

## Термодинамические свойства смешанных эльпасолитов $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$ ( $x = 0.6-1.0$ )

© М.В. Горев, И.Н. Флеров, А. Трессо\*, Ж. Граннек\*

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

\* Институт химии конденсированных материалов, Бордо, F-33608 Пессак, Франция

(Поступила в Редакцию 2 апреля 1997 г.)

Выполнены измерения теплоемкости эльпасолитов  $Rb_2KGaF_6$  и твердых растворов  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$  с концентрацией галлия в диапазоне  $x = 0.6-0.95$ . Установлен характер влияния химического состава соединений и гидростатического давления на температуры и энтропии сегнетоэластических фазовых переходов.

Галоидные соединения семейства эльпасолита  $A_2B^+V^{3+}X_6$  относятся к обширной группе кристаллов, решетка которых представляет собой трехмерный каркас связанных вершинами октаэдров. В высокотемпературной исходной фазе они имеют кубическую симметрию  $Fm\bar{3}m$ , а при понижении температуры испытывают многочисленные сегнетоэластические фазовые переходы. Большинство исследованных переходов связано в основном с ротационной неустойчивостью каркаса, образованного октаэдрами. Последовательности искаженных фаз и температуры фазовых переходов в этом случае существенно зависят от размера трехвалентного иона и достаточно хорошо описываются как в рамках термодинамической теории [1-6], так и простой микроскопической модели жестких ионов [7,8]. В кристаллах ряда  $Rb_2KB^{3+}F_6$  уменьшение размера иона  $B^{3+}$  приводит к снижению температуры устойчивости кубической фазы, изменению последовательности искажений:  $Fm\bar{3}m-P12_1/n1$  ( $B^{3+}:Er, Ho, Dy, Y, Tb$ ),  $Fm\bar{3}m-I4/m-P12_1/n1$  ( $B^{3+}:Lu, In, Sc$ ) и расширению области стабильности промежуточной тетрагональной фазы от 3 ( $B^{3+} = Lu^{3+}$ ) до 30 К ( $B^{3+} = Sc^{3+}$ ). При этом на фазовой диаграмме ( $T-R_{B^{3+}}$ ) существует тройная точка с координатами  $R_{B^{3+}} \approx 0.88 \text{ \AA}$ ,  $T_0 \approx 370 \text{ K}$  [9]. Суммарное изменение энтропии при искажении решетки от кубической до моноклинной также зависит от размера трехвалентного иона и уменьшается от  $1.3R$  (Ho) до  $0.7R$  (Sc), что связано с уменьшением ангармонизма и анизотропии колебаний ионов фтора [9]. Величины сдвигов температур фазовых переходов под влиянием гидростатического давления невелики и меняются в пределах 15-25 К/ГПа. Нелинейный характер зависимости  $T(p)$ , наблюдаемый в этих соединениях, хорошо описывается в рамках предложенных моделей [5,7].

Дальнейшее уменьшение размера иона  $B^{3+}: Fe, Cr, Ga$  в кристаллах  $Rb_2KB^{3+}F_6$  приводит к появлению одного ярко выраженного сегнетоэластического перехода первого рода, сопровождающегося значительным скачком объема, приводящим к разрушению монокристаллических образцов [10]. Это обстоятельство послужило основной причиной того, что структурные исследования были выполнены только на порошках. Симметрия искаженной

фазы до сих пор однозначно не установлена [1,2,11,12]. Термодинамические исследования  $Rb_2KFeF_6$  показали, что изменение энтропии ( $\Delta S/R = 1.8$ ) и сдвиг температуры фазового перехода под гидростатическим давлением ( $dT_0/dp = 130 \text{ K/GPa}$ ) значительно превосходят аналогичные величины для кристаллов, испытывающих последовательные или триггерные превращения в моноклинную фазу  $P12_1/n1$  [10]. Кроме того, зависимость  $T(p)$  в этом соединении линейна (по крайней мере, до давлений порядка 0.5 ГПа) в отличие от кристаллов с большими размерами иона  $B^{3+}$ . Совокупность экспериментальных результатов для этих соединений не может быть объяснена в рамках моделей, успешно используемых в случае ротационных фазовых переходов, и позволяет предполагать в кристаллах с малыми размерами трехвалентного катиона иной, чем чисто ротационный, характер механизма фазовых превращений.

Если это так, то в области размеров трехвалентных ионов между  $Sc^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  фазовая диаграмма ( $T-R_{B^{3+}}$ ) должна иметь сложный вид. Здесь, вероятно, могут появиться новые искаженные фазы, обусловленные возможной конкуренцией различных механизмов фазовых переходов. К сожалению, не удается получить химически чистые стабильные соединения в указанной промежуточной области размеров иона  $B^{3+}$  и проследить таким образом за изменением последовательности фазовых переходов. В работах [13,14] была предпринята попытка решить эту задачу путем исследования твердых растворов. Поскольку ион  $Fe^{3+}$  может находиться как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состоянии и иметь соответственно различный ионный радиус, что может затруднить интерпретацию результатов, исследования проводились на соединениях  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$ . Было показано, что уменьшение эффективного радиуса  $B^{3+}$  за счет увеличения концентрации галлия до  $x = 0.34$  приводит к снижению температуры перехода из тетрагональной фазы  $I4/m$  в моноклинную  $P12_1/n1$  (и, вероятно, к снижению температуры превращения  $Fm\bar{3}m-I4/m$ , хотя оно и не наблюдалось экспериментально из-за малых тепловых эффектов, недостаточной чувствительности дифференциального сканирующего калориметра и малых структурных искажений, сопровождающих эти переходы). Фазовые переходы в соединениях с более

высокой концентрацией галлия методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружены не были. Исследования твердых растворов с  $x = 0.6-1.0$  методом дифракции нейтронов [14] позволили установить лишь интервалы температур, в которых происходят изменения структуры. Определить симметрию искаженных фаз не удалось.

В настоящей работе представлены результаты исследований твердых растворов  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$  с  $x = 0.6, 0.8, 0.9, 0.95, 1.00$  методами адиабатической калориметрии и дифференциального термического анализа под гидростатическим давлением, предпринятых для дальнейшего выяснения вида фазовой диаграммы и получения сведений о термодинамических характеристиках фазовых переходов.

## 1. Методики измерений и экспериментальные результаты

1) Приготовление и анализ образцов. Все исходные материалы для синтеза соединений предварительно обезвоживались путем прогрева в вакууме при  $150-200^\circ\text{C}$  и очищались от примеси оксифторидов в потоке HF. Эльпасолиты  $Rb_2KGaF_6$  и  $Rb_2KScF_6$  синтезировались в результате твердотельной химической реакции из смеси фторидов RbF, KF, Sc(Ga)F<sub>3</sub>, взятых в соответствующих пропорциях. Реакция проводилась в течение 15 h при температуре  $700^\circ\text{C}$  в запаянных платиновых ампулах в атмосфере сухого аргона. Твердые растворы  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$  были приготовлены в тех же условиях из соответствующей смеси исходных эльпасолитов. Для проверки действительного состава образцов были определены из порошковых рентгенограмм параметры элементарной ячейки  $a_0$  в фазе  $Fm\bar{3}m$  при температуре 293 K. Полученные данные хорошо согласуются с линейной зависимостью  $a_0(x)$ , установленной ранее на составах с концентрацией, проверенной методом рентгеноструктурного флуоресцентного анализа [13], и подчиняющейся правилу Вегарда (рис. 1). Таким образом, мы действительно имеем дело с твердыми растворами и ионы галлия внедряются в положения  $4a$  в центрах октаэдров, которые ранее занимали ионы скандия, и распределены в образцах статистически равномерно.

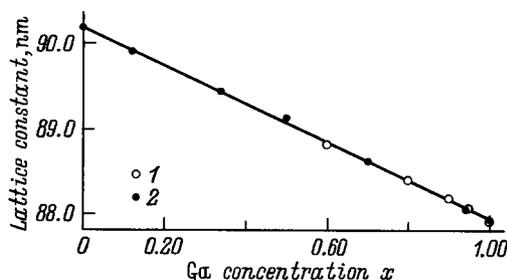


Рис. 1. Зависимость постоянной кубической ( $Fm\bar{3}m$ ) ячейки твердых растворов  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$  от концентрации галлия по данным настоящей работы (1) и [13] (2).

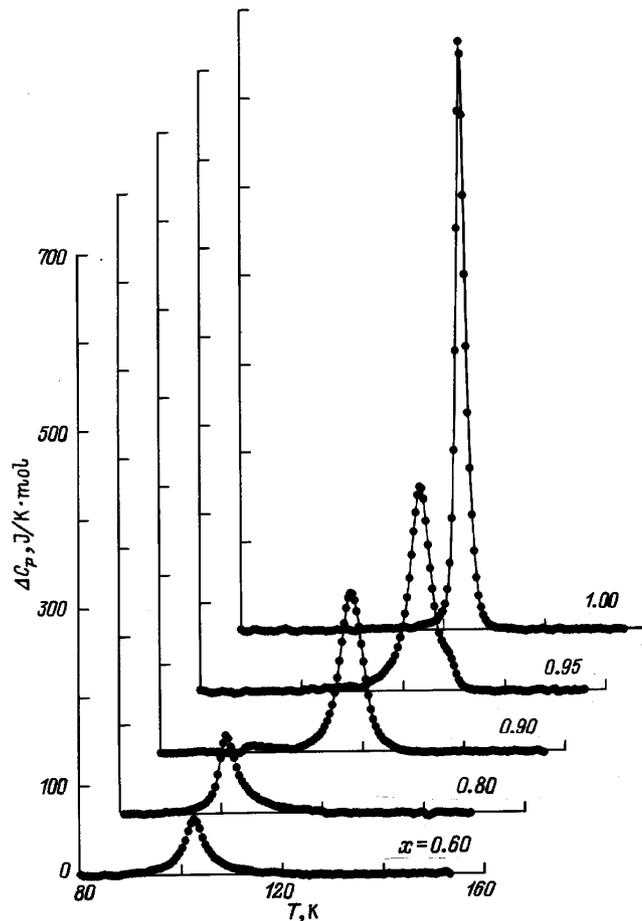


Рис. 2. Аномальные теплоемкости твердых растворов  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$ .

2) Измерения теплоемкости. Измерения теплоемкости образцов проводились на адиабатической калориметрической установке в интервале температур  $80-180\text{ K}$  в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Температурный шаг измерений варьировался в зависимости от степени удаленности от температуры фазового перехода от 1 до 3 K в случае дискретных нагревов. При измерениях в режиме непрерывного нагрева скорость изменения температуры составляла около  $3 \cdot 10^{-3}\text{ K/s}$ . Образцы в виде порошков помещались в индиевые контейнеры, которые герметизировались в атмосфере гелия. Масса образцов составляла 1–2 грамма. В эксперименте измерялась суммарная теплоемкость образца и индиевого контейнера. Для выделения аномальной части теплоемкости, связанной с фазовыми переходами, регулярная теплоемкость в области кубической и искаженной (вдали от температуры фазового перехода) фаз аппроксимировалась методом наименьших квадратов полиномом четвертой степени и вычиталась из суммарной теплоемкости. Разброс экспериментальных точек не превышал 0.4%.

Полученные таким образом зависимости избыточной теплоемкости образцов  $\Delta C_p(T)$  представлены на рис. 2.

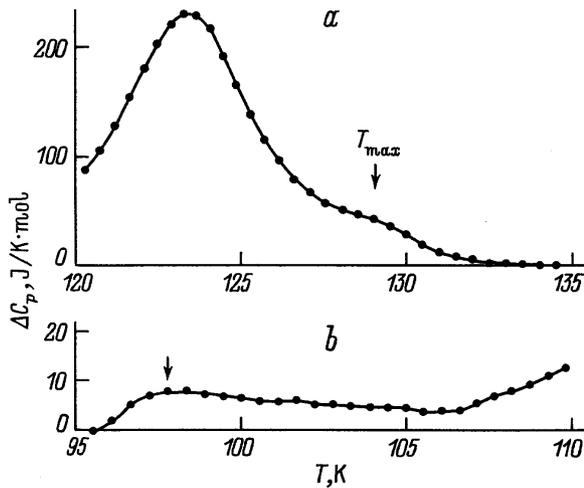


Рис. 3. Дополнительные аномалии теплоемкости  $\text{Rb}_2\text{KGa}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{F}_6$  (а) и  $\text{Rb}_2\text{KGa}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{F}_6$  (б).

$\Delta C_p$  существует во всех образцах в интервале температур 15–30 К вблизи перехода.

В соединении  $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6$  аномалия теплоемкости при  $T_0 = 123.2 \pm 0.2$  К представляет собой сравнительно узкий симметричный пик ( $T_0 \pm 8.5$  К), соответствующий фазовому переходу первого рода, обнаруженному ранее в [11], с характерным гистерезисом  $\delta T_0 = 6$  К.

С увеличением концентрации скандия аномалия становится в основании все более широкой, а величина ее максимума понижается. Размытие аномалии теплоемкости, связанной с фазовым переходом, является особенностью, характерной для порошкообразных образцов и объясняется наличием неоднородных напряжений вблизи границ отдельных кристаллов и большой величиной отношения поверхность/объем. Дополнительным фактором, приводящим к размытию аномалии, может быть неоднородность состава образцов.

В твердом растворе с  $x = 0.95$  пик  $\Delta C_p$  несколько уширяется ( $T_0 \pm 11$  К) и на фоне спада теплоемкости выше температуры перехода  $T_0 = 123.4 \pm 0.2$  К хорошо видна дополнительная аномалия с максимумом при  $T \approx 130$  К (рис. 3, а). Величина ее невелика и составляет  $\sim 6\%$  от основной. Дальнейший рост концентрации скандия сопровождается понижением температуры фазового перехода, составляющей  $T_0 = 117.7 \pm 0.2$  К для состава  $x = 0.9$  и  $T_0 = 100.8 \pm 0.2$  К в случае  $x = 0.8$ . Ширина пика теплоемкости увеличивается при этом до 30 К. В первом из этих образцов помимо основной наблюдается еще одна небольшая ( $\sim 4\text{--}5\%$  от основной) аномалия теплоемкости при  $T \sim 96$  К (рис. 3, б). Дополнительные аномалии теплоемкости в образцах с  $x = 0.95$  и  $0.90$  могут быть связаны как с фазовыми переходами с небольшим изменением энтропии, так и с несовершенством исследуемых образцов. На данном этапе исследований, к сожалению, невозможно однозначно установить природу этих аномалий.

В составе  $\text{Rb}_2\text{KGa}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{F}_6$  температура фазового перехода достигает  $T_0 = 102.5 \pm 0.2$  К, а область существования аномальной теплоемкости сужается до  $\sim 25$  К.

Численным интегрированием функции  $\Delta C_p/T(T)$  получены зависимости изменения энтропии для каждого из образцов (рис. 4). Полное изменение энтропии составляет  $\Delta S = 14.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  в составе с  $x = 1.00$  и уменьшается до  $\Delta S = 4.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  в случае  $x = 0.6$ .

3) Исследование влияния гидростатического давления. Влияние гидростатического давления на температуры фазовых переходов исследовалось, как и в [13], методом дифференциального термического анализа с термопарой германий–медь, обладающей высокой чувствительностью. На один из спаев термопары помещался плавленый кварц, а на другой — медный контейнер с исследуемым порошком. Массы образцов не превышали 150 мг. Погрешность определения температуры фазового перехода термопарой медь–константан составляла  $\pm 0.5$  К. Давление до 0.3 ГПа создавалось в камере высокого давления типа цилиндр–поршень, соединенной с мультипликатором и заполненной трансформаторным маслом, и измерялось манганиновым манометром сопротивления с точностью  $\pm 10$  МПа.

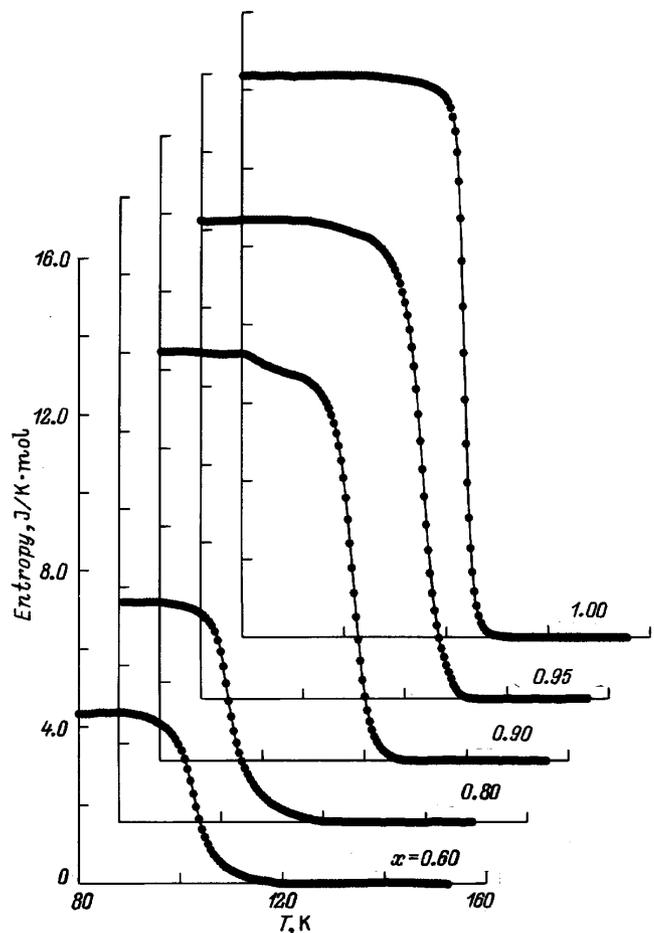


Рис. 4. Температурные зависимости избыточной энтропии фазовых переходов в твердых растворах  $\text{Rb}_2\text{KGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ .

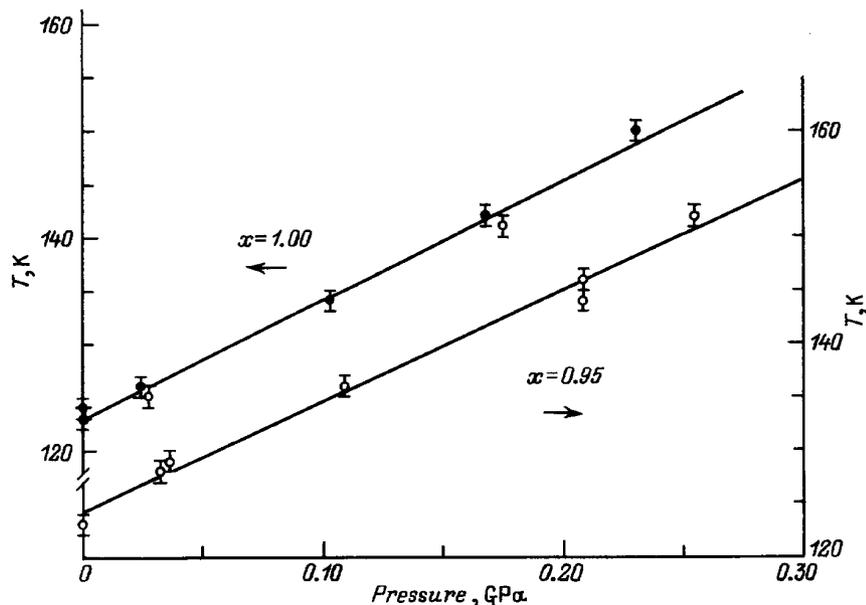


Рис. 5. Зависимости температур фазовых переходов в  $Rb_2KGaF_6$  и  $Rb_2KGa_{0.95}Sc_{0.05}F_6$  от гидростатического давления.

На рис. 5 показаны зависимости от давления температур фазовых переходов в соединениях с  $x = 1.00$  и  $0.95$ . Эти зависимости линейны с коэффициентами  $dT_0/dp = 112 \pm 7$  и  $104 \pm 8$  K/GPa соответственно. Полученные величины близки к значению  $dT_0/dp$  в кристалле  $Rb_2KFeF_6$  [10]. В соединениях с меньшим содержанием галлия аномалии теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, были меньше, более размыты и не регистрировались методом ДТА, несмотря на высокую чувствительность использованной термопары.

## 2. Обсуждение полученных результатов

Фазовая диаграмма  $T-x$  для  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$ , представленная на рис. 6, построена на основании данных [13,14] и результатов настоящей работы. Можно предположить, что в соединении с  $x = 0.6$  обнаруженная аномалия теплоемкости связана с фазовым переходом первого рода из тетрагональной фазы  $I4/m$  в моноклинную  $P12_1/n1$ . Температура этого превращения хорошо согласуется с зависимостью  $T(x)$ , полученной ранее для твердых растворов с большим содержанием скандия  $x = 0.00, 0.12, 0.34$  [13]. Изменение энтропии  $\Delta S = 0.51R$  достаточно хорошо совпадает с величиной, полученной для перехода  $I4/m-P12_1/n1$  в чистом  $Rb_2KScF_6$  [3]. Фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную, как и в соединениях с меньшим содержанием галлия [13], не был обнаружен из-за малой величины энтропии, соответствующей этому переходу, и возможного размытия аномалии теплоемкости. Таким образом, в твердых растворах (по крайней мере, до  $x = 0.6$ ) последовательность фазовых переходов, по-видимому, не изменяется и соответствует

последовательному нарастанию ротационных искажений, индуцируемых решеточными модами колебаний  $\Gamma_4^+$  и  $X_2^+$ .

В соединениях с  $x \geq 0.8$  картина фазовых переходов меняется. Нейтронограммы низкотемпературной фазы резко отличаются от нейтронограмм для состава с  $x = 0.6$  [14]. Температура фазового перехода первого рода быстро растет с уменьшением параметра ячейки кубической фазы, энтропия и величина сдвига

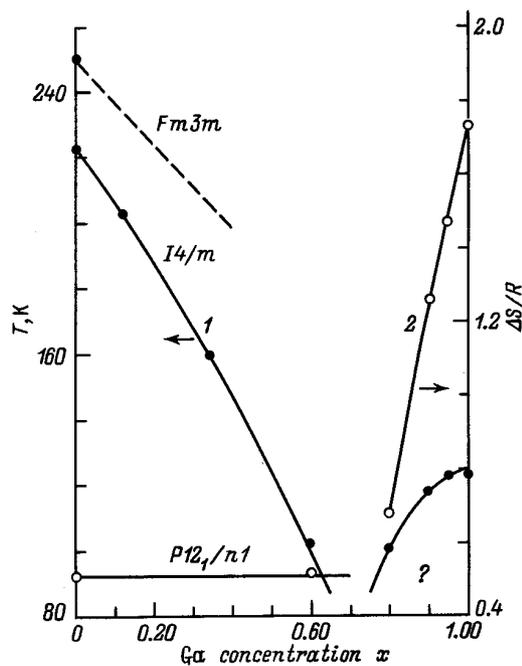


Рис. 6. Фазовая диаграмма  $T-x$  твердых растворов  $Rb_2KGa_xSc_{1-x}F_6$  (1) и зависимость энтропии фазовых переходов от концентрации галлия (2).

$dT/dp$  значительно превышают величины, характерные для ротационных переходов, и хорошо согласуются с результатами, полученными для  $Rb_2KFeF_6$  [10]. В пользу предположения, в частности, о сохранении в твердых растворах фазовых переходов  $Fm\bar{3}m-I4/m$ , возможно, свидетельствует аномалия при  $T \approx 130$  К, обнаруженная в соединении с  $x = 0.95$ .

Низкотемпературная граница устойчивости исходной кубической фазы  $Fm\bar{3}m$  в эльпасолитах обсуждается в литературе обычно в терминах напряженности межионных связей [5,15], щели между катионом  $A^+$  в положении  $(1/4, 1/4, 1/4)$  и анионом  $X^-$  в положении  $(\sim 1/4, 0, 0)$  [16] или в рамках модели жестких ионов [7,8].

Модель жестких ионов довольно хорошо качественно описывает экспериментально наблюдаемые особенности ротационных фазовых переходов в эльпасолитах, такие как зависимость температуры перехода из кубической фазы от параметра ячейки или размера иона  $B^{3+}$ , положительный знак  $dT_0/dp$  и нелинейный характер зависимости  $T_0(p)$ , а также уменьшение  $dT_0/dp|_{p=0}$  при уменьшении  $R_{B^{3+}}$ . Эта модель никак не учитывает симметрии искаженной фазы и предполагает, что фазовый переход происходит при понижении температуры в момент, когда давление, оказываемое ионом  $A(CN = 12)$  в результате теплового движения на стенки полости, в которой он находится, не может более противодействовать давлению решетки, стремящемуся уменьшить полость. В случае жестких октаэдрических групп такое уменьшение полости происходит за счет поворотов октаэдров. В случае малых ионов  $B^{3+}$  модель уже не описывает экспериментальные результаты, и уменьшение полости, в которой движется ион  $A$ , по-видимому, не является определяющим.

Некоторые сведения о возможной симметрии искаженной фазы и виде фазовой диаграммы можно получить при рассмотрении результатов работ [1,2,12]. На основе рентгеноструктурных и рамановских исследований установлено, что искаженная фаза в эльпасолите  $Rb_2KFeF_6$ , скорее всего, имеет ячейку  $P$ -типа, анализ динамики решетки и возможных фазовых переходов проведен с рассмотрением лишь условий удвоения элементарной ячейки при переходе. В этом случае нестабильность кубической ячейки может быть связана с двумя чисто ротационными модами  $X_2^+$  и  $\Gamma_4^+$  и модой  $X_5^+$ , которая включает в себя как повороты октаэдров, так и смещения ионов  $A^+$  в межоктаэдрических полостях. Из всех возможных пространственных групп, возникающих в результате взаимодействия мод, наиболее вероятными и удовлетворяющими экспериментальным результатам, являются три:  $P4/m$ ,  $P2/m$  и  $P112_1/n$  [2]. Триклинная группа  $P1$  совсем не исключается, но ее появление менее вероятно, так как все основные рентгеновские рефлексы могут быть индцированы в тетрагональной ячейке.

Группу  $P4/m$ , по-видимому, можно исключить, поскольку она индуцируется двумя чисто ротационными модами колебаний  $\Gamma_4^+$  и  $X_2^+$  и термодинамические характеристики перехода должны описываться моделью

жестких ионов, что не наблюдается в случае  $Rb_2KGaF_6$  и  $Rb_2KFeF_6$ .

Искаженные фазы с симметрией  $P2/m$  и  $P112_1/n$  возникают из-за взаимодействия решеточных мод  $\Gamma_4^+$  и  $X_5^+$  в результате триггерных или последовательных фазовых переходов. Если обозначить компоненты параметров порядка как  $\eta_i$  (мода  $\Gamma_4^+$ ) и  $\xi_i$  (мода  $X_5^+$ ), то в разложении термодинамического потенциала присутствуют члены вида  $\eta_i (\xi_1^2 \pm \xi_2^2)$ , описывающие взаимодействие мод. Они имеют несимметричный вид в отличие от рассматриваемого ранее [2,3] случая взаимодействия двух чисто ротационных мод  $\Gamma_4^+$  и  $X_2^+$ . Решение вида  $\eta_1 \neq 0, \xi_1 = \xi_2 = 0$  соответствует тетрагональной фазе, а  $\eta_1 \neq 0, \xi_1 \neq 0, \xi_2 \neq 0$  — моноклинной  $P112_1/n$ . Пространственные группы  $Pmnn$  и  $Cmca$ , индуцируемые лишь модой  $X_5^+$  [2], в случае взаимодействующих мод реализоваться не могут, поскольку при  $\Gamma \neq 0$   $\eta_i = 0$  автоматически приводит к  $\xi_1 = \xi_2 \equiv 0$ . Поэтому фаза  $P112_1/n$  возникает в зависимости от соотношения между коэффициентами разложения термодинамического потенциала или в результате триггерного перехода

$$Fm\bar{3}m-P112_1/n$$

или последовательности фазовых переходов

$$Fm\bar{3}m-I4/m-I2/m-P2/m-P112_1/n,$$

$$Fm\bar{3}m-I4/m-P2/m-P112_1/n,$$

$$Fm\bar{3}m-P2/m-P112_1/n,$$

$$Fm\bar{3}m-I4/m-P112_1/n.$$

При этом следует отметить, что фаза  $P2/m$  ранее никогда не наблюдалась в кристаллах эльпасолита и родственные ему семейств. Фаза же  $P112_1/n$  наблюдалась в криолитах  $Na_3B^{3+}F_6$  [17],  $K_3Co(CN)_6$ , эльпасолитах  $Cs_2LiCr(CN)_6$  [19] и антифлюоритах  $K_2TeBr_6$  [20]. Пространственная группа  $P112_1/n$ , на наш взгляд, наиболее вероятно, поскольку в этом случае также сохраняется в качестве промежуточной наблюдаемая в других соединениях рассматриваемого ряда твердых растворов тетрагональная фаза  $I4/m$ .

Перечисленные пространственные группы, естественные, не являются единственно возможными, так как из теоретико-группового анализа следует, что возможны искажения с более значительной мультипликацией исходной ячейки [21]. Так, например, для родственного по структуре криолита  $Rb_3DyF_6$  искаженная фаза характеризовалась как тетрагональная  $I4_1/amd$  с увеличением объема ячейки в 8 раз [22,23].

Для дальнейших исследований представляет интерес выяснение поведения температуры фазового перехода  $Fm\bar{3}m-I4/m$ , а также область составов с  $x = 0.6-0.8$ , где в низкотемпературной части фазовой диаграммы могут встречаться линии различных фазовых переходов и возможно существование мультифазных точек, а также появление новых искаженных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16542).

## Список литературы

- [1] A. Tressaud, S. Khairoun, J.-P. Chaminade, M. Couzi. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 1, 417 (1986).
- [2] M. Couzi, S. Khairoun, A. Tressaud. *Phys. Stat. Sol. (a)* **98**, 1, 423 (1986).
- [3] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. *ФТТ* **34**, 7, 2185 (1992).
- [4] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад, Л. Рабардель, Х. Гэнгар. *ФТТ* **34**, 11, 3493 (1992).
- [5] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.Н. Воронов, С.В. Мисюль. *ФТТ* **35**, 4, 1022 (1993).
- [6] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Н. Воронов, А. Трессо, Ж. Граннек. *ФТТ* **38**, 3, 711 (1996).
- [7] И.Н. Флеров, М.В. Горев, К.С. Александров. *ФТТ* **35**, 6, 1657 (1993).
- [8] M. Krupski. *Phys. Stat. Sol. (a)* **116**, 2, 657 (1989).
- [9] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **38**, 3, 717 (1996).
- [10] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.Н. Воронов, А. Трессо, Ж. Граннек, Ж.-П. Шаминад. *ФТТ* **36**, 4, 1121 (1994).
- [11] C. Marco de Lucas, F. Rodriguez, J.M. Dance, A. Tressaud. *J. Lumin.* **48/49**, 2, 553 (1991).
- [12] J.M. Dance, J. Grannec, A. Tressaud, M. Moreno, F. Rodriguez, C. Marco de Lucas. *Phys. Stat. Sol. (b)* **173**, 2, 579 (1992).
- [13] М.В. Горев, А.Ф. Бовина, Г.В. Бондаренко, И.Н. Флеров, А. Трессо, Ж. Граннек. *ФТТ* **37**, 3, 819 (1995).
- [14] M.V. Gorev, I.N. Flerov, A. Tressaud, J. Grannec, H. Faget-Guengard, R. Sonntag, J. Linhart. *BENSC Experimental Reports 1995*. Hahn-Meitner-Institut, Berlin (1996).
- [15] И.Н. Флеров, М.В. Горев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **195**, 9, 48 (1995).
- [16] J. Ihringer, G. Wu, R. Hoppe, A.W. Hewat. *J. Phys. Chem. Sol.* **45**, 11-12, 1195 (1984).
- [17] C.W.F.T. Pistorius. *J. Sol. Stat. Chem.* **13**, 3, 308 (1975).
- [18] Y. Morioka, I. Nakagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1, 23 (1983).
- [19] R.R. Ryan, B.I. Swanson. *Phys. Rev.* **B13**, 12, 5320 (1976).
- [20] S.C. Abrahams, J. Ihringer, P. Marsh. *Acta Cryst.* **B45**, 1, 26 (1989).
- [21] С.В. Мисюль. *Кристаллография* **29**, 5, 941 (1984).
- [22] J.Chassaing. *J. Rev. Chim. Mineral.* **5**, 1115 (1968).
- [23] И.Н. Флеров, М.В. Горев, В.Н. Воронов, А.Ф. Бовина. *ФТТ* **38**, 7, 2203 (1996).