячейки для фаз с одинаковыми составами шихты. Показано, что параметры ячейки зависят от условий дифракционного эксперимента и от состава полученных кристаллов. Приведены оптимальные режимы рентгеновской съемки, позволяющие определять корректные значения параметров ячейки с минимальными стандартными отклонениями измельченных в порошок образцов. Сопоставлены результаты определения состава кристаллов с использованием рентгеновского и нейтронного монокристалльного, а также рентгеновского и синхротронного порошкового экспериментов. Выявлены границы применимости каждого из дифракционных методов для определения составов катионных и анионных позиций. Обсуждены структурные и ростовые причины образования разной дефектности кристаллов лангасита, ланганита и лангата.

This paper reports results producing anode-supported YSZ electrolyte thin films by magnetron sputtering method for solid oxide fuel cell applications. Pulsed electron-beam treatment was used for preprocessing porous anode substrates for the purpose reducing their surface porosity. Microstructures of the anode substrates before and after electron-beam modification as well as samples with YSZ electrolyte films have been investigated. Current – voltage and powered characteristics of experimental fuel cell was measured.

Ключевые слова: семейство лангасита, кристаллическая структура, состав, структурные параметры, дифракционные методы, точечные дефекты

Key words: langasite family, crystal structure, composition, structural parameters, diffraction methods, point defects.

ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов с заданными свойствами – одна из важнейших задач современной химической науки, для решения которой необходимо установить количественные связи между составом и/или структурными характеристиками (параметры элементарной ячейки, межатомные расстояния и пр.) соединений и их свойствами. Это в полной мере относится к соединениям семейства лангасита – перспективным материалам пьезо-, опто- и акустоэлектроники.

В структуре лангасита (LGS , $La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ga_4(GaSi)O_{14}$, $La_3Ga(1)Ga_3(2)(GaSi)(3)O_{14}$), ланга-

тата (LGT , $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$, $La_3(Ga_{0.5}Ta_{0.5})Ga_5O_{14}$, $La_3(Ga_{0.5}Ta_{0.5})(1)Ga_3(2)Ga(3)O_{14}$) и ланганита (LGN , $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$, $La_3(Ga_{0.5}Nb_{0.5})Ga_5O_{14}$, $La_3(Ga_{0.5}Nb_{0.5})(1)Ga_3(2)Ga(3)O_{14}$) пр. гр. $P321$ ($z=1$) – три позиции для атомов галлия ($Ga(1)$ – октаэдрическая, $Ga(2)$ – тетраэдрическая и $Ga(3)$ – тригонально-пирамидальная) и одна, додекаэдрическая, для атомов La. В структуре LGS [1] атомы Ga и Si совместно занимают тригонально-пирамидальные позиции $Ga(3)$, а в структурах LGT [2] и LGN [3] в октаэдрических позициях $Ga(1)$ галлий и тантал (ниобий) находятся вместе (рис. 1).

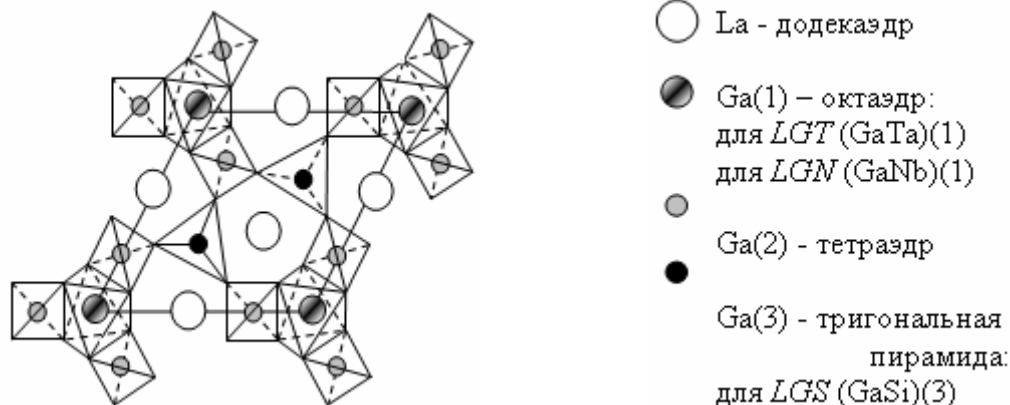


Рис. 1. Сочетание координационных полиэдров в структурах семейства лангасита (проекция XZ).

Наиболее простым структурным параметром, позволяющим судить о составе кристаллов, является параметр элементарной ячейки. Однако параметры элементарной ячейки, определенные разными авторами для кристаллов лангасита [1, 4–18], лангата [1, 2, 7–10, 19–22] и ланганита [1, 3, 7–9, 20, 21, 23–25] с одним и тем же составом расплава, резко отличаются и своими значениями, и стандартными отклонениями (рис. 2). Это может быть связано либо с условиями эксперимента, включающими

- вид образца (монокристалл, поликристаллические объекты – поликристалл или измельченный в порошок монокристалл);
- способ приготовления образца (для поликристаллических объектов: размер кюветы, размер частиц и др.; для монокристалла: форма и размер образца и др.);
- режим съемки (с внутренним или без внутреннего стандарта, вид монохроматизации, щели, непрерывная или пошаговая съемка и их параметры для поликристаллических объектов, интервал углов и др.);
- программы, применяемые для обработки (расчета) экспериментальных данных либо с вариацией состава полученных кристаллов, которые в общем случае отличаются от состава расплава.

Параметром, характеризующим состав соединений с учетом состава каждой кристаллографической позиции в структуре, является заселенность позиций, занимаемых теми или иными атомами, от которой зависит интенсивность дифракционных отражений. Однако на интенсивность отражений измельченных в порошок образцов могут также оказывать влияние и некоторые из перечисленных выше условий эксперимента. Это будет приводить к их искажениям, а отсюда, и к неправильно определенным составам образцов. В работах [2, 13–19, 21–23, 26] представлены результаты рентгеноструктурного и нейтроноструктурного изучения кристаллов *LGS*, *LGT* и *LGN*, которые свидетельствуют о том, что все они дефектны и их составы могут быть описаны в общем виде как $(La_{3-x}□_x)(Ga_{1-y}□_y)(1)(Ga_{3-z}□_z)(2)(Ga_{2-u}□_u)(3)(O_{14-v}□_v)$ ($□$ – вакансия, $u=1$, $u>1$, $u<1$) (в работе [27] найдено присутствие Si в позиции тетраэдра Ga(2)), $(La_{3-x}□_x)(Ga_{1-y}Ta_y)(1)(Ga_{3-z}□_z)(2)(Ga_{2-u}□_u)(3)O_{14-v}□_v$ ($y=1$, $y>1$, $y<1$) и $La_3(Ga_{1-x}Nb_x)(1)Ga_3(2)Ga_2(3)O_{14}$ ($x=1$, $x>1$). Естественно, что найденные точечные дефекты и их концентрация существенным образом оказывают влияние на параметры элементарной ячейки кристаллов (рис. 2).

Выполненный нами анализ известных литературных данных свидетельствует об отсутствии работ, в которых было бы показано, как определенные авторами параметры элементарной ячейки и составы кристаллов семейства лангасита связаны с условиями дифракционного эксперимента (сюда мы включаем вид образца и

его подготовку к съемке, режимы съемки, обработку экспериментальных данных). Нам представляется крайне важным учитывать указанные условия при сопоставлении и анализе экспериментальных данных, полученных разными авторами, и при установлении фундаментальных связей состав–структурные параметры–свойства. Исходя из вышесказанного, возникает необходимость определения оптимальных условий проведения дифракционного эксперимента для корректного определения параметров элементарной ячейки и состава каждой позиции структуры (с минимальными значениями стандартных отклонений) соединений семейства лангасита.

На первый взгляд, такая постановка работы представляется тривиальной, так как, во-первых, широко известны условия проведения, например, рентгеновского порошкового эксперимента для точного определения параметров элементарной ячейки соединений (применение внутреннего стандарта, вращение образца, область больших углов или экстраполяция к большому углу, выбор отражений, чувствительных к тому или иному параметру, использование $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ – отражений, оптимальный размер частиц и т. д.) (см. напр. [28, 29]). Однако при получении коммерческих кристаллов большого размера, к которым относятся кристаллы семейства лангасита, необходимы экспресс-съемки, которые предполагают конкретные характеристики условий эксперимента (например, определенный интервал углов для точных значений параметров ячейки с малыми стандартными отклонениями, а не указанная в литературе рекомендуемая область углов 2θ 120 – 160°C, в которой для соединений семейства лангасита, полученных методом Чохральского, наблюдается плохое качество дифракционной картины; минимальные размеры частиц образцов, позволяющие определять корректные значения параметров ячейки и составов кристаллов, а не предлагаемый общий интервал размеров частиц $\sim 0.001 - 0.0001$ мм, которые или нельзя получить без использования специальных приспособлений для измельчения образцов, или, будучи получен, он может привести к расширению дифракционных отражений). Методы прецизионного определения абсолютных или относительных значений параметров элементарной ячейки монокристаллических объектов известны: метод псевдокоселевских проекций, метод широко расходящегося пучка, метод Бонда и др. В частности, известен метод измерения по углу между двумя рентгеновскими дифракционными максимумами, соответствующими двум компланарным рефлексам, который позволил определить параметр ячейки *LGT* с точностью 10^{-5} Å [30], но указанные методы нельзя отнести к широко распространенным и доступным экспресс-методам.

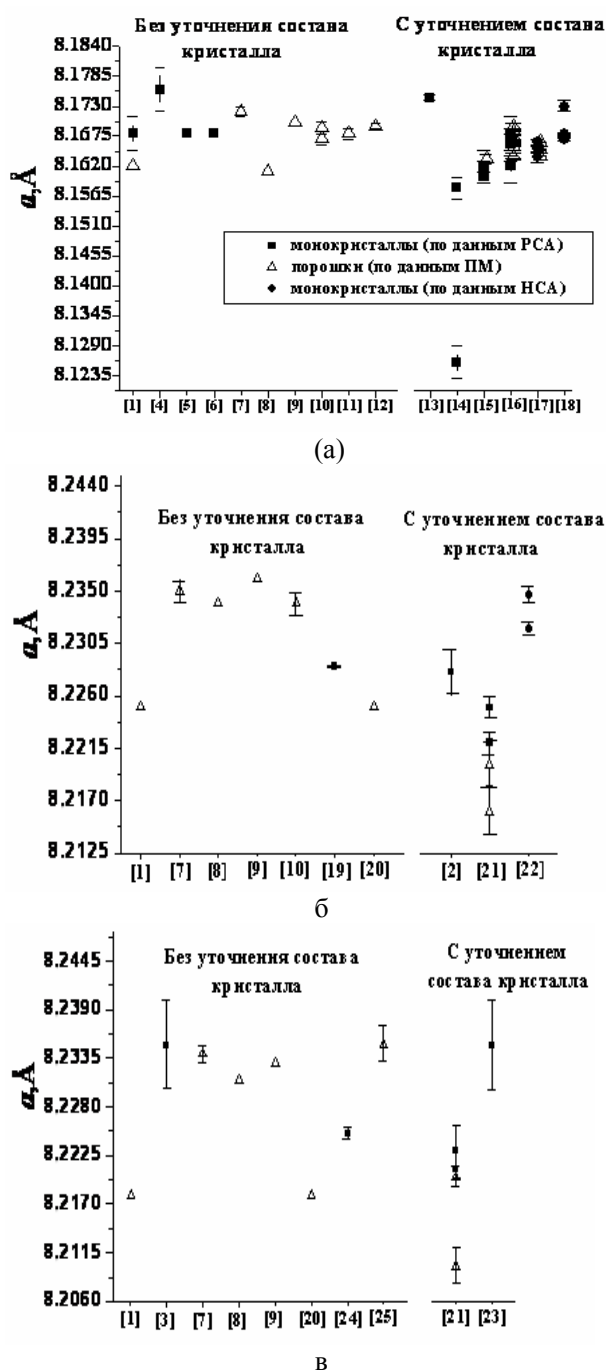


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки (a , Å) для LGS (а), LGT (б) и LGN (в), определенные по данным рентгеноструктурного (РСА) и нейтроноструктурного (НСА) анализа монокристаллов и по данным полнопрофильного рентгенографического анализа измельченных в порошок образцов (полнопрофильный метод).

Во-вторых, никем не отрицается правильность определения состава монокристаллов рентгеноструктурным анализом, а тем более нейтроноструктурным для дефектных оксидов. Однако свойства кристаллов в большинстве случаев измеряются на образцах сравнительно большого размера, поэтому целесообразным

представляется применение нейтронографии (для кристаллов больших размеров или поликристаллических образцов) и рентгенографии (поликристаллических образцов) для определения состава и изучения структурных параметров объемных объектов. Наиболее доступным является последний метод – рентгенографический полнопрофильный анализ измельченных в порошок кристаллов, поэтому необходимо установить границы его применимости для определения составов каждой позиции структуры лангасита.

Все выше сказанное и явилось мотивацией настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы лангасита, лангатата и ланганита номинальных составов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ выращены методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл-3М» в атмосфере роста 99%Ar + 1% O_2 в направлении $\langle 0001 \rangle$ (Z – кристаллы), а кристаллы LGS также в направлении $\langle 01 \bar{1} 1 \rangle$ ($Y54^\circ$ – кристаллы); скорость роста кристаллов: 1÷2 мм/час (LGS и LGT), 1÷3 мм/ч (LGN); скорость вращения: 1÷15 об/мин (LGS), 1÷6 об/мин (LGT) и 1÷10 об/мин (LGN). Выращенные кристаллы обладали следующими размерами (d – диаметр, l – длина цилиндрической части): $d = 86$ мм, $l = 100$ мм (LGS), $d = 70$ мм, $l = 80$ мм (LGT), $d = 35$ мм, $l = 100$ мм (LGN).

Микрочасти для монокристаллического рентгеновского эксперимента брали из объемных образцов, которые впоследствии измельчались и служили основой для проведения полнопрофильного эксперимента. Все образцы (LGS-I – LGS-IV, LGT-I – LGT-IV) взяты из разных кристаллов LGS и LGT, но из одной и той же части були.

Распределение частиц по размерам проводили методом динамического рассеяния света на приборе Fritsch Analysette-22 в диапазоне 0.01 мкм – 400 мкм. Небольшое количество порошка диспергировали в воде ультразвуком малой интенсивности в течение 30 сек, затем суспензию помещали в измерительную ячейку. Распределение частиц по размеру рассчитывали при помощи специальной программы из частотного распределения доплеровского смещения лазерного луча, вызванного броуновским движением частиц с точностью 0.01 мкм.

Рентгеновскую съёмку измельчённых образцов проводили при комнатной температуре на различных установках с различными режимами (съёмку образца IV выполняли с использованием синхротронного излучения – СИ в Сибирском Центре на станции «Аномальное Рассеяние», смонтированной на канале №2 накопителя электронов ВЭПП-3. (табл. 1, 2)).

Первичную обработку дифракционных порошковых данных проводили по программам PROFILE FITTING V 4.0 [31] для *LGS*, *LGT* и *LGN* и FullProf – 2007 [32, 33] для *LGS*.

Качественный фазовый анализ образцов выполняли с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF–2. Присутствие примесных фаз для *LGN* не обнаружено в пределах чувствительности рентгенофазового анализа (~2 вес.%), а для одного из образцов *LGT* обнаружен Ga_2O_3 (рис. 3, а). Дифрактометрическое (рентгеновское и синхротронное излучение) измельченных образцов *LGS* для

некоторых из них выявило ряд специфических особенностей: расширение, асимметрия или расщепление некоторых отражений при малых углах (2θ 12–36°), вызванное образованием двух изоструктурных фаз (рис. 3, б), плохое качество дифракционной картины при больших углах (с 2θ 96°), перераспределение интенсивностей отражений (в частности, отражений 11.1 и 02.1) (рис.3, в, г), присутствие примесных фаз (SiO_2 , Ga_2O_3 , LaGaO_3 , La_2O_3 , La_2SiO_5), которые могут находиться между блоками в исследованных блочных монокристаллах, более выраженное при использовании СИ (рис. 3, д, е).

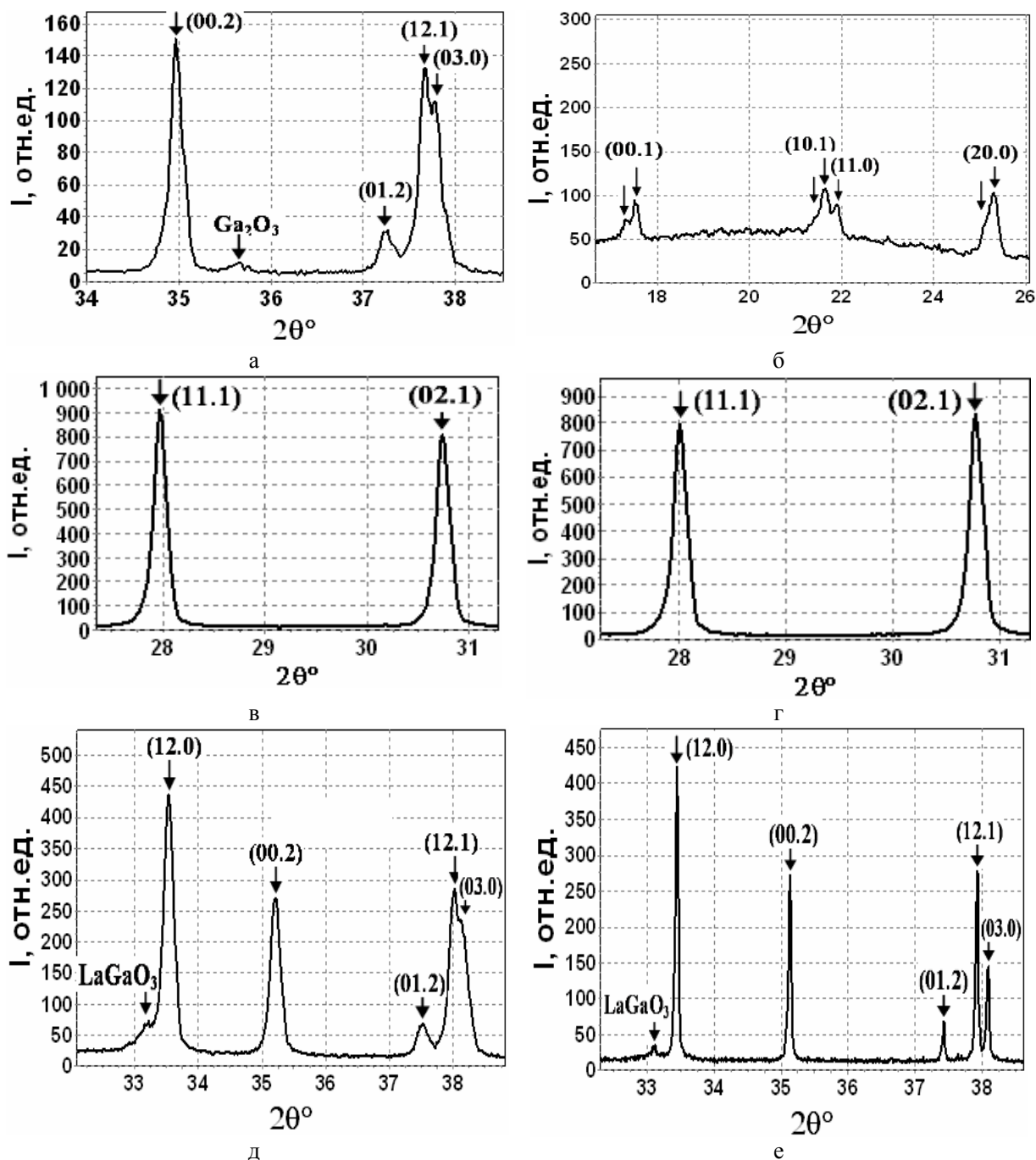


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм измельченных в порошок монокристаллов *LGT* (а) и *LGS* (б, в, г, д, е) с использованием рентгеновского и синхротронного излучений (е).

Таблица 1. Условия съемки и параметры элементарной ячейки кристаллов LGS.

Условия эксперимента	Образцы			
	LGS-I	LGS-II	LGS-III	LGS-IV
Измельченные в порошок монокристаллы				
ДРОН-3М (съемка на отражение) CuK α , вращение образца, графитовый плоский монокроматор; пошаговый режим: шаг 0.02°, программа POWDER с внутренним стандартом: без стандарта: внешний стандарт: программа Dicvol04 без стандарта:	2 θ 10-115° τ = 15 с 8.1662(3) 5.0972(3)	2 θ 10-115° τ = 10 с 8.1632(8) 5.0950(8)	2 θ 10-100° τ = 15 с 8.1671(4) 5.0970(4) 8.1673(2) 5.0974(2)	2 θ 10-115° τ = 15 с 8.1650(4) 5.0960(4)
HZG-4 (съемка на отражение) CuK α , вращение образца, Ni – фильтр, пошаговый режим: шаг 0.02°, τ = 15 с программа POWDER без стандарта				2 θ 10-115° 8.1651(5) 5.0958(5)
XRD-6000, фирма «Shimadzu» (съемка на отражение) CuK α , без вращения образца, графитовый изогнутый монокроматор, непрерывный режим: шаг 0.02°, программа POWDER без стандарта		2 θ -10-100° 8.1633(8) 5.0966(8)		
X'Pert PRO MPD (съемка на отражение) CuK α , вращение образца; Si-плоский монокроматор, непрерывный режим: шаг 0.017°, программа POWDER без стандарта	2 θ -10-130° 8.1655(4) 5.0967(3)			
STOE STADI P (съемка на просвет) CuK α , вращение образца Ge - изогнутый монокроматор, пошаговый режим: шаг 0.01°, τ = 10 с; без стандарта: программа POWDER программа Dicvol04			2 θ - 0-130° 8.1675(4) 5.0971(4) 8.1675(2) 5.0972(2)	
СИ: $\lambda=1.5383$ Å, Si – кристалл-монокроматор, пошаговый режим: шаг 0.01°, τ = 10 с; программа Dicvol04 без стандарта				2 θ -10-100° 8.1650(1) 5.0959(1)
Микрочасти (~0.2 × 0.2 × 0.2 мм)				
CAD-4: CuK α , графитовый монокроматор, ω -сканирование, θ – 25-27°			8.1654(12) 5.0949(9)	
CAD-4: MoK α , графитовый монокроматор, ω -сканирование, θ – 25-27°			8.169(2) 5.0975(8)	

Таблица 2. Условия съемки и параметры элементарной ячейки кристаллов *LGT* и *LGN*.

Условия эксперимента	Образцы		
	<i>LGT</i> -I	<i>LGT</i> -II	<i>LGN</i> -I
HZG-4 (съемка на отражение) CuK_α , вращение образца, Ni – фильтр, пошаговый режим: шаг 0.02° , $\tau = 15$ с без стандарта: программа POWDER с внутренним стандартом: без стандарта: программа Dicvol04	2 θ 10-115°	2 θ 10-115°	2 θ 10-115°
	8.2303(4) 5.1256(4)	8.2358(5) 5.1272(4)	
	8.2297(6) 5.1252(6)	8.2364(4) 5.1276(3)	8.2273(3) 5.1256(3)
	8.2294(3) 5.1252(3)	8.2358(2) 5.1275(2)	8.2268(2) 5.1255(2)
	Микрочасти ($\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2$ мм)		
CAD-4: MoK_α , графитовый монохроматор, ω -сканирование, $\theta = 27\text{--}30^\circ$	8.232(4) 5.126(1)	8.235(3) 5.129(2)	8.221(2) 5.122(2)

Уточнение состава и структуры поликристаллических объектов полнопрофильным методом по программам DBWS – 9411 [35] (за исключением образца *LGS*-III, который был снят на дифрактометре STOE STADI P) проводили одинаково для всех образцов. После уточнения коэффициента приведения к абсолютной шкале, фона, нуля счетчика, смещения образца, следовал этап уточнения профильных и структурных параметров. Структурные параметры уточняли в несколько этапов: сначала только координаты атомов, затем тепловые параметры в изотропном и анизотропном приближениях при фиксированных позиционных, далее заселенности каждой позиции при постоянных позиционных и тепловых параметрах, затем заселенность отдельной позиции совместно с его тепловым параметром при неизменных всех остальных позициях. При каждом варианте уточнения проводили анализ полученных результатов и коррекцию этапов уточнения.

Рентгеновскую съемку монокристаллов размером $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2$ мм³ (микрочасти) выполняли на четырехкружном дифрактометре CAD-4 [36] при комнатной температуре (табл. 1, 2). Первичную обработку дифракционных данных проводили по комплексу программ WinGX [37]. При расчете кристаллических структур вводили эмпирическую поправку на поглощение по модели Захариазена [38]. Фриделевы пары рефлексов не усредняли.

Нейтроннографическое изучение монокристаллов *LGS* и *LGT* выполняли при комнатной температуре соответственно на дифрактометре TriCS (ω -сканирование) (Швейцария) и на четырехкружном монокристалльном дифракто-

метре расположенного на канале 5C2 горячего источника Orphee (LLB CEA-SACLAY, Франция) (табл. 3, 4). При расчете кристаллических структур вводили эмпирическую поправку на поглощение по модели Захариазена [38].

Кристаллическую структуру соединений уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [39] при учете атомных кривых рассеяния для нейтральных атомов (табл. 3, 4). Структуру кристалла *LGS*-IV уточняли как по модели Захариазена (программа SHELXL97), так и по модели модель Беккера-Коппенса (программа JANA2000 [40]), причем лучший результат дает модель учета экстинкции по Беккеру-Коппенсу, которая учитывает размеры блоков мозаики кристаллов [17].

Критериями правильности уточнения структур и определения состава служили *R*-факторы, корректные значения тепловых параметров и межатомных расстояний и результаты расчета локального баланса валентностей по методу валентных связей (МВС): $S_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/0.37]$ (1) [41] (R_{ij} – межатомное расстояние, при котором связь оценивается в одну единицу валентного усилия [42], d_{ij} – экспериментальные значения межатомных расстояний), $S_{ij} = (d_{ij}/R_0)^{-N}$ (2) [43] (d_{ij} – экспериментальные значения межатомных расстояний, R_0 – межатомное расстояние, при котором связь оценивается в одну единицу валентного усилия, N – табличная величина [43]), и $k_i = v_c / \left[\sum_i 1/r_i^n \right]$ [44] (k_i – константа полиэдра, v_c – формальный заряд ка-

Таблица 3. Результаты расчета составов кристаллов LGS.

Дифрактометр и программа расчета	Образцы							
	LGS - III				LGS - IV			
Измельченные в порошок монокристаллы (CuK _α , λ = 1.5424 Å) ДРОН-3М								
DBWS	La ₃ GaGa ₃ (Ga _{1.01} Si _{0.99(1)})O ₁₄ Rp = 10.41 %, Rwp = 14.78 %				La ₃ Ga(Ga _{2.98(1)} □ _{0.02})(Ga _{0.98(1)} Si _{1.02})(O _{13.98} □ _{0.02}) Rp = 8.19 %, Rwp = 10.42 %			
Величина D	2.6(1) %				3.0(1) %			
ФЗ К рассчитанный:	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
по формуле (1)	2.79(2)	2.91(1)	2.81(2)	3.42(4)	3.00(2)	2.91(2)	2.65(2)	3.45(9)
по формуле (2)	2.69(1)	2.51(1)	2.59(2)	3.38(4)	2.92(3)	2.51(1)	2.41(3)	3.42(10)
по полнопрофильному методу	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.50(1)	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.98(1)	+3.51(1)
Измельченные в порошок монокристаллы (CuK _α , λ = 1.5424 Å) HZG-4								
DBWS					La ₃ Ga(Ga _{2.97(1)} □ _{0.03})(Ga _{0.96(2)} Si _{1.04})(O _{13.98} □ _{0.02}) Rp = 3.49 %, Rwp = 4.84 %			
Величина D					3.0(2) %			
ФЗ К рассчитанный:					La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
по формуле (1)	2.94(6)	3.01(7)	2.68(5)	3.43(19)				
по формуле (2)	2.86(6)	2.61(7)	2.44(6)	3.40(20)				
по полнопрофильному методу	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.97(1)	+3.52(1)				
Измельченные в порошок монокристаллы (CuK _{α1} , λ = 1.5406 Å) STOE STADI P								
SHELXL – 97	La ₃ GaGa ₃ (Ga _{1.04} Si _{0.96(1)})(O _{13.98} □ _{0.02}) R = 6.52 %							
Величина D	3.4(0) %							
ФЗ К рассчитанный:	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)				
по формуле (1)	2.92(1)	2.75(0)	2.82(0)	4.38(2)				
по формуле (2)	2.83(1)	2.36(0)	2.60(0)	4.52(3)				
по полнопрофильному методу	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.48(0)				
Измельченные в порошок монокристаллы (СИ, λ = 1.5383 Å)								
DBWS					La ₃ Ga(Ga _{2.97(1)} □ _{0.03})(Ga _{0.94(2)} Si _{1.06})(O _{13.99} □ _{0.01}) Rp = 10.04 %, Rwp = 14.07 %			
Величина D					3.1(2) %			
ФЗ К рассчитанный:					La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
по формуле (1)	2.95(4)	2.90(1)	2.71(3)	3.37(9)				
по формуле (2)	2.86(3)	2.50(0)	2.46(2)	3.34(10)				
по полнопрофильному методу	+ 3.00	+ 3.00	+ 2.97(1)	+3.53(1)				
Микропробы (~0.2 × 0.2 × 0.2 мм) (MoK _α , λ = 0.7107 Å) Дифрактометр CAD-4								
SHELXL-97	La ₃ GaGa ₃ (Ga _{1.04} Si _{0.96(1)})(O _{13.98} □ _{0.02}) (правая форма) R = 7.09 %				La ₃ GaGa ₃ (Ga _{1.22} Si _{0.78(3)})(O _{13.89(4)} □ _{0.11}) (левая форма) R = 6.6 %			
Величина D	2.2(1) %				1.9(0) %			
ФЗ К рассчитанный:	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
по формуле (1)	2.91(4)	2.92(4)	2.84(4)	3.43(5)	2.94(5)	2.95(5)	2.82(4)	3.56(8)
по формуле (2)	2.83(4)	2.53(5)	2.62(3)	3.39(5)	2.86(4)	2.55(5)	2.60(5)	3.52(9)
по рентгеноструктурному анализу	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.48(0)	+ 3.00	+ 3.00	+ 3.00	+3.39(1)
Объемный образец (~4.5×4.7×5 мм) (излучение нейтронов, λ=1.18 Å) Дифрактометр TriCS (Швейцария)								
SHELXL-97					(La _{2.97(4)} □ _{0.03})Ga(Ga _{2.94(9)} □ _{0.06})(Ga _{0.7(1)} Si _{1.3(1)}) (O _{13.9(1)} □ _{0.1}) R = 11.92%			
Величина D					2.4(0) %			
ФЗ К рассчитанный:					La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
по формуле (1)	2.74(5)	3.00(4)	2.57(5)	3.36(7)				
по формуле (2)	2.65(5)	2.60(4)	2.29(5)	3.36(8)				
по нейтроноструктурному анализу	+2.97(4)	+ 3.00	+ 2.94(9)	+3.65(5)				

Продолжение табл. 3.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ (QUANTA)		
Общий состав/предложенное распределение катионов по позициям	$\text{La}_{3.01(5)}\text{Ga}_{5.20(3)}\text{Si}_{0.80(3)}(\text{O}_{13.4(1)}\square_{0.6}) /$ $\text{La}_{3.01(5)}\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.20}\text{Si}_{0.80(3)})(\text{O}_{13.4(1)}\square_{0.6})$	

Таблица 4. Уточненный состав кристаллов LGT.

Дифрактометр и программа расчета	Образцы LGT							
	LGT - III				LGT - IV			
Измельченные в порошок монокристаллы (CuK α , λ = 1.5424 Å)								
ДРОН-3М:								
DBWS	La ₃ (Ga _{0.508(2)} Ta _{0.492})Ga ₅ (O _{13.99} □ _{0.01}) Rp = 10.64 %, Rwp = 13.52 %							
Величина D	4.3(1) %							
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)				
	2.86(3) 2.77(3) + 3.00	3.77(8) 3.57(9) +3.98(1)	2.85(4) 2.62(4) + 3.00	3.04(2) 2.83(3) + 3.00				
HZG-4:								
DBWS					(La _{2.945(2)} □ _{0.055})(Ga _{0.498(2)} Ta _{0.502})Ga ₅ (O _{13.92} □ _{0.08}) R _p =7.14%, R _{w-p} =9.85%			
Величина D					4.9(2) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу					La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
					2.53(4) 2.42(4) +2.945(2)	3.80(9) 3.61(9) +4.00(2)	2.86(4) 2.63(4) + 3.00	3.03(3) 2.83(3) + 3.00
Микрочасти (0.2 × 0.2 × 0.2 мм) (MoK α , λ = 0.7107 Å)								
CAD-4								
SHELXL-97	La ₃ (Ga _{0.533(1)} Ta _{0.467})Ga ₅ (O _{13.97(1)} □ _{0.03}) (правая форма) R = 4.33 %				La ₃ (Ga _{0.461} Ta _{0.539(2)})Ga ₅ (O _{13.93(1)} □ _{0.07}) (левая форма) R = 5.71 %			
Величина D	4.2(1) %				4.5(1) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.85(4) 2.77(5) + 3.00	3.72(7) 3.51(7) +3.93(2)	2.82(5) 2.59(5) + 3.00	3.01(5) 2.80(6) + 3.00	2.88(5) 2.80(5) + 3.00	3.81(8) 3.63(8) +4.08(2)	2.77(5) 2.54(6) + 3.00	3.18(5) 3.00(6) + 3.00
Объемный образец (~4×4×3 мм) (излучение нейтронов, λ =0.828 Å)								
Дифрактометр, расположенный на канале 5C2 горячего источника Orphee (Франция)								
SHELXL-97	La ₃ (Ga _{0.531} Ta _{0.469(2)})Ga ₅ O _{13.969(8)} □ _{0.031} R = 7.22%				(La _{2.905(1)} □ _{0.095})(Ga _{0.486(1)} Ta _{0.514})Ga ₅ (O _{13.872(6)} □ _{0.128}) R = 5.65%			
Величина D	4.8(1) %				4.5(1) %			
ФЗ К рассчитанный: по формуле (1) по формуле (2) по полнопрофильному методу	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	La	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)
	2.81(5) 2.73(5) + 3.00	3.73(7) 3.53(8) +3.94(3)	2.86(4) 2.63(5) + 3.00	3.07(5) 2.86(5) + 3.00	2.34(4) 2.22(5) +2.905(1)	3.82(6) 3.64(7) +4.03(2)	2.86(4) 2.63(4) + 3.00	3.04(5) 2.84(5) + 3.00
Количественный рентгеноспектральный микроанализ (QUANTA)								
Общий состав / предложенное распределение катионов по позициям	La _{2.96(5)} Ga _{5.54(4)} Ta _{0.46(4)} (O _{13.8(1)} □ _{0.3}) / La _{2.96(5)} (Ga _{0.54(4)} Ta _{0.46(4)})Ga ₅ (O _{13.8(1)} □ _{0.3})				La _{2.98(4)} Ga _{5.62(3)} Ta _{0.38(3)} (O _{13.7(1)} □ _{0.3}) / La _{2.98(4)} (Ga _{0.62(3)} Ta _{0.38(3)})Ga ₅ (O _{13.7(1)} □ _{0.3})			

тиона или формальный заряд «средне-взвешенного катиона», r_i – экспериментальные значения межатомных расстояний катион-анион, n -табличная величина [44]). Для оценки

правильно определенных кристаллических структур рассчитывали величину D ($D = \frac{\sum |\Delta|}{\sum (v_a)}$),

$|\Delta| = |\sum \nu_i - \nu_a|$, где ν_i – валентное усилие, ν_a – формальный заряд аниона), которая должна быть <5% [44] (табл. 3, 4). Сравнение величин формальных зарядов катионов, рассчитанных по МВС и определенных по данным структурного анализа, свидетельствует о том, что расчет по формуле (1) лучше согласуется с экспериментальными данными (табл. 3, 4).

Количественный рентгеноспектральный анализ образцов выполнялся на приборе Quanta 400 (фирма Philips). Использовали Si–Li детектор с ультратонким окном, что позволяет проводить количественный анализ элементов с атомным номером $N \geq 4$. Калибровку прибора (6 итераций) осуществляли по двум линиям К-серии Al и Cu эталонного образца при постоянном контроле за разрешением прибора, определяемым по ширине линии Mn на половине высоты пика. Результаты количественного анализа в виде отношения интенсивностей для выбранной линии характеристического спектра элемента и этой же линии из библиотеки программного обеспечения корректировали на поглощение эмиссионного рентгеновского излучения, атомный номер и флуоресценцию (табл. 3). Ошибка измерения 0.7 – 3.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения параметров элементарной ячейки *LGS* и *LGT* как на измельченных в порошок кристаллах, так и на микрочастях этих кристаллов (табл. 1, 2), и их анализ подтверждают зависимость значений параметров от условий дифракционного эксперимента. Наибольшее отклонение параметров ячейки найдены для *LGS*. Кроме того, для *LGS* наблюдаются максимальные отличия между параметрами ячейки объемных образцов и их микрочастей, что свидетельствует об их большей неоднородности по составу по сравнению с *LGT*. Самое малое стандартное отклонение параметров ячейки получено для кристаллов *LGS*, снятого на СИ (табл. 1). На рис. 4 представлены уточненные параметры элементарной ячейки и их стандартные отклонения в зависимости от интервала углов рентгеновской съемки. Отсюда следует, что минимальные стандартные отклонения ($a \pm 0.0002$, $c \pm 0.0002$, Å) получены при съемке вращающегося образца в интервале углов 2θ 10–150°, 100–115° или 100–150° в зависимости от качества дифракционной картины кристаллов. Отметим, что одни и те же значения параметров ячейки найдены и по программе Dicvol04 (при отсутствии сдвига нуля прибора), и с применением внутреннего стандарта для учета сдвига.

В сопоставимых условиях эксперимента параметры ячейки разных кристаллов *LGS*, *LGT* и *LGN* различаются, что связано с их составами (табл. 3, 4).

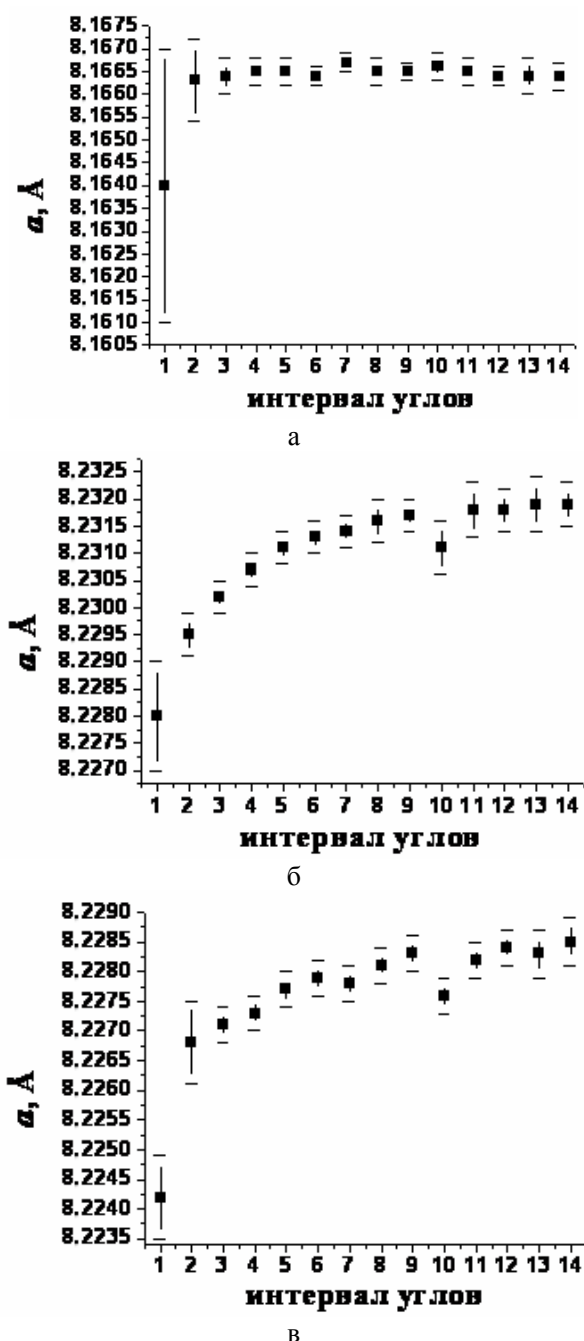


Рис. 4. Параметры элементарной ячейки (a , Å) рассчитанные по дифракционным данным *LGS* (а), *LGT* (б), *LGN* (в) в разных интервалах углов (программа POWDER, пошаговый режим: шаг 0.02°, $\tau = 15$ с):

- I- интервал углов 10–N°: N=50° (1), 75° (2), 100° (3), 115° (4), 130° (5), 150° (6);
- II- интервал углов 100–N°: N=115° (7), 130° (8), 150° (9);
- III- интервал углов 110–N°: N=115° (10), 130° (11), 150° (12);
- IV- интервал углов 115–N°: N=130° (13), 150° (14).

Из табл. 3 видно, что полнопрофильным методом (ПМ) не удалось в *LGS* оценить составы додекаэдрических позиций и, в ряде случаев, октаэдрических Ga(1) (следует учесть, что додекаэдрические и октаэдрические позиции по результатам рентгеноструктурного анализа (PCA) многих кристаллов были без-

дефектные). Наблюдается некоторое отличие составов позиций (GaSi)(3), определенных разными методами, хотя сохраняется следующая тенденция: Ga>Si в кристалле LGS-IV и Si>Ga в кристалле LGS-III. По данным нейтронно-структурного анализа (НСА), в LGS (например, LGS-IV) дефектны кислородные позиции O(1) и O(3), а позиция O(2) лишена вакансий, что полностью совпадает с результатами ПМ. Однако уточнение заселенности позиций кислорода в структурах измельченных кристаллов (ПМ) приводит к большему содержанию кислородных вакансий, чем это следует из условия электронейтральности.

Из результатов анализа составов кристаллов LGT (табл. 4) следует, что в случае LGT-III – Ga>Ta, а для LGT-IV – Ta>Ga в октаэдрической позиции Ga(1) согласно всем методам исследования, хотя состав данной позиции количественно отличен. Вакансии в додекаэдрической позиции образца LGT-IV выявлены методом ПМ и НСА, а по данным PCA позиция La является полностью заселенной. Кроме того, данные кристаллы не имеют вакансий в тетраэдрической Ga(2) и тригонально-пирамидальной Ga(3) позициях структуры, а по данным НСА и ПМ дефектной является лишь кислородная позиция O(3).

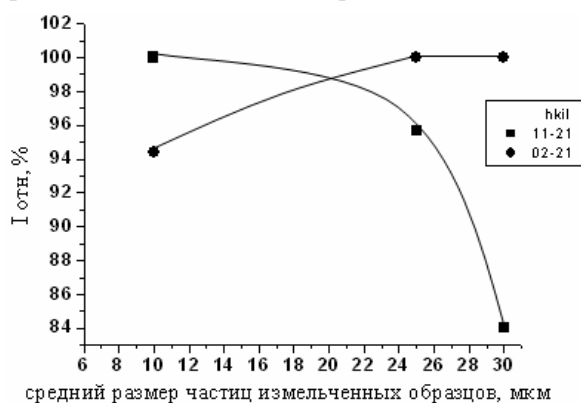


Рис. 5. Зависимости интенсивностей дифракционных рентгеновских отражений

(11 $\bar{2}$ 1 и 02 $\bar{2}$ 1) LGS от среднего размера частиц измельченных образцов.

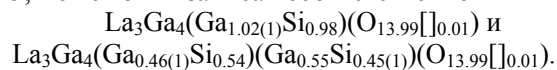
Для измельченных образцов LGS наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных рентгеновских отражений

(чаще всего 11 $\bar{2}$ 1 и 02 $\bar{2}$ 1) за счет текстуры, от которой нельзя избавиться ни вращением образца, ни добавлением разрыхлителя (крахмала), а возможно лишь измельчением кристалла до нужного размера частиц ~ 10 мкм, что было найдено экспериментально (рис. 5). Не исключено, что несоблюдение данной степени измельчения образцов может оказывать влияние на правильность расчета состава.

Таким образом, согласно результатам данной работы, корректные результаты по полно-профильному методу (ПМ) можно получить при

пошаговом режиме съемки (шаг 0.01° в общем случае, а в частности, для дифрактометров ДРОН-3М и HZG-4 – шаг 0.02°, для синхротронного излучения 0.005°, экспозиция 15 сек), интервал углов 10 – 115°, вращение образца с размерами частиц ~10 мкм. Кроме того, нами найдены конкретные условия экспресс-съемки для определения параметров ячейки с малой величиной стандартных отклонений с использованием дифрактометров ДРОН-3М и HZG-4: пошаговый режим съемки (шаг 0.02°, экспозиция 15 сек), интервал углов 100 – 115°, вращение образца.

Результаты уточнения кристаллической структуры кристаллов семейства лангасита (табл. 3 и 4) свидетельствуют о том, что кристаллы LGS – самые дефектные: для них характерны вакансии в додекаэдрической – La и тетраэдрической – Ga(2) позициях структуры и с Ga>Si, и Ga<Si в тригонально-пирамидальных позициях –Ga(3) (рис. 1). В то же время для LGT в большинстве случаев найдено лишь разное соотношение Ga и Ta (Ga>Ta, Ga<Ta) в октаэдрических позициях Ga(1). Не исключено, что это связано с особенностью структуры лангасита. Нахождение в структуре лангасита в одной позиции нескольких катионов, разных по химическим и кристаллохимическим свойствам (размер, величина электроотрицательности, значение формальных зарядов), должно способствовать проявлению кинетического (ростового) фазового перехода типа порядок–беспорядок. Данный тип упорядочения может сопровождаться изменением или (и) симметрии соединений, или (и) параметров элементарной ячейки без изменения структурного типа. Для структуры LGS можно ожидать переход от пр. гр. P321 к пр. гр. P3 в случае упорядоченного (или частично упорядоченного) расположения атомов Ga и Si по тригонально-пирамидальным позициям Ga(3) структуры LGS, при этом кристаллографические позиции атомов Ga(3), O(1), O(2) и O(3) «расщепляются». Так как позиция Ga(1) в структуре расположена на оси 2-го порядка и индифферентна к ее действию, то для LGT и LGN возможно упорядочение катионов Ga и Ta(Nb) по октаэдрическим позициям структуры, которое может сопровождаться или понижением симметрии кристалла до моноклинной (переход от пр. гр. P321 к пр. гр. P2), или увеличением в кратное число раз параметра ячейки. Действительно, в некоторых случаях автоматический выбор с помощью программы WinGX пространственной группы для кристаллов LGS приводит к группе P3. Так, состав LGS, для которого автоматически выбирается пр. гр. P3, рассчитанный в рамках пр. гр. P321 и P3, может быть записан соответственно



Для кристаллов LGT прогнозируемый

фазовый переход не был обнаружен.

Кинетический переход порядок–беспорядок может зависеть не только от специфики структуры и свойств компонентов, но и от метода и условий получения образцов, в частности, направления роста, скоростей роста, охлаждения и отжига, температуры отжига и закалки и т. д. Образование частично упорядоченной фазы пр. гр. $P321$ в области устойчивости разупорядоченной фазы пр. гр. $P3$ под влиянием кинетических факторов должно приводить к изменению физических свойств по объему кристалла, более выраженному для кристаллов LGS , в частности, пьезоэлектрических, что видно при сопоставлении матриц пьезоэлектрических модулей

Пр. гр. $P321$

d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0
0	0	0	0	$-d_{14}$	$2d_{11}$
0	0	0	0	0	0

Пр. гр. $P3$

d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	d_{15}	$2d_{22}$
$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	$-d_{14}$	$2d_{11}$
d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0

Исходя из выше изложенного, следует заключить, что рассчитанные значения параметров элементарной ячейки и составов кристаллов семейства лангасита (и не только!) из экспериментальных данных зависят от условий дифракционного эксперимента, которые необходимо иметь в виду при сопоставлении результатов структурных исследований и свойств соединений. Необходимо отметить, что наличие в составе соединений нескольких кристалло-химически разных катионов занимающих одни и те же кристаллографические позиции структуры (все это имеет место в лангаситах), должно быть указанием на возможность реализации кинетических фазовых переходов типа порядок–беспорядок, которые могут быть причиной изменений симметрии соединений, вида и количества точечных дефектов и физических свойств.

Авторы выражают глубокую благодарность Шмакову А.Н. за съемку образцов на синхротронном излучении и Мурашовой Е.В. за съемку на дифрактометре STOE STADI P.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Б. В. Милль [и др.] // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 6. – С. 1385–1389.
2. Crystal Growth and Structural Characterization of New piezoelectric Material $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ / H. Takeda [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. L919–L921.
3. Кристаллическая структура и стимулированное излучение $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14} - \text{Nd}^{3+}$ / А. А. Каминский [и др.] // Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – С. 2058–2061.
4. Уточнение структуры $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и кристаллохимические закономерности строения и свойств соединений семейства лангасита / Е. Л. Белоконова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1786–1796.
5. Synthesis, growth and some properties of single crystals with the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure / B. V. Mill [et al.] // Proc. IEEE International Frequency Control Symposium. – Besancon, 1999. – P. 829–834.
6. Mill, B. V. Languisite-type materials: from discovery to present state / B. V. Mill, Yu. V. Pisarevsky // Proc. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition – Kansas City, 2000. – P. 133–144.
7. Growth of New Languisite Single Crystals for Piezoelectric Applications / T. Fukuda [et al.] // Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. – NJ., 1998. – P. 315–319.
8. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with languisite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT). Part I / J. Bohm [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 204. – P. 128–136.
9. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with languisite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT). II. Piezoelectric and elastic properties / J. Bohm [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 216. – P. 293–298.
10. Schreuer, J. Elastic and Piezoelectric Properties $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$: An Application of Resonant ultrasound Spectroscopy / J. Schreuer // IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2002. – Vol. 49, № 11. – P. 1474–1479.
11. Schreuer, J. Temperature dependence of elastic, piezoelectric and dielectric properties $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$: An application of resonant ultrasound spectroscopy / J. Schreuer, J. Rupp, C. Thybaut // IEEE ultrasonics symposium. – 2002. – P. 373–376.
12. New method for preparation of polycrystalline languisite for gas sensor: structural studies / K. Ouzaouit [et al.] // Smart Materials for Energy, Communications and Security. – 2008. – P. 191–203.
13. Абсолютная структура кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Б. А. Максимов [и др.] // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 813–819.
14. Структурные особенности лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский. // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1234–1241.
15. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов. // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.

16. Влияние состава на упругие свойства лангасита / А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 601–607.
17. Нейтронографическое и рентгенографическое изучение кристаллов лангасита / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 989–994.
18. Тюнина, Е. А. Лангасит и лангатат: состав, строение, свойства : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.21 / Тюнина Елена Александровна. – М., 2008. – 24 с.
19. Уточнение структуры кристаллов $\text{Sr}_3\text{TaGa}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ семейства лангасита / В. В. Юнин [и др.] // Вестник Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского. – 2004. – № 1. – С. 75–80.
20. Chai, B. H. A new class of ordered langasite structure compounds / B. H. T. Chai, A. N. P. Bustamante, M. C. Chou // Proc. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition. – Kansas City, 2000. – P. 163–168.
21. Рентгенографическое изучение монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ со структурой лангасита / Г. М. Кузьмичева, Е. А. Тюнина, Е. Н. Доморошина, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский // Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 485–492.
22. Точечные дефекты в кристаллах лангатата / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, И. А. Каурова, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 303–306.
23. Кристаллическая структура и оптическая активность монокристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ семейства лангасита / В. Н. Молчанов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, вып. 4. – С. 244–247.
24. Кристаллическая структура $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ при 20 К / Т. С. Черная [и др.] // Кристаллография. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 30–35.
25. Growth and Characterization of $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals / H. Takeda [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 169. – P. 503–508.
26. A family of langasite: growth and structure / G. M. Kuz'micheva, E. N. Domoroshina, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, E. A. Tyunina // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 275. – P. e715–e719.
27. Czochralski growth of $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity / J. Sato [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 191. – P. 746–753.
28. Пушаровский, Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 295 с.
29. Pecharsky, V. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials / V. Pecharsky, P. Zavalij. – N. Y. : Springer, 2005. – 713 с.
30. Изучение микромасштабных неоднородностей параметров кристаллической решетки лангатата методом трехволновой компланарной рентгеновской дифрактометрии / П.А. Просеков [и др.] // XIII Нац. конф. по росту кристаллов : тез. докл., М., Россия, 17–21 ноября 2008. – М., 2008. – С. 98.
31. Журов, В. В. Программа PROFIT уточнения кристаллической структуры по порошковым данным / В. В. Журов, С. А. Иванов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 239–243.
32. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Метод FULLPROF как один из методов обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова, А. Н. Пирогов. – Екатеринбург : Ур ГУ, 2005. – 35 с.
33. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Часть 2. Рекомендации к использованию метода Ритвелда для обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова. – Екатеринбург : Ур ГУ, 2006. – 32 с.
34. Boultif, A. Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boultif, D. Louer // J. of Appl. Cryst. – 2004. – Vol. 37. – P. 724–731.
35. User's guide to Program DBWS-9411 «Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns» / R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos. – 30 March 1995.
36. Enraf-Nonius. CAD-4 Software. Version 5.0 / Enraf-Nonius. – Delft., The Netherlands. – 1989.
37. Farrugia, L. J. WinGX-96. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. Version 1.5a / L. J. Farrugia. – University of Glasgow, UK. – 1996.
38. North, A. C. T. Mathews F.S. A semi-empirical method of absorption correction / A. C. T. North, D. C. Phillips // Acta Cryst. – 1968. – Vol. A 24, № 3. – P. 351–359.
39. Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. – University of Gottingen, Germany. – 1997.
40. Petricek, V. The crystallographic computing system JANA2000 / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. – Institute of Physics, Praha, Czech Republic. – 2000.
41. Brown, I. D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database / I. D. Brown, D. Altermatt // Acta Cryst. – 1985. – Vol. B 41. – P. 244–247.
42. Brese, N. E. Bond – valence parameters for solids / N. E. Brese, M. O'Keeffe // Acta Cryst. – 1991. – Vol. B 47. – P. 192–197.
43. Brown, I. D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding / Brown I.D. // Structure and Bonding in Crystals. – 1981. – Vol. 2. – P. 1–30.
44. Пятенко, Ю. А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах / Ю. А. Пятенко // Кристаллография. – 1972. – Т. 17, вып. 4. – С. 773–779.