

## Термодинамические свойства эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, М.Л. Афанасьев, Т.В. Ушакова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: flerov@ksc.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 апреля 2001 г.)

Выполнены измерения теплоемкости эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  в температурном интервале от 80 до 350 К. Обнаружена последовательность из трех фазовых переходов при  $T_1 = 288.5$ ,  $T_2 = 250$  и  $T_3 = 244.5$  К и определены их термодинамические характеристики. Исследовано влияние гидростатического давления на температуры фазовых переходов. Полученные результаты обсуждаются в рамках модели ориентационного упорядочения ионных групп  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{GaF}_6^-$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16034) и INTAS (грант № 97-10177).

Кристаллы семейства эльпасолита и криолита с общей формулой  $A_2^+B^+M^{3+}F_6$  (в структуре криолита  $A^+ \equiv B^+$ ) в высокотемпературной фазе являются кубическими и принадлежат к обширному классу упорядоченных перовскитов с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ). Многие кристаллы этого семейства с атомарными катионами  $A^+$ ,  $B^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  ( $R_{A^+} > R_{B^+}$ ) при понижении температуры претерпевают структурные фазовые переходы, обусловленные неустойчивостью решетки по отношению к ротационным искажениям каркаса связанных вершинами октаэдров  $B^+F_6$  и  $M^{3+}F_6$  [1–3]. Фазовые переходы происходят в результате конденсации мягких мод, связанных с либрационными колебаниями октаэдрических ионных групп.

Наличие в структуре аммонийного иона  $\text{NH}_4^+$  оказывает значительное влияние на механизм фазовых переходов. В кристаллической ячейке эльпасолита и криолита этот ион может занимать два неэквивалентных положения с координационными числами  $CN_6$  ( $4b$ ) (внутри галоидного октаэдра) и  $CN_{12}$  ( $8c$ ) (в межоктаэдрической полости). В структуре криолита  $(\text{NH}_4)_3M^{3+}F_6$  аммонийный ион занимает оба положения. А в эльпасолитах существуют две возможности: 1) аммонийный тетраэдр находится только в межоктаэдрических полостях —  $(\text{NH}_4)_2B^+M^{3+}F_6$ ; 2) только внутри галоидных октаэдров —  $A_2^+\text{NH}_4M^{3+}F_6$ .

Среди аммонийных соединений наиболее подробно исследованы криолиты  $(\text{NH}_4)_3M^{3+}F_6$ . Для них выполнены тщательные измерения теплоемкости и определены термодинамические параметры фазовых переходов [4–10], изучено влияние гидростатического давления [9,10], а также проведены ЯМР-исследования характера реориентационного движения водорода и фтора [4,11].

Как и в соединениях с атомарными катионами [2], в аммонийных криолитах наблюдается существенная зависимость температур фазовых переходов и последовательностей искаженных фаз от размера трехвалентного катиона. В аммонийном криолите с  $M^{3+} = \text{Al}^{3+}$  обнаружена последовательность из двух фазовых переходов [4,12], а в соединениях с  $M^{3+} = \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

наблюдался один переход из кубической фазы в триклинную [6–8,13,14]. Дальнейшее увеличение размера трехвалентного иона ( $M^{3+} = \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$ ) приводит к тому, что низкотемпературная триклинная фаза реализуется в результате трех фазовых переходов [8–11,15].

Полное изменение энтропии в перечисленных выше криолитах, связанное с изменением симметрии от кубической до триклинной, варьируется от кристалла к кристаллу в небольших пределах  $(2.33–2.99)R$ , и не зависит от последовательности фазовых переходов. Большая величина энтропии явно свидетельствует о неких процессах упорядочения в структуре. В [7,8] было высказано предположение, что фазовые переходы связаны с ориентационным упорядочением как тетраэдрических аммонийных, так и октаэдрических фторных ионных групп. Из двух типов аммонийных ионов, расположенных в различных кристаллографических позициях  $8c$  и  $4b$ , только в последнем случае в соответствии с симметрией занимаемого места тетраэдр разупорядочен в кубической фазе, имея две равновероятные ориентации. Фторный октаэдр остается жестким и правильным, когда атомы фтора распределены в кубической фазе по положениям  $24e$  или  $192l$ . В первом случае они находятся в частном положении на ребре ячейки, а во втором распределены по восьми положениям, т.е. каждый октаэдр имеет восемь равновероятных ориентаций. Таким образом, при полном упорядочении ионных групп изменение энтропии составляет  $R \ln 2 + R \ln 8 = R \ln 16 = 2.77R$ . Это значение очень близко к экспериментально наблюдаемым величинам для аммонийных криолитов.

В криолитах, испытывающих последовательные фазовые переходы, процессы упорядочения происходят в два этапа [9]. Фазовый переход из кубической фазы в моноклинную связан с частичным упорядочением октаэдров ( $\Delta S = R \ln 4$ ), приводящим к вынужденному упорядочению аммонийных тетраэдров ( $\Delta S = R \ln 2$ ). Окончательное упорядочение октаэдров происходит при втором фазовом переходе между двумя моноклинными фазами ( $\Delta S = R \ln 2$ ). Третий фазовый переход (в триклинную фазу) не сопровождается значительным

изменением энтропии и является, скорее всего, превращением первого рода между двумя полностью упорядоченными искаженными модификациями [9,16]. Данная модель согласуется с результатами исследований ЯМР в  $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$  [11]. При фазовом переходе из кубической фазы аномально ведут себя времена спин-решеточной релаксации протонов ( $T_{1H}$ ) и ионов фтора ( $T_{1F}$ ). При втором переходе значительные изменения обнаружены только для  $T_{1F}$ .

В аммонийных эльпасолитах ион  $\text{NH}_4^+$  находится только в одном из возможных кристаллографических положений (или  $4b$ , или  $8c$ ), что несколько упрощает задачу более точного определения роли аммонийных ионов в структурных фазовых переходах и влияния их на движение фторных октаэдров.

Если верна модель упорядочения структурных элементов при фазовых переходах, предложенная в [8,9,16], то в эльпасолитах  $A_2^+\text{NH}_4M^{3+}\text{F}_6$ , так же как и в криолитах  $(\text{NH}_4)_3M^{3+}\text{F}_6$ , возможны фазовые переходы с упорядочением как аммонийных тетраэдров, так и фторных октаэдров. А в эльпасолитах  $(\text{NH}_4)_2B^+M^{3+}\text{F}_6$  единственным упорядочиваемым элементом остаются октаэдры. Максимально возможное изменение энтропии при этом может составлять  $R \ln 16$  и  $R \ln 8$  соответственно.

Настоящая работа посвящена тщательному исследованию теплоемкости и фазовой  $p$ - $T$ -диаграммы соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  в широком интервале температур и давлений. Цель работы — определение термодинамических параметров фазовых переходов, выяснение влияния замещения аммония на атомарный катион в кристаллографическом положении  $4b$  в структуре криолита  $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4\text{GaF}_6$ .

## 1. Синтез образцов и поисковые исследования

Соединение  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  было получено двумя методами. Во-первых, был использован метод синтеза из раствора. Раствор  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  в концентрированной плавиковой кислоте упаривался до момента начала кристаллизации. Затем к раствору добавлялся насыщенный раствор в плавиковой кислоте эквимольной смеси в расчете  $2\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{KHF}_2 + \text{Ga}(\text{OH})_3$ . Полученный раствор выдерживался в кристаллизаторе при температуре  $70^\circ\text{C}$  до образования мелких кристаллов и охлаждался до комнатной температуры со скоростью  $0.5\text{ K/h}$ . В результате были получены кристаллы объемом около  $0.5\text{ mm}^3$ .

Во-вторых, приготовление  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  было выполнено путем гидротермального синтеза. В тefлоновый бюкс загружалась смесь  $2\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{KHF}_2 + \text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с добавлением 35% водного раствора  $\text{HF}$  в количестве 20% от суммарной массы исходных компонентов. Бюкс со смесью помещался в бомбу высокого давления, изготовленную из никеля. Герметично закрытая бомба выдерживалась в течение 48 h при  $230^\circ\text{C}$  и затем медленно охлаждалась в течение 72 h до комнатной температуры.

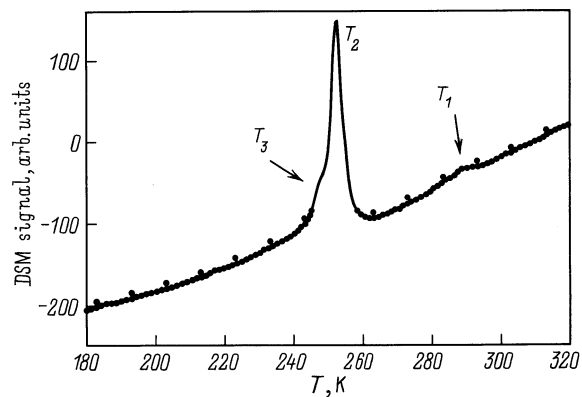


Рис. 1. Результаты исследования эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  на ДСМ-2М.

Таким образом были получены кристаллы в виде октаэдров объемом  $30\text{--}50\text{ mm}^3$ .

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал отсутствие в образцах примесей исходных компонентов и посторонних фаз. При комнатной температуре соединение  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  имеет кубическую симметрию  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ) с параметром ячейки  $a_0 = 8.866\text{ \AA}$ . В соответствии с химической формулой ионы аммония находятся в положении  $8c$  кубической ячейки. Признаков композиционного разупорядочения ионов аммония и калия по положениям  $8c$  и  $4a$  обнаружено не было.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке ДСМ-2М выполнены в интервале температур  $150\text{--}320\text{ K}$  на двух образцах  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ , приготовленных разными методами. Данные, полученные на образце, выращенном методом гидротермального синтеза, показаны на рис. 1. Обнаружены две аномалии теплоемкости, пропорциональные ДСМ-сигналу, при  $T_1 \approx 290$  и  $T_2 \approx 250\text{ K}$ . В то же время ниже  $T_2$  наблюдалось отклонение от плавного уменьшения ДСМ-сигнала в районе  $T_3 \approx 245\text{ K}$ . Чтобы убедиться, что последнее обстоятельство не является случайным и не зависит от способа приготовления соединения, мы провели измерения на ДСМ-2М также и на образце, приготовленном из раствора. Результаты обоих экспериментов оказались идентичными: температуры трех аномалий теплоемкости совпадают в пределах  $1\text{--}2\text{ K}$ , т.е. с точностью, гарантируемой прибором ДСМ-2М. Изменение энтальпии, связанное с фазовым переходом при  $T_1$ , составляет  $\Delta H_1 = 150 \pm 25\text{ J/mol}$ . Поскольку разница между температурами  $T_2$  и  $T_3$  невелика, удалось определить только суммарное изменение энтальпии при последующих переходах  $\Delta H_2 + \Delta H_3 = 3500 \pm 550\text{ J/mol}$ .

Предварительные поляризационно-оптические исследования на образцах  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ , полученных гидротермальным синтезом, позволили обнаружить ниже  $T_1$  появление двойников со структурой, характерной для тетрагонального искажения. Ниже температуры  $T_2$  картина двойникового трансформирования трансформируется и симметрия понижа-

ется — скорее всего, до моноклинной. Надежных данных о фазовом переходе при  $T_3$  пока не получено. Подробные результаты оптических и структурных исследований будут опубликованы позже.

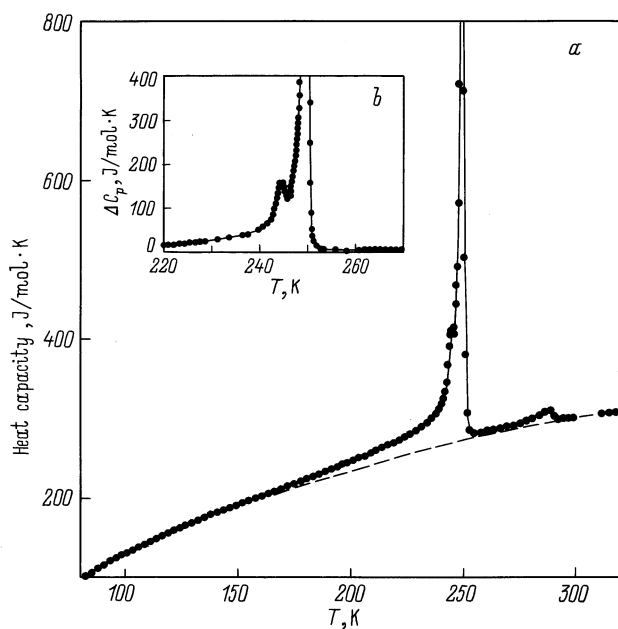
## 2. Измерения теплоемкости

Для уточнения термодинамических параметров обнаруженных фазовых переходов и проверки возможного наличия других фазовых переходов с малой энтальпией, которые могли быть не зарегистрированы методом ДСМ из-за его относительно низкой чувствительности к тепловым эффектам, были проведены подробные измерения температурной зависимости теплоемкости на адиабатическом калориметре в интервале температур 80–350 К.

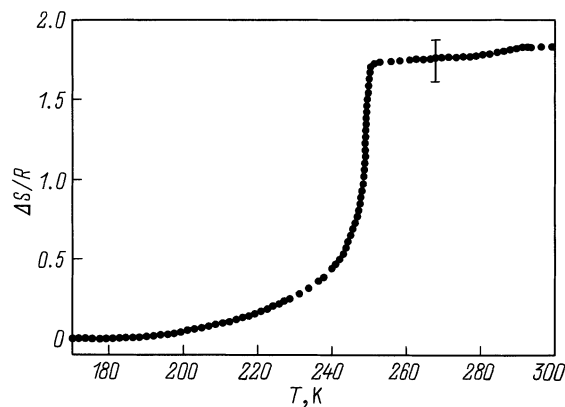
Образец массой 1.46 г помещался в индиевый контейнер и герметизировался в атмосфере гелия. Теплоемкость контейнера измерялась в отдельном эксперименте. Измерения проводились в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Непосредственные окрестности фазовых переходов исследовались методом квазистатических термограмм со средними скоростями нагрева и охлаждения  $|dT/dt| \approx 2.5 \cdot 10^{-2}$  К/мин.

Температурная зависимость теплоемкости  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  во всей исследованной области температур и более подробно вблизи 250 К показана на рис. 2, *a* и *b* соответственно.

Обнаружены три аномалии теплоемкости, как и в экспериментах, выполненных на ДСМ-2М. Уточненные температуры фазовых переходов составляют  $T_1 = 288.5 \pm 0.5$ ,  $T_2 = 249.3 \pm 0.1$  и  $T_3 = 244.6 \pm 0.5$  К. Поведение теплоемкости в окрестности  $T_1$  характерно



**Рис. 2.** Теплоемкость  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  в широком интервале температур (*a*) и в области фазовых переходов при  $T_2$  и  $T_3$  (*b*). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.



**Рис. 3.** Температурная зависимость избыточной энтропии.

для фазовых переходов второго рода. Исследования методом квазистатических термограмм показали, что аномалии теплоемкости при  $T_2$  и  $T_3$  связаны с превращениями первого рода, характеризующимися следующими величинами температурного гистерезиса:  $\delta T_2 = 1.24 \pm 0.05$  и  $\delta T_3 = 2.06 \pm 0.2$  К.

Интегральные термодинамические характеристики фазовых переходов получены при обработке аномальной части теплоемкости  $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_{\text{lat}}(T)$ . Решеточная теплоемкость  $C_{\text{lat}}(T)$  определена аппроксимацией экспериментальных данных вне области фазовых переходов ( $T < 150$  и  $> 300$  К) комбинацией функций Дебая и Эйнштейна и показана штриховой линией на рис. 2, *a*. Разброс экспериментальных точек от сглаженной зависимости в этих областях температур не превышал 0.7%. Изменение энтропии с температурой рассчитано интегрированием функции  $\Delta C_p(T)/T$  и представлено на рис. 3.

Суммарное изменение энтропии в результате трех фазовых переходов составляет  $16.0 \pm 1.5$  Дж/моль·К. Изменение энтропии при первом фазовом переходе довольно мало  $\Delta S_1 = (0.12 \pm 0.01)R$ , что характерно для переходов типа смещения. Близость по температуре двух других превращений не позволяет определить изменения энтропии при каждом из них. Суммарная величина составляет  $\Delta S_2 + \Delta S_3 = 1.8R$ , что несколько больше величины, определенной методом ДСМ ( $1.68R$ ).

## 3. Фазовая диаграмма

Влияние гидростатического давления на температуры фазовых переходов исследовалось на том же образце, что и теплоемкость. Температура фазового перехода и ее изменение с изменением давления фиксировались методом дифференциального термического анализа. В качестве чувствительного элемента использовалась термопара германий–медь, на один спай которой помещался кварц в качестве объекта сравнения, а на другой — небольшой медный контейнер с исследуемым веществом. Благодаря высокой чувствительности термопары удалось

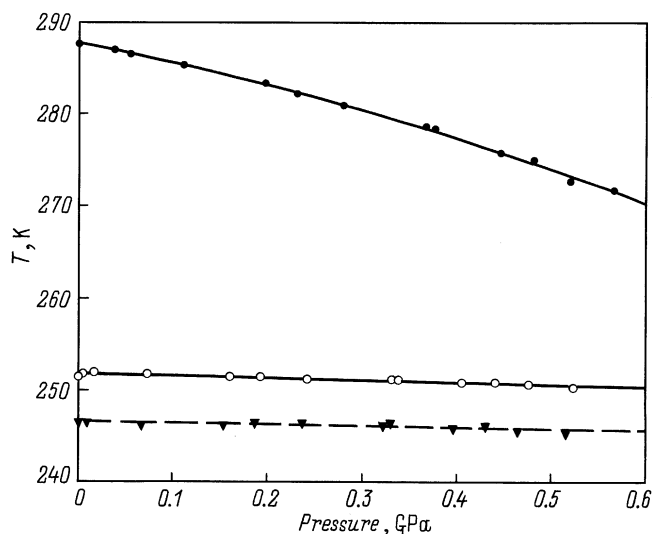


Рис. 4. Фазовая  $p$ - $T$ -диаграмма.

надежно зарегистрировать даже фазовый переход при  $T_1$ , сопровождающийся небольшой аномалией теплоемкости ( $\Delta C_p/C_{\text{lat}} \approx 6\%$ ). Давление до 0.6 GPa создавалось в камере типа цилиндр-поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь силиконового масла с пентаном. Давление и температура в камере измерялись манганиновым манометром сопротивления и термопарой медь-константан соответственно с ошибками порядка  $\pm 10^{-3}$  GPa и  $\pm 0.3$  K. Надежность результатов проверялась путем измерений смещения температур фазовых переходов в режимах увеличения и снижения гидростатического давления.

Фазовая диаграмма эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  показана на рис. 4. Температура потери стабильности кубической фазы понижается с ростом давления, причем зависимость  $T_1(p)$  явно нелинейна. Начальный, при  $p = 0$ , сдвиг температуры перехода составляет  $dT_1/dp = -18.5$  K/GPa, а при  $p = 0.5$  GPa достигает величины  $-30$  K/GPa. Температуры двух других структурных превращений также понижаются, но гораздо медленнее:  $dT_2/dp = -(2.3 \pm 0.3)$  K/GPa,  $dT_3/dp = -(1.4 \pm 0.4)$  K/GPa. Очевидно, что при дальнейшем повышении давления возможно выклинивание первой искаженной фазы. Оценки показывают, что это может произойти при  $p = 1.0$ – $1.2$  GPa.

#### 4. Обсуждение результатов

Замещение аммонийного иона в положении  $4b$  атомарным катионом  $\text{K}^+$  привело к совершенно иной картине фазовых переходов по сравнению с наблюдавшейся в криолите  $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_4\text{GaF}_6$ . Если рассматривать структуру эльпасолита  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  в рамках модели, предложенной для криолитов [7–9], то с наибольшей

вероятностью ”критическими”, т. е. активно участвующими в механизме фазовых переходов, ионами остаются только фторные октаэдры. Рассмотрим справедливость этого предположения. Изменение энтропии при фазовом переходе из кубической фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  невелико ( $\Delta S_1 = 0.1R$ ) и сопоставимо с величиной  $\Delta S \approx 0.2R$ , характерной для широкого круга галоидных, в том числе и фтористых, эльпасолитов с атомарными катионами, испытывающих фазовые переходы в тетрагональную фазу [2]. Величина энтропии  $0.2R$  рассматривалась в [2] как соответствующая повороту фторных октаэдров на небольшой угол вокруг одной из осей четвертого порядка ячейки кубической фазы. Как было указано выше, предварительные оптические исследования также свидетельствуют о тетрагональной симметрии первой искаженной фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ . Таким образом, если превращение при  $T_1$  в этом эльпасолите также связано с поворотами октаэдров, то это однозначно свидетельствует о том, что в кубической фазе  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  разупорядочение атомов фтора (или октаэдров) отсутствует. Иными словами, если при фазовых переходах при  $T_2$  и  $T_3$  и существует вклад в механизм изменения структуры от изменения характера движения октаэдров, то только связанный с дальнейшими их поворотами, которые сопровождаются небольшими величинами  $\Delta S$ . С другой стороны, анализ структуры указывает на то, что, если допустить беспорядок октаэдров в фазе  $Fm\bar{3}m$ , невозможно осуществить поворот ориентационно-разупорядоченных октаэдров на небольшой угол и при этом получить тетрагональную структуру с сохранением жесткости октаэдров. Поэтому значительное изменение энтропии ( $\Delta S_2 + \Delta S_3$ ) с наибольшей вероятностью соответствует упорядочению других элементов структуры.

Насколько нам известно, в литературе существуют только разрозненные данные о свойствах ряда представителей семейства аммонийных эльпасолитов  $(\text{NH}_4)_2B^+M^{3+}F_6$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{KAlF}_6$  [17],  $(\text{NH}_4)_2\text{NaFeF}_6$  [18] и  $(\text{NH}_4)_2\text{NaNF}_6$  [19].

При исследовании  $(\text{NH}_4)_2\text{KAlF}_6$  методом ДТА обнаружены два фазовых перехода при  $T_1 = 250$  и  $T_2 = 186$  K [17]. Сведений о соответствующих изменениях энтропии авторы получить не смогли. Однако соотношение площадей под аномалиями ДТА-сигнала, пропорциональных изменению энтропии, указывает на то, что  $[\Delta S_2 = \Delta H_2/T_2] \gg [\Delta S_1 = \Delta H_1/T_1]$ . Иными словами, соотношение между энтропиями в  $(\text{NH}_4)_2\text{KAlF}_6$  такое же, как и в  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ . Точка зрения, высказанная в [17], совпадает с нашим мнением о том, что фазовый переход при  $T_1$  является превращением типа смещения и, скорее всего, связан с поворотами фторных октаэдров на небольшой угол. Авторы [17], основываясь на результатах ЯМР-исследований, считают, что второй фазовый переход, сопровождающийся существенным изменением энтропии, связан, скорее всего, с упорядочением ионов аммония. В отличие от криолитов  $(\text{NH}_4)_3M^{3+}F_6$  ( $M^{3+} = \text{Al}, \text{Ga}$ ), в которых времена спин-решеточной релаксации ионов фтора и протонов испытывают ярко

выраженные изменения при фазовых переходах [4,8,11], в эльпасолите  $(\text{NH}_4)_2\text{KAlF}_6$  лишь  $T_{1\text{H}}$  претерпевает заметное изменение при  $T_2$  [17].

В высокотемпературной кубической фазе связи N–H динамически разупорядочены и с равной вероятностью направлены к трем ионам фтора, принадлежащим одной грани октаэдра  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ . В промежуточной фазе аммонийные тетраэдры остаются разупорядоченными, но из-за понижения симметрии три ориентации каждой связи N–H становятся неэквивалентными. Время корреляции реориентаций аниона очень велико, что свидетельствует о малой вероятности динамического разупорядочения фторных октаэдров в промежуточной фазе. В низкотемпературной фазе водород преимущественно связан с одним из трех ионов фтора. Все перечисленные особенности подтверждаются исследованиями времен релаксации водорода и алюминия и температурной зависимости второго момента спектров ЯМР водорода и фтора [17].

Подтверждением возможности ориентационного разупорядочения аммония в положении  $8c$  может служить и необычно большой температурный параметр атома водорода в кубической фазе  $(\text{NH}_4)_2\text{NaInF}_6$  [19], который существенно больше, чем температурные параметры остальных атомов.

Если в кубической фазе действительно существует такое разупорядочение аммония, то полное его упорядочение в низкотемпературной фазе должно сопровождаться изменением энтропии  $2R \ln 3 = R \ln 9 = 18.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , что больше экспериментально наблюдаемой величины для  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ :  $\Sigma \Delta S_i = 16 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Таким образом, фазовый переход из кубической фазы в эльпасолитах  $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{KAlF}_6$  сопровождающийся небольшим изменением энтропии, нарушает стройную модель структурных изменений, основанную только на ориентационном упорядочении ионных групп  $\text{NH}_4^+$  (в положении  $4b$ ) и  $M^{3+}\text{F}_6^-$  [7,8]. Необходимы дополнительные структурные исследования, которые позволили бы выяснить действительные положения фтора и водорода. Кроме того, при построении модели переходов в аммонийных соединениях необходимо учитывать и возможность смягчения ротационных мод колебаний фторного октаэдра.

Авторы выражают глубокую признательность С.В. Мельниковой за выполнение поляризационно-оптических исследований.

## Список литературы

- [1] К.С. Александров, С.В. Мисюль. Кристаллография **26**, 5, 1074 (1981).
- [2] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. **R24**, 3, 81 (1998).
- [3] E.G. Steward, H.P. Rooksby. Acta Cryst. **6**, 1, 49 (1953).
- [4] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. Bull. Chem. Soc. Jap. **52**, 11, 3152 (1979).
- [5] R.A. Vecher, L.M. Volodkovich, G.S. Petrov, A.A. Vecher. Thermochem. Acta **87**, 377 (1985).
- [6] K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. Solid State Commun. **53**, 8, 719 (1985).
- [7] K. Moriya, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki. Bull. Chem. Soc. Jap. **50**, 8, 1920 (1977).
- [8] A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga. Phys. Stat. Sol. (a) **96**, 407 (1986).
- [9] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 7493 (1999).
- [10] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, Т.В. Ушакова. ФТТ **41**, 3, 523 (1999).
- [11] A. Sasaki, Y. Furukawa, D. Nakamura. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 1142 (1989).
- [12] M. Lorient, R. Van der Muhll, A. Tressaud, J. Raves. Solid State Commun. **40**, 847 (1981).
- [13] S. Morup, N. Thrane. Solid State Commun. **11**, 10, 1319 (1972).
- [14] S. Morup, N. Thrane. Phys. Rev. **B8**, 3, 1020 (1973).
- [15] С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев. ФТТ **42**, 2, 336 (2000).
- [16] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, А.Ф. Бовина, М.Л. Афанасьев, А. Трессо. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 6, 1104 (2000).
- [17] K. Hirokawa, Y. Furukawa. J. Phys. Chem. Sol. **49**, 9, 1047 (1988).
- [18] J. Pebler, E. Herdtweck, W. Massa, R. Schmidt. Studies in Inorganic Chemistry. V. 3. Elsevier, Amsterdam (1983).
- [19] A. Roliff, D. Trinschek, M. Jansen. Z. Anorg. Allg. Chim. **621**, 737 (1995).