

**КРИСТАЛЛЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$:
РОСТ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА****Р.Е. Николаев¹, А.М. Яковлева^{1,2}, М.С. Тарасенко¹, А.С. Сухих¹,
В.А. Трифонов¹, Н.Г. Наумов¹**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: naumov@niic.nsc.ru, tarasen@niic.nsc.ru

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия**Статья поступила
24.04.2023**С доработки
03.05.2023**Принято к публикации
03.05.2023*

Методом роста из раствора-расплава выращены монокристаллы твердого раствора соединения $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ со структурой биксбиита и разным содержанием европия, пригодные для структурного анализа. Структурные данные показывают, что распределение Y/Eu по независимым позициям в кристалле равномерное, нет предпочтительного заполнения позиций европием. Среднее расстояние R—O в изученных кристаллах также близко для атомов редкоземельного металла, находящихся в разных кристаллографических позициях, и монотонно растет с увеличением содержания европия в кристалле. Коэффициент вхождения европия из раствора-расплава заметно меньше единицы, что приводит к обогащению кристалла иттрием по сравнению с раствором-расплавом.

DOI: 10.26902/JSC_id112774
EDN: CNUWXR**Ключевые слова:** иттрий, европий, твердый раствор, кристаллическая структура.**ВВЕДЕНИЕ**

Оксидные люминесцентные материалы, активированные редкоземельными ионами, привлекают внимание в связи с низкой энергией фононов, высокой эффективностью фотолюминесценции и высокой химической и термической стабильностью. Благодаря этим свойствам они широко используются в различных областях промышленности для визуализации жесткого излучения, электронно-лучевых приборов, лазеров, ап-конвертеров и т.д. Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) (Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3) – относятся к группе широкозонных (ширина запрещенной зоны > 3 эВ) полупроводниковых материалов и могут быть очень эффективными матрицами для оптически активных ионов лантанидов, поскольку прозрачны для видимого и инфракрасного (ИК) излучения и не имеют низких энергетических уровней. По этой причине Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , легированные Eu^{3+} , активно применяются в качестве красных люминофоров.

Все полуторные оксиды обладают широким спектральным диапазоном прозрачности от 200 нм до 8000 нм и сравнительно низкими максимальными энергиями фононов (порядка 600 см^{-1}), что делает их подходящими матрицами для лазерных кристаллов вплоть до среднего инфракрасного спектрального диапазона. Оксиды РЗЭ имеют высокую теплопроводность (она остается практически неизменной при легировании тяжелыми редкоземельными ионами) и обладают температурой плавления, превышающей $2400\text{ }^\circ\text{C}$, что эмпирически указывает на высо-

кую химическую и механическую стабильность [1–3], но значительно усложняет получение этих материалов в виде крупных монокристаллов.

Множество работ по изучению люминофоров красного свечения на основе оксидных соединений легированных Eu^{3+} выполнены на поликристаллических материалах и наночастицах (см. например, обзоры [4–6]). Небольшое количество исследований на монокристаллах обусловлено сложностями их получения из-за высоких температур плавления [3, 7–10] и наличия нескольких фазовых переходов [1, 8]. Показано, что высокотемпературный метод для роста кристаллов оксидов из расплава (Чохральского) для оксидов РЗЭ применяется ограниченно [3, 9, 10].

Найденный новый растворитель $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$ привел к появлению серии работ по росту кристаллов из раствора-расплава $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$ [11–14]. Таким методом выращен кристалл Tb_2O_3 и исследованы его магнитные свойства – константа Вердэ [13]. Из боратного растворителя выращивали кристаллы размером несколько миллиметров $\text{R}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, $\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$ [12]. Получены монокристаллы $\text{Y}_{1.866}\text{Eu}_{0.134}\text{O}_3$, в которых коэффициент вхождения европия составил 0.67, и монокристалл $\text{Lu}_{1.56}\text{Gd}_{0.41}\text{Eu}_{0.03}\text{O}_3$ с коэффициентами вхождения гадолиния 0.43 и европия 0.3 [14].

В настоящей работе мы исследовали возможность роста кристаллов оксида иттрия, допированного европием с разной концентрацией допанта в растворе-расплаве $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$, $\text{R} = \text{Y}, \text{Eu}$. Были получены кристаллы кубического $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$, изучена их кристаллическая структура и определен коэффициент вхождения европия в матрицу Y_2O_3 в условиях эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$ выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$ с добавлением 20 мол.% смеси оксидов иттрия–европия в атмосфере аргона. Синтез проводили в два этапа из H_3BO_3 , Li_2CO_3 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 квалификации ОСЧ. Первый этап – нагрев на воздухе до 400 °С со скоростью 5 °С/ч. Второй этап нагрев в атмосфере аргона до температуры 1180 °С со скоростью 80 °С/ч. Затем раствор-расплав выдерживали при температуре 1180 °С в течение 48 ч. При данных условиях раствор-расплав был пересыщенным, т.е. на дне тигля находится осадок $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$. Для укрупнения кристаллов использовали процедуру циклирования в диапазоне температуры 1180–1145 °С. Скорость на этапе охлаждения была 1 °С/ч, на этапе нагрева 5 °С/ч. В каждом опыте было сделано по 5 циклов охлаждения–нагрева. После завершения операции циклирования печь охлаждали до комнатной температуры со скоростью 80 °С/час. Соотношение Y/Eu в опытах приведены в табл. 1.

В условиях эксперимента выросло большое число прозрачных изометричных кристаллов $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$ размером 0.3–1.0 мм, расположенных в нижней части остывшего спека. Отмывание от боратного расплава проводилось разбавленной (10 %) соляной кислотой. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа и микронзондовых исследований отбирались из массы вещества.

Соотношение $\text{Y}:\text{Eu}$ в образцах определяли методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на приборе JXA-8100. Для проведения анализа из кристаллов оксидов иттрия–европия, отмытых от растворителя в 10 % растворе соляной кислоты, была отобрана крупная фракция с размером зерен более 300 мкм. Съемку проводили на плоскополированном шлифе. В качестве стандартов для иттрия и европия использовали фосфаты иттрия и европия. Для получения среднего значения состава в каждом образце проанализировали десять кристаллов, на каждом из которых было получено по десять точек. Данные по среднему составу кристаллов в синтезах приведены в табл. 2.

Дифракционные данные для монокристаллов $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$ получены с использованием монокристалльного дифрактометра Bruker D8 Venture (MoK_α микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec I μ S 3.0, трехкружный гониометр, CPAD детектор Photon III C14). Температура монокристаллов в процессе съемки поддерживалась равной 150(1) К при помощи потокового азотного криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Стратегия съемки состояла из одного стандартного ω -скана с шириной фрейма равной 0.5°. Расчет стратегии съемки, интегрирование дифракционных данных, введение поправки на поглощение были выполнены в па-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали эксперимента

Параметр	1	2	3	4
Брутто-формула	O ₃ Y ₂	Eu _{0.06} O ₃ Y _{1.94}	Eu _{0.21} O ₃ Y _{1.79}	Eu _{0.62} O ₃ Y _{1.38}
Молярная масса, г/моль	225.82	229.60	239.06	264.64
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пространственная группа	<i>Ia</i> $\bar{3}$	<i>Ia</i> $\bar{3}$	<i>Ia</i> $\bar{3}$	<i>Ia</i> $\bar{3}$
<i>a</i> , Å	10.6049(2)	10.6177(2)	10.6391(2)	10.6878(1)
<i>V</i> , Å ³	1192.67(7)	1196.99(7)	1204.24(7)	1220.86(3)
<i>Z</i>	16	16	16	16
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	5.031	5.096	5.274	5.759
μ , мм ⁻¹	38.499	38.448	38.435	38.497
<i>F</i> (000)	1632	1655	1713	1868
Размер кристалла, мм	0.09×0.07×0.04	0.10×0.08×0.05	0.08×0.07×0.02	0.07×0.07×0.07
Область сбора данных по θ , град.	3.84–33.13	3.84–33.08	3.830–33.009	2.696–36.102
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 8$	$-6 \leq h \leq 16$, $-15 \leq k \leq 8$, $-14 \leq l \leq 10$	$-15 \leq h \leq 13$, $-9 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 13$
Отражений измеренных / независимых	2385 / 386	2129 / 385	4223 / 385	4599 / 496
<i>R</i> _{int}	0.0488	0.0291	0.0404	0.0267
Число ограничений / уточняемых параметров	0 / 18	0 / 20	0 / 20	0 / 20
Коэффициент экстинкции	0.00151(15)	0.00070(3)	0.00090(8)	0.00057(8)
GOOF по <i>F</i> ²	1.093	1.107	1.140	1.219
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0208 <i>wR</i> ₂ = 0.0463	<i>R</i> ₁ = 0.0144 <i>wR</i> ₂ = 0.0271	<i>R</i> ₁ = 0.0120 <i>wR</i> ₂ = 0.0221	<i>R</i> ₁ = 0.0121 <i>wR</i> ₂ = 0.0233
<i>R</i> (все <i>Fhkl</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0220 <i>wR</i> ₂ = 0.0466	<i>R</i> ₁ = 0.0150 <i>wR</i> ₂ = 0.0272	<i>R</i> ₁ = 0.0129 <i>wR</i> ₂ = 0.0222	<i>R</i> ₁ = 0.0111 <i>wR</i> ₂ = 0.0234
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	–0.743 / 1.074	–0.498 / 0.623	–0.462 / 0.454	–0.729 / 0.941
CCDC №	2256963	2256964	2256966	2256967

Т а б л и ц а 2

Данные по составу загрузки и кристаллов Y_{2-x}Eu_xO₃

Содержание европия в загрузке, %	0	5.00	10.00	25.00	50.00
Содержание европия в кристаллах, %	0	2.6	5.4	15.5	35.4

жете программ APEX3 v.2019.1-0 (SAINT 8.40a, SADABS-2016/2, RLATT) [15]. Полученные *hklF* массивы обрабатывались в программе Olex2 v.1.5 [16], с применением SHELXT v.2018/2 [17] и SHELXL v.2018/3 [18] соответственно для расшифровки и уточнения структурной модели. Коэффициент экстинкции уточнялся с использованием инструкции EXTI (SHELXL-2018/3) для каждой структурной модели.

Кристаллические данные, сбор данных и детали уточнения структуры перечислены в табл. 2. Для позиций Y³⁺/Eu³⁺ предполагалось полная занятость позиции, при этом сумма коэффициентов занятости каждой позиции ограничена единицей. Координаты и тепловые колебания атомов Y³⁺/Eu³⁺, занимающих одну позицию, приняты одинаковыми (инструкции EYXZ и EADP в SHELXL).

Полный набор структурных данных депонирован в Кембриджский центр кристаллографических данных (CCDC) под номерами 2256963–2256967 и может быть скачан по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/structures, а также доступен у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из каждого синтеза отобраны по 10 кристаллов, состав которых определен методом микрозонда. Анализ состава кристаллов твердых растворов $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, полученных в расплаве $Li_6RB_3O_9$, $R = Y, Eu$, показал, что содержание европия в кристаллах одного синтеза близко. В то же время содержание в кристаллах заметно отличается от стехиометрии загрузки (табл. 2). Такие значения концентраций европия в кристаллах в сравнении с загрузкой показывают, что коэффициент вхождения европия из раствора-расплава $Li_6RB_3O_9$, $R = Y, Eu$ заметно меньше единицы, что приводит к обогащению кристалла иттрием по сравнению со стехиометрией загрузки.

Для серии выращенных кристаллов твердых растворов оксидов иттрия (III) и европия (III) проведен рентгеноструктурный анализ с кристаллографическим уточнением заселенности в позициях катионов. По данным структурного анализа все изученные кристаллы формируются в пространственной группе $Ia\bar{3}$ и имеют структуру биксбиита. В структуре кристаллографически независимые ионы РЗЭ занимают две позиции: centrosymmetricheskuyu C_{3i} (–3.) и necentrosymmetricheskuyu C_2 (2..). На рис. 1 показаны координационные окружения катионов Y/Eu, в обоих случаях координационное число равно 6. Координационное окружение для позиции C_{3i} можно описать как тригональную антипризму, сдвинутую вдоль оси 3, а для позиции C_2 – как сильно искаженный октаэдр. Дистанции и заселенности для каждой позиции приведены в табл. 3.

Анализ уточненных заселенностей позиций (C_{3i}) и (C_2) показывает, что в условиях роста кристаллов из раствора-расплава атомы европия входят равновероятно в обе позиции. Такое равномерное распределение согласуется с данными, обобщенными в обзоре [20] и основанными на спектроскопическом исследовании $f-f$ переходов в ионах примесных РЗЭ.

Следует отметить, что средние расстояния $R1-O1$ и $R2-O1$ во всех исследованных кристаллах практически равны, что еще раз подтверждает равномерность распределения европия в кристаллах кубического оксида иттрия.

На рис. 2 приведена зависимость объема элементарной ячейки кристаллов $Y_{2-x}Eu_xO_3$ от содержания европия. Видно, что при увеличении этого содержания объем монотонно растет, что хорошо согласуется с большим атомным радиусом Eu (0.947 Å, КЧ = 6 [21]) по сравнению с Y (0.900 Å, КЧ = 6 [21]). Полученная зависимость косвенно подтверждает, что европий находится в степени окисления +3, так как в случае Eu^{+2} , имеющего больший радиус, кривая зависимости была бы более крутой.

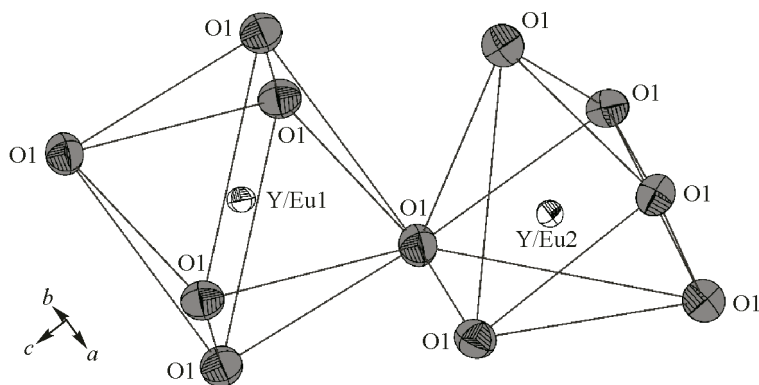


Рис. 1. Координационное окружение Y/Eu1 (C_{3i}) и Y/Eu2 (C_2) в $Y_{1.04}Eu_{0.96}O_3$ в тепловых эллипсоидах 99 % вероятности

Содержание европия в кристаллах, заселенность европия и расстояния $R—O$ для разных позиций $Y_{2-x}Eu_xO_3$

Монокристалл (номера по табл. 1, по публикации)	x Eu	s.o.f. Eu (C_{3i})	s.o.f. Eu (C_2)	$R—O$, Å (C_{3i})	$R—O$, Å (C_2)
1	—	—	—	$6 \cdot 2.282(2)$	$2 \cdot 2.249(2)$ $2 \cdot 2.270(2)$ $2 \cdot 2.330(2)$
2	0.06	0.029(8)	0.031(7)	$6 \cdot 2.285(1)$	$2 \cdot 2.249(1)$ $2 \cdot 2.273(1)$ $2 \cdot 2.337(1)$
3	0.21	0.098(7)	0.107(7)	$6 \cdot 2.290(1)$	$2 \cdot 2.251(1)$ $2 \cdot 2.281(1)$ $2 \cdot 2.340(1)$
4	0.62	0.297(9)	0.312(9)	$6 \cdot 2.299(1)$	$2 \cdot 2.263(1)$ $2 \cdot 2.290(1)$ $2 \cdot 2.351(1)$
[19]	—	—	—	$6 \cdot 2.304$	$2 \cdot 2.287$ $2 \cdot 2.342$ $2 \cdot 2.425$

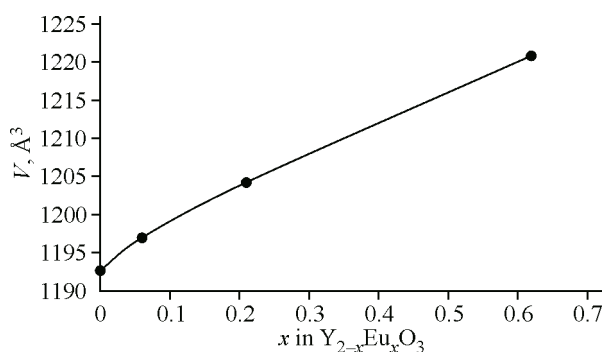


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки кристаллов $Y_{2-x}Eu_xO_3$ от состава

Таким образом, из раствора-расплава смеси $Li_6RB_3O_9$ и R_2O_3 ($R = Y, Eu$) выращены смешанные кристаллы кубического $(Y, Eu)_2O_3$ с разным содержанием европия и изучена их кристаллическая структура. Структурные данные показывают, что распределение Y/Eu по независимым позициям в кристалле равномерное, нет предпочтительного заполнения позиций европием. Среднее расстояние $R—O$ в изученных кристаллах также близко для атомов редкоземельного металла, находящихся в разных кристаллографических позициях, и монотонно растет с увеличением содержания европия в кристалле. Коэффициент вхождения европия из раствора-расплава заметно меньше единицы, что приводит к обогащению по сравнению с раствором-расплавом кристалла иттрием.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02079). Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Kränkel, A. Uvarova, C. Guguschev, S. Kalusniak, L. Hülshoff, H. Tanaka, D. Klimm. Rare-earth doped mixed sesquioxides for ultrafast lasers [Invited]. *Opt. Mater. Express*, **2022**, 12(3), 1074. <https://doi.org/10.1364/ome.450203>
2. C. Kränkel. Rare-earth-doped sesquioxides for diode-pumped high-power lasers in the 1-, 2-, and 3- μm spectral range. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2015**, 21(1), 250–262. <https://doi.org/10.1109/jstqe.2014.2346618>
3. C. Kränkel, A. Uvarova, É. Haurat, L. Hülshoff, M. Brützmam, C. Guguschev, S. Kalusniak, D. Klimm. Czochralski growth of mixed cubic sesquioxide crystals in the ternary system $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—Sc}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2021**, 77(4), 550–558. <https://doi.org/10.1107/s2052520621005321>
4. K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A review. *Materials*, **2010**, 3(4), 2536–2566. <https://doi.org/10.3390/ma3042536>
5. Y. Wang, J. Ding, Y. Wang, X. Zhou, Y. Cao, B. Ma, J. Li, X. Wang, T. Seto, Z. Zhao. Structural design of new $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -doped or co-doped phosphors with excellent thermal stabilities for WLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(7), 1792–1820. <https://doi.org/10.1039/c8tc06013d>
6. X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(5), 4488–4527. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00691>
7. J. Zheng, C. Liu, H. Yu, L. Chen, M. Yang, H. Zhao, B. Lu, F. Yang, H. Feng. Single crystal preparation and luminescent properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ scintillator by vertical Bridgman method. *Cryst. Res. Technol.*, **2022**, 57(2), 2100120. <https://doi.org/10.1002/crat.202100120>
8. R.C. Pastor, A.C. Pastor. Crystal growth above 2200 °C by the Verneuil method. *Mater. Res. Bull.*, **1966**, 1(4), 275–282. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(66\)90013-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(66)90013-4)
9. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber. New oxide crystals for solid state lasers. *Cryst. Res. Technol.*, **1999**, 34(2), 255–260. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4079\(199902\)34:2<255::aid-crat255>3.0.co;2-u](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4079(199902)34:2<255::aid-crat255>3.0.co;2-u)
10. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber. Czochralski growth and laser parameters of RE^{3+} -doped Y_2O_3 and Sc_2O_3 . *Ceram. Int.*, **2000**, 26(6), 589–592. [https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(99\)00101-7](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(99)00101-7)
11. P. Veber, M. Velazquez, J.-P. Chaminade, O. Viraphong. Procédé de Préparation de Sesquioxydes Cubiques Monocristallins et Leurs Applications. Patent 0957772, **2011**.
12. P. Veber, M. Velázquez, V. Jubera, S. Péchev, O. Viraphong. Flux growth of Yb^{3+} -doped RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y, Lu}$) single crystals at half their melting point temperature. *CrystEngComm*, **2011**, 13(16), 5220. <https://doi.org/10.1039/c1ce00015b>
13. P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourt. Flux growth at 1230 °C of cubic Tb_2O_3 single crystals and characterization of their optical and magnetic properties. *CrystEngComm*, **2015**, 17(3), 492–497. <https://doi.org/10.1039/c4ce02006e>
14. P. Veber, M. Velazquez, P.-A. Douissard, T. Martin, O. Plantevin, R. Belhoucif. Flux growth and physical properties characterizations of $\text{Y}_{1.866}\text{Eu}_{0.134}\text{O}_3$ and $\text{Lu}_{1.56}\text{Gd}_{0.41}\text{Eu}_{0.03}\text{O}_3$ single crystals. *Opt. Mater. Express*, **2016**, 6(1), 207. <https://doi.org/10.1364/ome.6.000207>
15. APEX3 (v.2019.1-0). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2019**.
16. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
17. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
18. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
19. A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato. Structural change of C-rare earth sesquioxides Yb_2O_3 and Er_2O_3 as a function of temperature. *J. Jpn. Ceram. Assoc.*, **1985**, 93(1082), 649–654. https://doi.org/10.2109/jcersj.1950.93.1082_649
20. C.R. Stanek, K.J. McClellan, B.P. Uberuaga, K.E. Sickafus, M.R. Levy, R.W. Grimes. Determining the site preference of trivalent dopants in bixbyite sesquioxides by atomic-scale simulations. *Phys. Rev. B*, **2007**, 75(13), 134101. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.134101>
21. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>