

# Структурные изменения при фазовых переходах в оксифториде $K_3WO_3F_3$

© М.С. Молокеев<sup>1</sup>, С.В. Мисюль<sup>2</sup>, В.Д. Фокина<sup>1</sup>, А.Г. Кочарова<sup>1</sup>, К.С. Александров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: msmolokeev@mail.ru, misjul@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 11 августа 2010 г.)

По данным рентгеновского эксперимента от порошкового образца определены структуры трех фаз кристалла  $K_3WO_3F_3$ . Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе DDM. Обсуждение полученных результатов ведется с привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка, учитывающего критические и некритические смещения атомов и позволяющего интерпретировать полученные экспериментальные данные. Установлена следующая последовательность структурных изменений:  $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\eta_1, 0, 0)]{11-10(\Gamma_4^-)} I4mm \xrightarrow[(\eta_1, \eta_2, 0)]{11-10(\Gamma_4^-)} Cm$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062) и в рамках Междисциплинарного проекта № 34 СО РАН.

## 1. Введение

Основными структурными элементами в соединениях с общей формулой  $A_2BMO_xF_{6-x}$  ( $A, B$ : K, Rb, Cs;  $M$ : Ti, Mo, W;  $x = 1, 2, 3$ ) являются нецентросимметричные оксифторидные анионы  $MO_xF_{6-x}$ , которые при определенных условиях позволяют создавать полярные структуры с сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако большинство фторкислородных соединений кристаллизуется в неполярной фазе кубической эльпасолитоподобной структуры с гранецентрированной решеткой (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) [1,2], что, скорее всего, указывает на фторкислородный беспорядок в анионах  $MO_xF_{6-x}$ . В случае эквивалентности катионов  $A$  и  $B$  реализуется структура криолита ( $Na_3AlF_6$ ). С понижением температуры большинство оксифторидов испытывает фазовые переходы сегнетоэластической и сегнетоэлектрической природы, связанные с процессами упорядочения и малыми смещениями атомов [1,2]. Недавно появился ряд работ, в которых более детально были исследованы искаженные при комнатной температуре фазы соединений  $Na_3MoO_3F_3$  [3] и  $Tl_3MoO_3F_3$  [4]. Оказалось, что размер одновалентного катиона существенно влияет на симметрию низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы: для натриевого криолита пространственная группа  $P1$ , а для таллиевого —  $Pc$ .

В работах [2,5] проведено исследование ряда соединений с общей формулой  $A_2BMO_3F_3$  ( $A, B$ : K, Rb, Cs;  $M$ : W, Mo), в том числе  $K_3WO_3F_3$ , и сделан вывод, что в них наблюдаются два фазовых перехода  $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2$ : при первом высокотемпературном фазовом переходе кубическая симметрия соединений изменяется на гексагональную нецентросимметричную с параметрами ячейки  $a_{hex} = a_{cub}/\sqrt{2}$ ,  $c_{hex} = \sqrt{3}a_{cub}$ .

При дальнейшем понижении температуры происходит еще один фазовый переход, после которого точечная группа симметрии становится тригональной либо даже триклинной.

Фазовые переходы одного из представителей приведенного ряда в криолите  $K_3WO_3F_3$  ранее исследовались калориметрическими методами [2,6,7]. Установлено наличие двух структурных превращений при температурах  $T_1 = 452$  К и  $T_2 = 414$  К со следующими изменениями энтропии:  $\Delta S_1 = R \ln(1.68)$  и  $\Delta S_2 = R \ln(1.42)$  [2,6]. Как показано в [2], в области выше температуры  $T_1 = 452$  К кристалл  $K_3WO_3F_3$  имеет кубическую симметрию (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ). Позже авторами работы [8] были получены параметры тетрагональной кристаллической ячейки соединения  $K_3WO_3F_3$  при комнатной температуре:  $a = 30.70 \pm 0.02$  Å,  $c = 43.70 \pm 0.03$  Å.

Наши сравнительно недавние комплексные исследования этого соединения [6,7,9] показали, что симметрия искаженной фазы при комнатной температуре моноклинная (пространственная группа  $Cm$ ) с параметрами базисноцентрированной моноклинной ячейки  $a = 8.7350(3)$  Å,  $b = 8.6808(5)$  Å,  $c = 6.1581(3)$  Å,  $\beta = 135.124(3)^\circ$ , а промежуточная фаза в области температур  $T_1 - T_2$  не может иметь гексагональную ячейку.

Столь существенные расхождения в экспериментальных данных ряда авторов требуют проведения дополнительных более тщательных структурных исследований оксифторида  $K_3WO_3F_3$ . Кроме того, все предыдущие результаты, включая найденные изменения энтропии, не дают определенного ответа на вопрос — с какими атомами или группами атомов, их смещениями или упорядочением связаны фазовые переходы.

Type of reflection of cubic phase	$(h, 0, 0)$	$(h, h, 0)$	$(h, h, h)$
Cubic phase $G_0$			
Intermediate phase $G_1$			
Low-temperature phase $G_2$			

Рис. 1. Расщепление основных рефлексов кубической фазы  $K_3WO_3F_3$  при фазовых переходах.

Для выяснения механизма происходящих в кристалле  $K_3WO_3F_3$  превращений нами проведены температурные порошковые рентгенодифракционные исследования его структурных характеристик и их изменений в ходе фазовых переходов.

## 2. Экспериментальные результаты

Для синтеза соединения  $K_3WO_3F_3$  использовались вольфрамат калия, фтористый калий и плавиковая кислота. Концентрированный водный раствор вольфрамата калия медленно при постоянном размешивании добавляли к раствору фтористого калия в плавиковой кислоте. В ходе этого процесса наблюдалась активная химическая реакция с разогреванием раствора:  $K_2WO_4 + 2KF + HF \rightarrow K_3WO_3F_3 + KOH$ . Выпавший в результате этой реакции белый осадок представлял собой порошок кристалла  $K_3WO_3F_3$ , который в дальнейшем использовался в рентгеновских исследованиях.

Рентгенограммы от поликристаллического образца  $K_3WO_3F_3$  получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE ( $CuK\alpha$ -излучение,  $\theta-2\theta$ -сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу  $2\theta$  равен  $0.016^\circ$ , экспозиция 0.3 с в каждой точке. Эксперименты проведены в температур-

ном интервале от 303 до 473 К с шагом 10 К, что позволило установить закономерности в изменении структурных характеристик кристалла при фазовых переходах. Для более надежного уточнения структур исходной и искаженных фаз в трех температурных точках (298, 433 и 513 К), расположенных достаточно далеко от температур фазовых переходов, была увеличена экспозиция до 0.9 с на каждом экспериментальном шаге. Положение температур выделенных экспериментов исключало влияние переходных явлений.

Наблюдаемые расщепления рентгеновских рефлексов исходной кубической фазы на порошковых рентгенограммах при понижении температуры (рис. 1) показали, что уже после первого фазового перехода при  $T_1 = 452$  К фаза  $G_1$  не может иметь тригональную симметрию, как предполагали авторы работы [2], а реализуется, скорее всего, тетрагональная сингония (рис. 1, 2). Анализ изменений профилей основных рефлексов при переходе ( $T_2 = 414$  К) в фазе  $G_2$  (рис. 1, 2) указывал на дополнительное расщепление рефлексов типа  $(h, 0, 0)$  и  $(h, h, h)$ . Здесь и далее индексы всех рефлексов даются по отношению к параметрам ячейки кубической фазы  $G_0$ . Используя метод гомологии [10], можно интерпретировать расщепления рефлексов на рентгенограммах следующей наиболее вероятной последовательностью симметрий фаз: кубическая  $\rightarrow$  тетрагональная  $\rightarrow$  моноклинная с осью второго порядка вдоль бывшей оси четвертого порядка или триклинная. Кроме того, учтем, что обе искаженные фазы нецентросимметричны [2].

Дальнейшее рассмотрение экспериментальных данных проведем, опираясь на работы по теоретико-групповому анализу структурных фазовых переходов в кристаллах с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  [11] и комплекс программ ISOTROPY [12] и ISODISPLACE [13]. Согласно работам [10–12], изменения симметрии, на которые указывают расщепления рефлексов, их погасания и данные о сегнетоэлектрическом характере переходов [2], т.е. отсутствии центра инверсии, можно объяснить появлением при переходе из кубической фазы феноме-

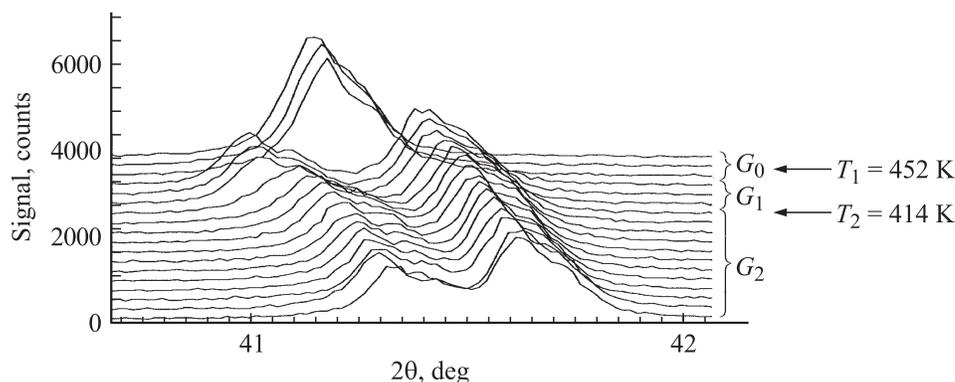


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм соединения  $K_3WO_3F_3$  с рефлексом  $(4,0,0)$ , полученных при температурах от 303 до 473 К с шагом 10 К.

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры

Параметр	$T = 298 \text{ K}$	$T = 433 \text{ K}$	$T = 513 \text{ K}$
Пространственная группа	$Cm$	$I4mm$	$Fm\bar{3}m$
$a_i, \text{ \AA}$	$a_0, 8.7350(3)$	$1/2(a_0 - b_0), 6.1676(1)$	$a_0, 8.7958(1)$
$b_i, \text{ \AA}$	$b_0, 8.6901(4)$	$1/2(a_0 + b_0), 6.1676(1)$	$b_0, 8.7958(1)$
$c_i, \text{ \AA}$	$(c_0 - a_0)/2, 6.1569(3)$	$c_0, 8.7997(2)$	$c_0, 8.7958(1)$
$\beta, ^\circ$	$135.168(3)$	$90$	$90$
$V, \text{ \AA}^3$	$329.52(3)$	$334.74(1)$	$680.48(2)$
$Z$	$2$	$2$	$4$
$2\theta$ -интервал углов, $^\circ$	$5-100$	$5-100$	$5-100$
Число рефлексов	$360$	$81$	$37$
Число параметров уточнения	$19$	$16$	$7$
$R_B, \%$	$3.93$	$3.96$	$1.83$
$R_{DDM}, \%$	$15.27$	$14.99$	$12.20$
Параметр порядка $\eta$	$(\eta_1, \eta_2, 0)$	$(\eta_1, 0, 0)$	$(0, 0, 0)$
Экспериментальные энтропии	$R \ln 1.42$	$R \ln 1.68$	—
Расчетные энтропии	$R \ln 2$	$R \ln 2$	—

Примечание.  $R_B$  — брэгговский интегральный фактор недоверности,  $R_{DDM}$  — профильный фактор недоверности, определяемый программой DDM.

нологического параметра порядка, который преобразуется по неприводимому представлению  $\Gamma_4^-(11-10)$  группы  $Fm\bar{3}m$  с волновым вектором центра зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ,  $k_{11} = 0$ ). Такие параметры порядка, которые задают симметрию искаженной фазы, назовем согласно [14] критическими. Структурные искажения, смещения атомов и их упорядочения, связанные с критическим параметром порядка, также называются критическими. Все обозначения, касающиеся неприводимых представлений и точек зоны Бриллюэна, приводятся в соответствии с [15].

В табл. 1 приведены соотношения между компонентами феноменологического параметра порядка, сведения о симметрии фаз  $K_3WO_3F_3$  и соотношения между основными трансляциями ячеек исходной кубической и искаженных фаз.

Модели структур искаженных фаз определялись как при помощи традиционного метода функции Паттерсона, так и при помощи метода, использующего симметричный анализ исходной структуры [16]. Симметричный анализ структуры кубической фазы включает анализ механического и перестановочного представлений и позволяет предположить возможные смещения и упорядочения ионов в искаженных фазах, если известны критические параметры порядка и критические неприводимые представления. Величины критических смещений и вероятность занятия атомом того или иного положения в ячейке определяются при уточнении кристаллической структуры. Такая возможность реализована в программе TOPAS 4 фирмы BRUKER-AXS [16].

Процесс уточнения профильных и структурных параметров проводился по новой, не имеющей пока широкого распространения методике, реализованной в программе DDM [17].

Температурное поведение параметров приведенной кубической ячейки, установленное в ходе подгонки про-

филей с использованием программы DDM, представлено на рис. 3,  $a, b$ . Как уже отмечалось, координаты атомов, заселенности их позиций и тепловые параметры уточнялись по экспериментам, проведенным при температурах 298, 433 и 513 К. Для описания формы пиков была выбрана функция Пирсона VII. Результаты уточнения структур всех фаз  $K_3WO_3F_3$  представлены в табл. 1, 2, а основные длины связей — в табл. 3. Структура  $K_3WO_3F_3$  в фазе  $G_2$  была уже ранее нами опубликована [9], однако,

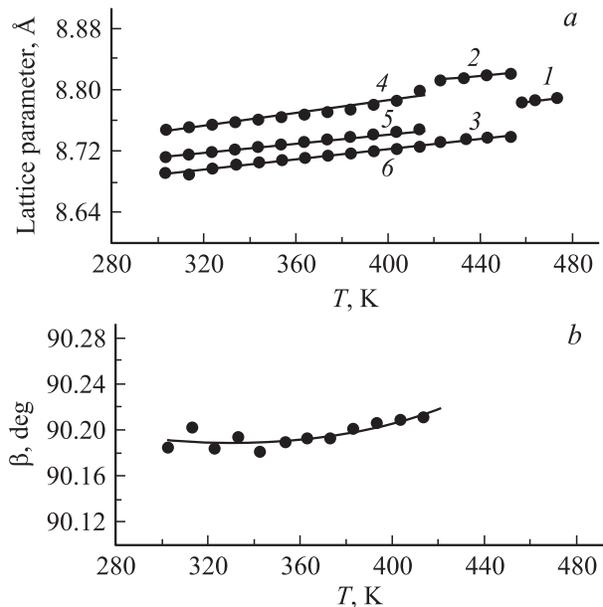


Рис. 3. Температурное поведение параметров ячейки (а) кубической  $G_0$ -фазы  $a_0$  (1), тетрагональной  $G_1$ -фазы  $c_1$  (2) и  $a_1\sqrt{2}$  (3), моноклинной  $G_2$ -фазы  $a_2$  (4),  $c_2\sqrt{2}$  (5) и  $b_2$  (6), а также угла моноклинности в фазе  $G_2$  ( $\beta - 45^\circ$ ) (b) соединения  $K_3WO_3F_3$ .

**Таблица 2.** Координаты атомов, изотропные тепловые параметры  $B_{ISO}$  и заселенности позиций  $p$  структуры  $K_3WO_3F_3$ 

Атом	$p$	$X$	$Y$	$Z$	$B_{ISO}, \text{Å}^2$
$T = 513 \text{ K}, Fm\bar{3}m$					
W	1.0	0	0	0	3.90(4)
K1	1.0	1/2	1/2	1/2	6.9(1)
K2	1.0	1/4	1/4	1/4	5.8(1)
F	0.5	0.219(2)	0	0	4.3(3)
O	0.03125	0.192(3)	0.092(2)	0	4.4(7)
$T = 433 \text{ K}, I4mm$					
W	1.0	1/2	1/2	1/2	3.82(4)
K1	1.0	0	0	0.497(8)	9.5(3)
K2	1.0	1/2	0	0.262(2)	5.2(2)
F1	0.5	0.277(3)	0.277(3)	0.526(4)	4.1(6)
F2	1	0	0	0.217(2)	1.0(4)
O1	0.25	0.228(5)	0.606(5)	0.560(4)	4.1(6)
O2	0.25	0.110(6)	0.110(6)	0.822(5)	3(1)
$T = 293 \text{ K}, Cm$					
W	1.0	0	0	0	4.5(1)
K1	1.0	-0.06(1)	0	-0.078(8)	7.1(9)
K2	1.0	0.006(3)	0.719(2)	0.470(5)	1.9(4)
F1	1.0	0.275(7)	0	0.07(1)	2.0(1)
F2	1.0	0.73(1)	1/2	0.46(1)	2.0(1)
F3	0.5	0.04(1)	0.204(7)	0.14(1)	2.0(1)
O1	1.0	0.80(1)	0	0.60(1)	2.0(1)
O2	1.0	0.81(1)	0	0.00(1)	2.0(1)

**Таблица 3.** Характерные длины связей в структуре  $K_3WO_3F_3$ 

513 K		433 K		298 K	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
W–F	1.92(2)	W–F1	1.96(1)	W–F1	2.11(7)
		W–F2	1.91(2)	W–F2	2.00(4)
W–O	1.87(3)	W–O1	1.88(3)	W–F3	1.89(6)
		W–O2	1.84(4)	W–O1	1.74(4)
		W–O2	1.84(4)	W–O2	1.7(1)
K1–F	2.47(2)	K1–F1	2.43(1)	K1–F1	2.66(3)
		K1–F2	2.45(7)	K1–F2	2.3(1)
K1–O	2.83(3)	K1–O1	2.86(3)	K1–F3	2.02(7)
		K1–O2	3.02(8)	K1–O1	2.94(5)
		K1–O2	3.02(8)	K1–O2	2.9(1)
K2–F	3.12(1)	K2–F1	3.19(3)	K2–F1	2.59(3)
		K2–F2	3.11(3)	K2–F2	3.03(8)
K2–O	2.65(1)	K2–F3	3.11(3)	K2–F3	2.4(1)
		K2–O1	2.36(4)	K2–O1	2.81(7)
		K2–O2	2.55(3)	K2–O2	3.01(3)

несмотря на небольшую величину  $R$ -фактора недовольности, равного 2.47%, длины связей  $d(W-O)$  были слишком короткими и лежали в интервале 1.48–1.63 Å, что вызывало сомнения в правильности выбора модели. В настоящей работе предложена модель структуры фазы  $G_2$ , отличающаяся от модели из работы [9] в основном расположением атомов O. Уточнение этой

модели привело к более реалистичным значениям длин связей  $d(W-O)$  в интервале 1.70–1.74 Å.

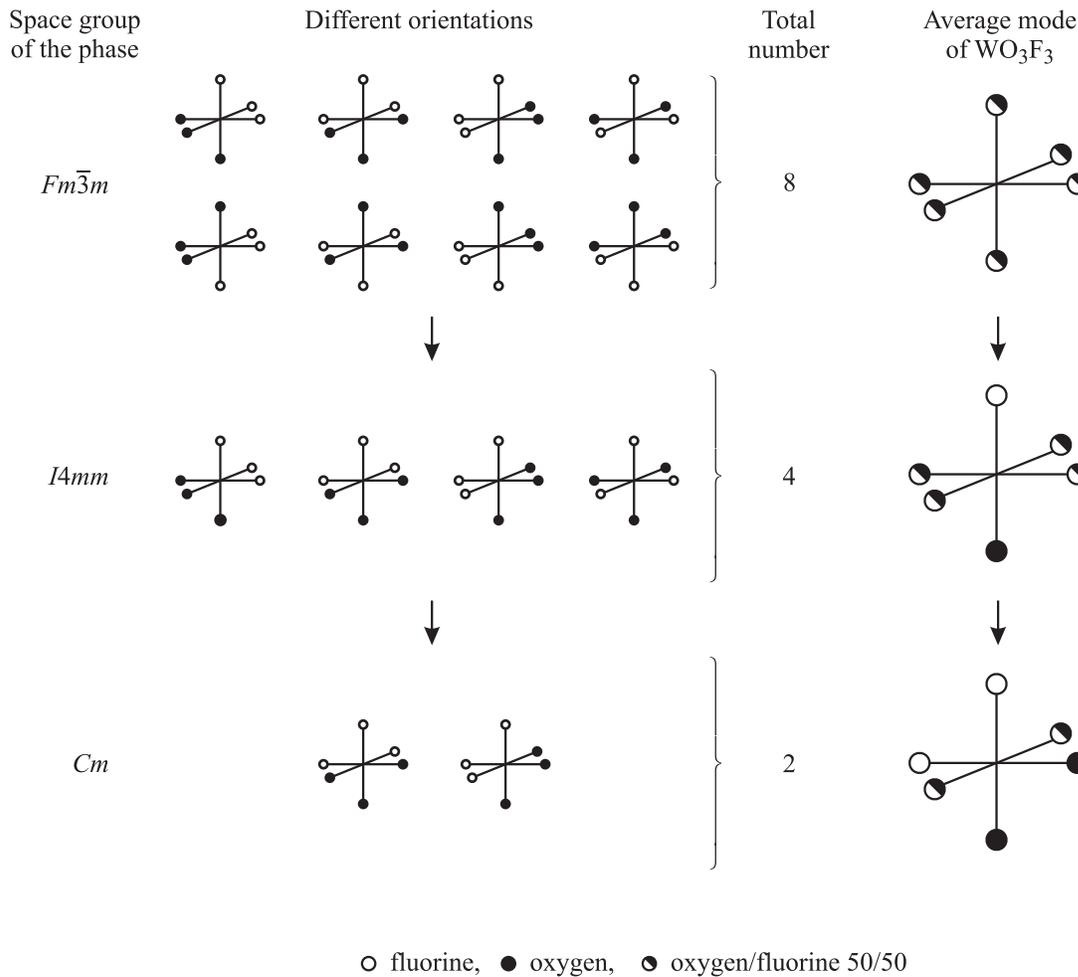
В высокотемпературной фазе  $G_0$  при 513 K кристалл  $K_3WO_3F_3$  имеет структуру кубического криолита. В примитивной ячейке находится один атом W, два независимых атома K; атом F занимает позицию  $24e$  с кратностью заселенности позиции 0.5. В начальной модели атом O также занимал позицию  $24e$  с той же кратностью заселенности позиции 0.5 и уточнялся с анизотропным тепловым параметром. В таком приближении фактор недовольности составил  $R_B = 3.5\%$ . При помещении атома O в позицию  $96j$  с кратностью заселенности позиции  $3/96$  и дальнейшем уточнении его положения в изотропном приближении фактор недовольности резко понизился до  $R_B = 1.83\%$ . На подобное разупорядочение указывает также расположение атомов O и F в структуре моноклинной фазы  $G_2$ . Так как полиэдр  $WO_3F_3$  в моноклинной фазе искажен и не все углы O–W–O близки к  $90^\circ$  (табл. 3), что также подтверждается данными работы [9], добавив отсутствующие в  $G_2$  элементы симметрии кубической фазы, получаем разупорядочение атомов O и F, подобное описанному выше.

В тетрагональной фазе  $G_1$  при 433 K в примитивной ячейке  $K_3WO_3F_3$  находится один атом W, два независимых атома K, два независимых атома F и два независимых атома O. Уточнение этой модели было стабильно. В низкотемпературной моноклинной фазе при 293 K выбор и поиск модели структуры проводились аналогично поиску структуры фазы при 433 K. Уточнение структуры было также стабильно и дало низкий фактор недовольности.

### 3. Обсуждение результатов

Для понимания механизма фазовых переходов и выделения ведущих (критических) атомов смоделируем упорядочение октаэдра  $WO_3F_3$  с симметрией  $3mm$  ( $C_{3v}$ ) [18,19]. Так как расстояния  $d(W-O)$  и  $d(W-F)$  различаются, октаэдр  $WO_3F_3$  можно представить в виде вектора, который направлен от центра треугольника, построенного на атомах F, к центру треугольника, построенного на атомах O. В кубической ячейке октаэдр  $WO_3F_3$  ориентирован так, что данный вектор имеет координаты  $(x, x, x)$ , где  $x$  — произвольная константа. Заменяя октаэдр вектором, легко получить число различных ориентаций  $WO_3F_3$  в кубической фазе. Так как позиция  $(x, x, x)$  в кубической фазе имеет кратность 32, то число ориентаций  $WO_3F_3$  в конкретном узле равно  $N_0 = 32/Z = 32/4 = 8$ , где  $Z = 4$  — число формульных единиц в кубической гранцентрированной ячейке. Итак, в кубической фазе существует восемь различных ориентаций октаэдра  $WO_3F_3$ .

Используя теоретико-групповой анализ перестановочного представления, можно определить, какие из этих восьми позиций исчезают, а какие остаются. Следовательно, можно установить, какие ориентации октаэдра остаются после фазового перехода, если известен

Рис. 4. Модель упорядочения  $\text{WO}_3\text{F}_3$ .

критический параметр порядка, преобразующийся по какому-то критическому неприводимому представлению исходной группы. Для этих целей наиболее удобно пользоваться программой ISODISPLACE [13], так как она не только работает со всеми пространственными группами и представлениями, но также визуализирует полученный результат. Узнав число оставшихся ориентаций  $N_1$ , можно легко подсчитать изменение энтропии при фазовом переходе, связанное с упорядочением группы атомов  $\Delta S = R \cdot \ln(N_0/N_1)$ .

Как уже отмечалось выше, изменение симметрии при фазовых переходах в  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  вызвано критическим трехкомпонентным параметром порядка, преобразующимся по представлению  $\Gamma_4^-(11-10)$ .

При фазовом переходе  $Fm\bar{3}m \rightarrow I4mm$  при  $T_1 = 452$  К только один из трех компонентов параметра порядка имеет ненулевое значение:  $(\eta_1, 0, 0)$  (табл. 1). Анализ структуры тетрагональной фазы  $G_1$  показал, что несколько атомов О и F упорядочиваются при фазовом переходе. Кроме того, процесс упорядочения сопровождается смещением атомов К по отношению к их позициям в кубической ячейке:  $\Delta r(\text{K1}) = (0, 0, -0.02)$  Å,  $\Delta r(\text{K2}) = (0, 0, 0.11)$  Å (здесь и далее компоненты всех

смещений атомов даны по отношению к псевдокубической ячейке). Именно эти перечисленные упорядочения и смещения атомов являются критическими и преобразуются по представлению  $\Gamma_4^-(11-10)$  с параметром порядка  $(\eta_1, 0, 0)$ . Отсюда легко установить число оставшихся ориентаций октаэдра  $\text{WO}_3\text{F}_3$  после этого фазового перехода. Число октаэдров уменьшается с  $N_0 = 8$  до  $N_1 = 4$ . Такая модель упорядочения  $\text{WO}_3\text{F}_3$  представлена на рис. 4. Таким образом, энтропия перехода равна  $\Delta S_1 = R \ln(N_0/N_1) = R \ln 2$ .

При следующем фазовом переходе  $I4mm \rightarrow Cm$  при  $T_2 = 414$  К критический параметр порядка имеет вид  $(\eta_1, \eta_2, 0)$ . Процесс упорядочения атомов О и F продолжается и сопровождается смещениями атомов К:  $\Delta r(\text{K1}) = (-0.18, 0, -0.34)$  Å,  $\Delta r(\text{K2}) = (0.32, -0.27, -0.13)$  Å. Число ориентаций октаэдра уменьшается с  $N_0 = 8$  до  $N_2 = 2$ . Итак, энтропия второго фазового перехода равна  $\Delta S_2 = R \ln(N_1/N_2) = R \ln 2$ , а суммарное изменение энтропии всех переходов —  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = R \ln(N_0/N_2) = R \ln 4$  (рис. 4, табл. 1).

Вычисленные таким образом изменения энтропии хорошо согласуются с измеренными при помощи дифференциального сканирующего микрокалориметра

ДСМ-2М (табл. 1). Небольшое превышение вычисленных энтропий фазовых переходов над экспериментально полученными (табл. 1) связано с тем, что метод дифференциального сканирования, как правило, дает заниженные значения.

#### 4. Заключение

Итак, методом рентгеновской порошковой дифракции с привлечением методик симметричного анализа полного конденсата параметров порядка были определены структурные изменения в сегнетоэлектрическом кристалле  $K_3WO_3F_3$ , которые схематически можно представить в виде  $Fm\bar{3}m \xrightarrow[(\eta_1, 0, 0)]{11-10(\Gamma_4^-)} I4mm \xrightarrow[(\eta_1, \eta_2, 0)]{11-10(\Gamma_4^-)} Cm$ .

#### Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Sci. Eng. R* **24**, 3, 81 (1998).
- [2] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmuller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [3] F.J. Brink, L. Noren, D.J. Goossens, R.L. Withers, Y. Liu, C.-N. Xu. *J. Solid State Chem.* **174**, 450 (2003).
- [4] F.J. Brink, L. Noren, R.L. Withers. *J. Solid State Chem.* **174**, 44 (2003).
- [5] G. von Pausewang, W.Z.Z. Rudorff. *Anorg. Allgem. Chem.* **364**, 1–2, 69 (1969).
- [6] V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. *Ferroelectrics* **347**, 60 (2007).
- [7] И.Н. Флеров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 3, 497 (2008).
- [8] G. Peraudeau, J.P. Ravez, P. Hagenmuller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [9] V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, V.G. Kesler, M.S. Molokeev, K.S. Aleksandrov. *Chem. Phys. Lett.* **493**, 83 (2010).
- [10] В.И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Геология и охрана недр, М. (1957). 867 с.
- [11] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, E.E. Baturinets. *Ferroelectrics* **354**, 60 (2007).
- [12] H.T. Stokes, D.M. Hatch, B.J. Campbell. *ISOTROPY* (2007). [stokes.byu.edu/isotropy.html](http://stokes.byu.edu/isotropy.html).
- [13] B.J. Campbell, H.T. Stokes, D.E. Tanner, D.M. Hatch. *J. Appl. Cryst.* **39**, 607 (2006).
- [14] В.П. Сахненко, В.М. Таланов, Г.М. Чечин. *ФММ* **62**, 5, 847 (1986).
- [15] О.В. Ковалёв. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [16] R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P. Cline. *J. Res. National Institute Standards Technol.* **109**, 1 (2004).
- [17] L.A. Solovyov. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [18] Е.И. Войт, А.В. Войт, А.А. Машковский, Н.М. Лапташ, В.Я. Кавун. *ЖСХ* **47**, 661 (2006).
- [19] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. *ФТТ* **48**, 1356 (2006).