

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 NH_4^+ и 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 искажениями 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 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 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°C до образования мелких кристаллов и охлаждался до комнатной температуры со скоростью 0.5 K/h . В результате были получены кристаллы объемом около 0.5 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 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°C и затем медленно охлаждалась в течение 72 h до комнатной температуры.

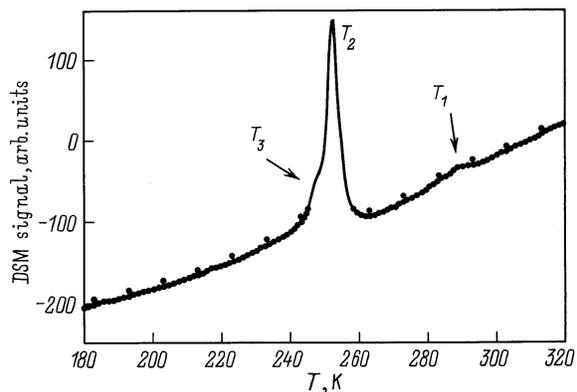


Рис. 1. Результаты исследования эльпасолита $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ на ДСМ-2М.

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

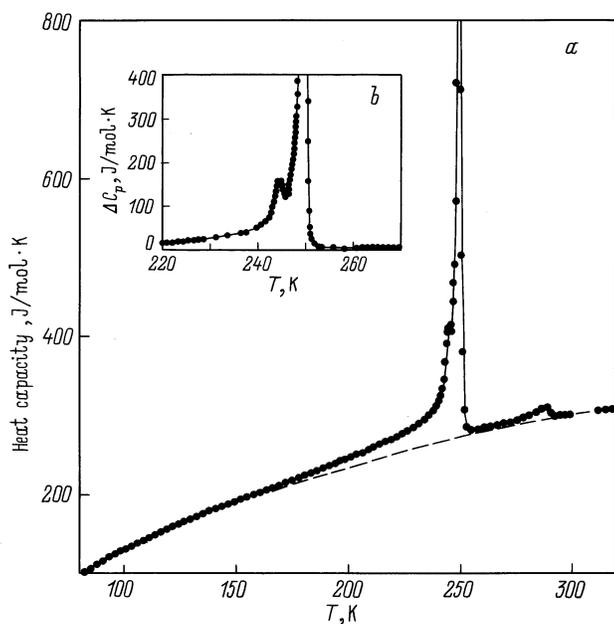


Рис. 2. Теплоемкость $(\text{NH}_4)_2\text{KGaF}_6$ в широком интервале температур (*a*) и в области фазовых переходов при T_2 и T_3 (*b*). Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

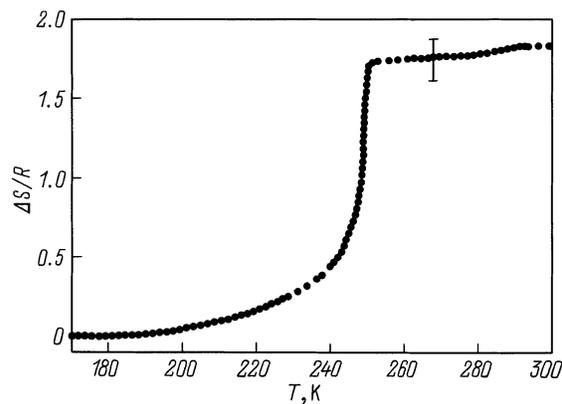


Рис. 3. Температурная зависимость избыточной энтропии.

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 ± 1.5 J/mol·K. 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

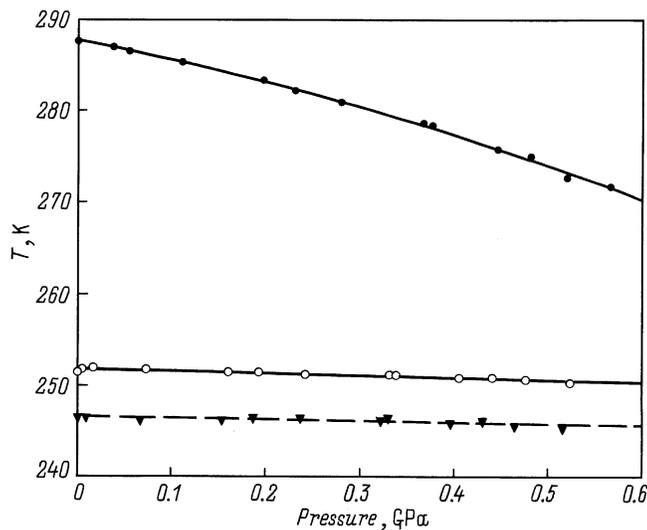


Рис. 4. Фазовая p - T -диаграмма.

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 ± 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 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 ΔS . 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 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. Ravet. 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. Chem. **621**, 737 (1995).