

Кристаллическая структура и катионное упорядочение в людвигитах $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$

© С.Н. Софронова, А.В. Чернышев, А.Д. Васильев, А.В. Шабанов

Институт физики им. Л.В. Киренского — обособленное структурное подразделение
Федерального исследовательского центра „Красноярский научный центр СО РАН“,
Красноярск, Россия

E-mail: ssn@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2024 г.

Принята к публикации 28 сентября 2024 г.

Определена структура и уточнен состав двух твердых растворов $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ со структурой людвигита, концентрация ионов никеля в которых составила $x = 0.33$ и 0.59 . В рамках расчета *ab initio* исследовано катионное упорядочение для трех концентраций $x = 0.25, 0.5, 0.75$. Установлено, что катионы никеля в первую очередь предпочитают заселять позиции 2a и 4g.

Ключевые слова: бораты, ферромагнетики, расчеты *ab initio*, твердые растворы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59080.240

1. Введение

Бораты переходных металлов интересны тем, что могут реализовываться в различных структурных типах. Известны соединения $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ со структурой котоита [1,2], Mn_3VO_5 , Co_3VO_5 со структурой людвигита [3,4] и Mn_2VO_4 со структурой варвикита [5], тетраборат марганца MnV_4O_7 [6] и другие [7]. В зависимости от условий кристаллизации может реализовываться тот или иной структурный тип боратов, что, в свою очередь, значительно влияет на свойства соединений. Так, в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ со структурой котоита ионы кобальта входят только в двухвалентном состоянии, в соединении наблюдается переход в антиферромагнитное состояние [8]. В людвигите Co_3VO_5 ионы кобальта присутствуют в трехвалентном и двухвалентном состояниях, причем трехвалентные ионы находятся в низкоспиновом состоянии со спином 0, а магнитное упорядочение — ферромагнитное [9].

Известно о существовании твердых растворов $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ со структурой котоита [1,6,10–12], однако твердые растворы $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ со структурой людвигита в настоящее время не исследованы. В соединениях $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ в зависимости от концентрации может изменяться спиновое состояние ионов кобальта от низкоспинового (при высоких концентрациях) к высокоспиновому (при концентрациях x , близких к 1). Кроме этого, для многих людвигитов характерно разделение магнитной системы на две магнитные подсистемы с неколлинеарной ориентацией магнитных моментов подсистем [13–17]. В том случае, если трехвалентные ионы кобальта будут находиться в высокоспиновом состоянии, в твердых растворах $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ может также происходить разделение на две магнитные подсистемы. Замещение в двухвалентной подси-

стеме ионов кобальта ионами никеля и получение кристаллов $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{2-x}^{2+}\text{Co}_x^{2+}\text{VO}_5$ со структурой людвигита — интересная ростовая задача, которая впервые была решена нами в предыдущей работе [12]. Наши исследования показали, что для получения кристаллов $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{2-x}^{2+}\text{Co}_x^{2+}\text{VO}_5$ со структурой людвигита из растворов-расплавов необходимо контролировать валентность катионов кобальта. Изменение валентности кобальта с 3+ на 2+ приводит к росту боратов со структурой котоита, в которой ионы металла присутствуют только в двухвалентном состоянии. В работе [12] было показано, что при небольших концентрациях ионов никеля в раствор-расплавной системе соединения кристаллизовались в фазу со структурой людвигита; при увеличении концентрации ионов никеля фазой кристаллизации была фаза со структурой котоита. В данной работе мы приводим исследование составов, кристаллической структуры и катионного упорядочения соединений $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{2-x}^{2+}\text{Co}_x^{2+}\text{VO}_5$ со структурой людвигита, полученных в работе [12].

2. Состав и кристаллическая структура

Два состава $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{2-x}^{2+}\text{Co}_x^{2+}\text{VO}_5$ со структурой людвигита были получены методом спонтанного зарождения из раствор-расплавной системы на основе $\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}-\text{V}_2\text{O}_5$, с разбавлением карбонатами щелочных металлов Na_2CO_3 [12]. Синтезированные кристаллы — черного цвета, по форме напоминают иголки (рис. 1). Полученные монокристаллы исследовали на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-4000Plus при ускоряющем напряжении 20 kV. Элементное картирование проводили с использованием рентгеновского детектора BrukerXFlash 630Hc. Спектры анализировали с помощью программы Quantax70. Все

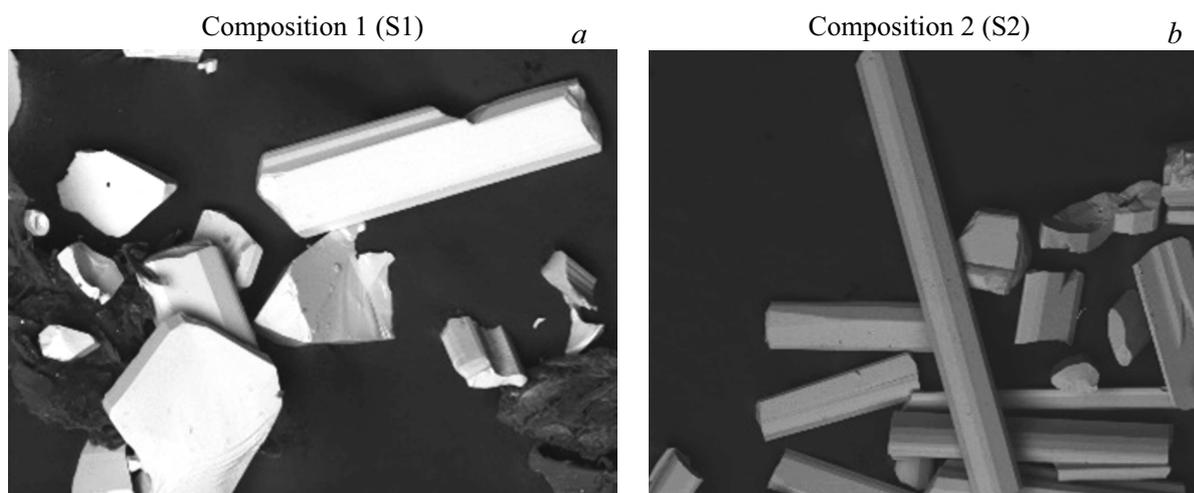


Рис. 1. Фотографии образцов твердых растворов $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$, полученные на настольном сканирующем электронном микроскопе: а) состав S1, б) состав S2.

Таблица 1. Сравнение реального состава полученных образцов и состава „по закладке“ для каждого образцов

Состав	Соотношение Ni:Co		Химическая формула
	в раствор-расплаве	в кристалле	
S1	1:11	1:8,1	$\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.33}^{2+}\text{Co}_{1.67}^{2+}\text{BO}_5$
S2	1:11	1:4,1	$\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.59}^{2+}\text{Co}_{1.41}^{2+}\text{BO}_5$

образцы были однородны по составу. Для проверки однородности сравнивали спектры разных участков кристаллов для всех групп образцов.

На рис. 1 показаны изображения кристаллов. Соотношения ионов никеля и кобальта, уточненные с помощью метода сканирующей микроскопии, и химические формулы соединений для двух составов приведены в табл. 1, там же указаны соотношения ионов переходных металлов в раствор-расплаве.

Из таблицы видно, что наблюдается качественное согласие между содержанием ионов „по закладке“ и реальным содержанием никеля и кобальта в соединениях. Однако реальное содержание никеля превосходит аналогичное в растворе-расплаве, что подчеркивает разницу коэффициентов распределения оксидов кобальта и никеля в использованных растворах-расплавах — меньшая растворимость оксида никеля приводит к большему вхождению данного элемента в кристалл [12].

3. Кристаллическая структура и катионное упорядочение

Кристаллическая структура исследовалась на монокристаллических образцах методом рентгеновской дифракции на дифрактометре SMART APEXII ($\text{MoK}\alpha$,

$\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$). В табл. 2 приведены пространственная группа, параметры кристаллической решетки для составов S1 и S2, а в табл. 3 — координаты атомов для состава S1.

Координаты атомов для состава S2 не уточнялись, поскольку изменение параметров кристаллической решетки относительно состава S1 составляет менее одного процента, маловероятно, что произойдет значительное изменение координат атомов в кристаллической решетке. Для состава S1 расстояния между ионами приведены в таблице A1 Приложения, расстояния $\text{Me}-\text{O}$ также указаны ниже для наглядности при сравнении различных составов со структурой людвигита. Металлические ионы Co и Ni обозначены в таблице как Me , поскольку с помощью метода рентгеновской дифракции невозможно отличить ионы никеля и кобальта, следовательно, невозможно определить заселенность кристаллографических позиций.

Как мы уже отмечали ранее, по условию электронной нейтральности металлические ионы в составах со структурой людвигита $(\text{Me}, \text{Me}')_3\text{BO}_5$, должны иметь различную валентность. В нашем случае в соединениях $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$ трехвалентными ионами являются ионы кобальта, ионы никеля входят в состав людвигитов в двухвалентном состоянии. Для корректного описания магнитных свойств необходимо знать распределение магнитных ионов по кристаллографическим позициям. Прямым экспериментальным методом, с помощью которого можно определить распределение ионов по позициям, является метод дифракции нейтронов. Помимо того, что этот метод не является широкодоступным, исследование боратов с помощью метода дифракции нейтронов весьма затруднено, что связано с большой поглощающей способностью ионов бора. Для моделирования распределения металлических ионов по позициям можно использовать расчеты *ab initio*. В рамках

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки составов S1 и S2. В обоих случаях пространственная группа $Pbam$ (55)

Состав		S1	S2
$V, \text{Å}^3$		332.96(4)	333.76(5)
R-фактор		0.032	0.036
Параметры ячейки, Å	a	9.2855(7)	9.244(5)
	b	11.9893(9)	12.049(5)
	c	2.9908(2)	2.9966(14)

Таблица 3. Координаты атомов $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.33}^{2+}\text{Co}_{1.67}^{2+}\text{BO}_5$ (состав 1). U_{iso}^* — изотропный, U_{eq} — эквивалентный изотропный параметры смещения

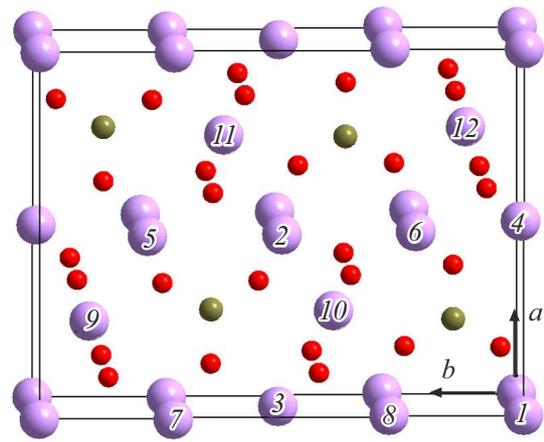
Атом	Позиция	Координаты атомов			$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
		x/a	y/b	z/c	
Me_1	2a	1/2	1/2	0	0.00631(12)
Me_2	2d	0	1/2	1/2	0.00589(12)
Me_3	4g	0.49645(3)	0.77727(3)	0	0.00627(10)
O_1	4g	0.8797(2)	0.57741(17)	0	0.0123(3)
O_2	4h	0.83880(18)	0.76125(16)	1/2	0.0083(3)
O_3	4h	0.65673(19)	0.45974(15)	1/2	0.0087(3)
O_4	4g	0.6133(2)	0.64255(14)	0	0.0091(3)
O_5	4h	0.8821(2)	0.36128(14)	1/2	0.0083(3)
B	4h	0.7346(3)	0.3618(2)	1/2	0.0065(4)

подходов *ab initio* можно сравнить энергии различных катионно-упорядоченных конфигураций, определив, какое распределение катионов по позициям является наиболее выгодным.

В элементарной ячейке людвигита содержится 12 ионов переходных металлов, которые занимают четыре кристаллографические позиции: 2a, 2d, 4g и 4h. Структура людвигита изображена на рис. 2.

С помощью программного пакета Wien2K мы вычисляли полные энергии различных катионно-упорядоченных конфигураций для трех составов: $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Co}_{1.75}^{2+}\text{BO}_5$, $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.5}^{2+}\text{Co}_{1.5}^{2+}\text{BO}_5$, $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.75}^{2+}\text{Co}_{1.25}^{2+}\text{BO}_5$. В первом составе один ион кобальта замещается на ион никеля, во втором — два иона кобальта замещены ионами никеля, и в третьем — три иона кобальта замещены ионами никеля.

В программном пакете Wien2K используется метод линейаризованных присоединенных плоских волн с локальными орбиталями [18,19]. Обменно-корреляционная энергия рассчитывается в приближении методом наименьших квадратов (LSDA) [20] с учетом градиента

**Рис. 2.** Структура людвигита. Ионы переходных металлов обозначены самыми крупными кружками и пронумерованы цифрами от 1 до 12. Ионы 1 и 2 занимают позицию 2a, ионы 3 и 4 занимают позицию 2d, ионы 5–8 занимают позицию 4g, а ионы 9–12 — позицию 4h.

плотности [21], также учитываются корреляционные коэффициенты Хаббарда. В расчете мы использовали потенциалы $U = 0.52 \text{ Ry}$ и $J = 0 \text{ Ry}$ [22] для ионов переходных металлов. При нахождении полной энергии использовался набор из 400 k -точек в зоне Бриллюэна. Значение $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 6.0$ (R_{MT} — минимальный радиус МТ-сфер, K_{max} — вектор обрезания плоских волн). Точность расчета энергии составила $1 \mu\text{Ry}$. При проведении расчетов использовались следующие радиусы атомных сфер: 1.91 атомных единицы для ионов никеля, 1.86 at.u. для ионов кобальта, 1.13 at.u. для ионов бора и 1.31 at.u. — кислорода. Модифицированный метод тетраэдров Блэхла использовался при расчетах полной плотности состояний [23].

В табл. 4–6 приведены вычисленные разности энергий различных катионно-упорядоченных конфигураций по отношению к конфигурации с самой низкой энергией.

Как видно из табл. 4–6, ионы никеля в первую очередь замещают ионы кобальта в позициях 4g и 2a. Согласно данным, полученным методом дифракции нейтронов в людвигите Co_3BO_5 , позиции 2a, 2d, 4g заняты двухвалентными ионами кобальта, а позиция 4h — трехвалентными ионами кобальта в низкоспиновом состоянии [9]. Ионные радиусы двухвалентных ионов кобальта и никеля близки — $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$ и $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$. Тогда как ионные радиусы трехвалентных ионов кобальта значительно меньше: в высокоспиновом состоянии $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.061 \text{ nm}$, а в низкоспиновом состоянии $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.055 \text{ nm}$.

В табл. 7 приведены расстояния $Me-O$, а также заселенности двухвалентными катионами для каждой кристаллографической позиции для четырех соединений Ni_2GaBO_5 , Ni_2AlBO_5 , Co_3BO_5 и $\text{Co}^{3+}\text{Ni}_{0.33}^{2+}\text{Co}_{1.67}^{2+}\text{BO}_5$ [3,24].

Таблица 4. Вычисленные разности энергий ΔE различных катионно-упорядоченных конфигураций по отношению к конфигурации с самой низкой энергией для состава $Co^{3+}Ni_{0.25}^{2+}Co_{1.75}^{2+}BO_5$

№ иона	№ катионно-упорядоченного состояния												ΔE
	2a		2d		4g				4h				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Ni	Co	0.031396										
2	Co	Ni	Co	0.028042									
3	Co	Co	Co	Co	Ni	Co	0						
4	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Ni	Co	Co	Co	0.026700

Таблица 5. Вычисленные разности энергий ΔE различных катионно-упорядоченных конфигураций по отношению к конфигурации с самой низкой энергией для состава $Co^{3+}Ni_{0.5}^{2+}Co_{1.5}^{2+}BO_5$

№ иона	№ катионно-упорядоченного состояния												ΔE
	2a		2d		4g				4h				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Ni	Ni	Co	0.021299									
2	Co	Co	Ni	Ni	Co	0.017804							
3	Co	Co	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	Co	Co	Co	Co	0.078141
4	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	0.021322
5	Co	Ni	Ni	Co	0.0174404								
6	Ni	Co	Co	Co	Ni	Co	0						
7	Co	Ni	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Ni	Co	Co	Co	0.017698
8	Co	Ni	Co	Co	Ni	Co	0.01675						

Таблица 6. Вычисленные разности энергий различных катионно-упорядоченных конфигураций по отношению к конфигурации с самой низкой энергией для состава $Co^{3+}Ni_{0.75}^{2+}Co_{1.25}^{2+}BO_5$

№ иона	№ катионно-упорядоченного состояния												ΔE
	2a		2d		4g				4h				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Ni	Ni	Co	Co	Ni	Co	0						
2	Ni	Co	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	Co	Co	Co	Co	0.037859
3	Co	Ni	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	Co	Co	Co	Co	0.036366
4	Co	Ni	Co	Co	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	Co	Co	0.000383
5	Co	Ni	Co	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	Co	Co	Co	0.032364
6	Ni	Co	Co	Co	Co	Ni	Ni	Co	Co	Co	Co	Co	0.032362
7	Co	Ni	Co	Co	Ni	Co	Co	Ni	Co	Co	Co	Co	0.032373

Таблица 7. Расстояния d_{Me-O} для каждой кристаллографической позиции для соединений Ni_2GaBO_5 [24], Ni_2AlBO_5 [24], Co_3BO_5 [3] и $Co^{3+}Ni_{0.33}^{2+}Co_{1.67}^{2+}BO_5$ и ионный радиус трехвалентного иона $r_{Me^{3+}}$. Указаны по всем связям

Состав	Кристаллографическая позиция	2a	2d	4g	4h	$r_{Me^{3+}}$, nm
Ni_2GaBO_5	d_{Me-O} , Å/количество связей	2.004/2 2.094/4	2.038/2 2.061/4	1.948 2.015 2.102/2 2.105/2	2.052 2.065 1.942/2 2.067/2	0.063 (Ga ³⁺)
	$\langle d_{Me-O} \rangle$, Å	2.064	2.053	2.062	2.022	
	Заселенность, % для Ni ²⁺	100.0	100.0	100.0	0	
Ni_2AlBO_5	d_{Me-O} , Å/количество связей	1.972/2 2.070/4	1.97/2 2.012/4	1.96 2.054 2.093/2 2.103/2	1.99 2.01 1.89/2 2.045/2	0.052 (Al ³⁺)
	$\langle d_{Me-O} \rangle$, Å	2.037	1.998	2.067	1.978	
	Заселенность, % для Ni ²⁺	65.2	89.0	85.2	35.8	
Co_3BO_5	d_{Me-O} , Å/количество связей	1.998/2 2.142/4	1.988/2 2.101/4	1.944 2.047 2.113/2 2.135/2	1.97 1.98 1.920/2 1.978/2	0.055 (Co ³⁺ , в низкоспиновом состоянии)
	$\langle d_{Me-O} \rangle$, Å	2.094	2.063	2.081	1.957	
	Заселенность, % для Co ²⁺	100.0	100.0	100.0	0.0	
$Co^{3+}Ni_{0.33}^{2+}Co_{1.67}^{2+}BO_5$	d_{Me-O} , Å/количество связей	2.007/2 2.141/4	1.991/2 2.084/4	1.946 2.052 2.126/2 2.143/2	1.993 2.000 1.943/2 2.017/2	? (достоверно не известно)
	$\langle d_{Me-O} \rangle$, Å	2.096	2.053	2.089	1.985	
	Предполагаемая засел., % для Me ²⁺	100.0	100.0	100.0	0.0	

В соединениях Ni_2GaBO_5 и Co_3BO_5 позиции 2a, 2d, 4g заняты только двухвалентными ионами никеля и кобальта соответственно. Из табл. 7 видно, что средние расстояния $Me-O$ для позиций 2a, 2d, 4g в этих соединениях различаются менее чем на 1.5%, тогда как для позиции 4h разница составляет 3.5%. Ионный радиус галлия больше, чем ионный радиус трехвалентного кобальта в низкоспиновом состоянии, средняя длина связи Ga-O больше, чем Co-O. В соединении Ni_2AlBO_5 трехвалентный ион имеет самый маленький ионный радиус, в этом соединении трехвалентный ион присутствует с разной концентрацией во всех кристаллографических позициях, видно, что средняя длина связи $Me-O$ для позиции 2d меньше, чем для других составов в табл. 7. Замещение ионов кобальта на ионы никеля в соединении $Co^{3+}Ni_{0.33}^{2+}Co_{1.67}^{2+}BO_5$ приводит к изменению длин связей $Me-O$ в пределах 1–2% по отношению к Co_3BO_5 , в тех же пределах изменяется и средняя длина связей $Me-O$, в том числе для позиции 4h, что позволяет нам предположить, что ионы никеля замещают ионы кобальта в двухвалентном состоянии в позициях 2a, 2d, 4g.

4. Заключение

Методом сканирующей микроскопии был уточнен состав двух исследуемых твердых растворов: $Co^{3+}Ni_{0.33}^{2+}Co_{1.67}^{2+}BO_5$ и $Co^{3+}Ni_{0.59}^{2+}Co_{1.41}^{2+}BO_5$, определена кристаллическая структура, параметры решетки и координаты атомов. В рамках расчета *ab initio* энергий различных катионно-упорядоченных конфигураций было показано, что ионы никеля предпочитают замещать ионы кобальта в позициях 2a и 4g, что качественно согласуется с экспериментальными данными.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования.

Авторы выражают благодарность Е.М. Мошкиной за предоставленные для исследования образцы

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда

поддержки научной и научно-технической деятельности, проект № 23-12-20012 (<https://rscf.ru/project/23-12-20012/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Приложение

Таблица А1. Расстояния между атомами в соединении $Co^{3+}Ni_{0.33}^{2+}Co_{1.67}^{2+}BO_5$

$d (Me-O), \text{Å}$		$d (Me-Me), \text{Å}$		$d (B-O), \text{Å}$	
Co_1-O_4	2.0067(17)	$Co_1-Co_1^i$	2.9908(2)	$B-O_3$	1.379(3)
$Co_1-O_4^{vi}$	2.0068(17)	$Co_1-Co_1^{iii}$	2.9908(2)	$B-O_5$	1.370(3)
Co_1-O_3	2.1418(13)			$B-O_2^{xvi}$	1.385(3)
$Co_1-O_3^{iv}$	2.1418(13)				
$Co_1-O_3^{iii}$	2.1418(13)				
$Co_1-O_3^{vi}$	2.1418(13)				
$Co_2-O_5^{iv}$	1.9910(17)	$Co_2-Co_2^v$	2.7566(3)	—	—
$Co_2-O_5^v$	1.9910(17)	$Co_2-Co_2^{iv}$	2.7566(3)		
$Co_2-O_1^{vi}$	2.0847(13)	$Co_2-Co_2^{iii}$	2.9908(2)		
$Co_2-O_1^{vii}$	2.0847(13)	$Co_2-Co_2^i$	2.9908(2)		
$Co_2-O_2^{iv}$	2.0847(13)				
$Co_2-O_1^v$	2.0847(13)				
Co_3-O_4	1.9456(18)	$Co_3-Co_3^{iii}$	2.9908(2)	—	—
$Co_3-O_1^{viii}$	2.052(2)	$Co_3-Co_3^i$	2.9908(2)		
$Co_3-O_3^x$	2.1265(13)				
$Co_3-O_5^x$	2.1265(13)				
$Co_3-O_2^{viii}$	2.1430(12)				
$Co_3-O_2^{xi}$	2.1430(12)				
$Co_4-O_4^i$	1.9431(12)	$Co_4-Co_2^{ii}$	2.7566(3)	—	—
Co_4-O_4	1.9431(12)	$Co_4-Co_4^i$	2.9908(2)		
Co_4-O_3	1.9930(19)	$Co_4-Co_4^{iii}$	2.9908(2)		
Co_4-O_2	1.9998(19)				
Co_4-O_1	2.0170(13)				
$Co_4-O_1^i$	2.0170(13)				

Коды симметрии:

- (i) $x, y, z-1$; (ii) $x+1, y, z$;
 (iii) $x, y, z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$;
 (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$;
 (vii) $x-1, y, z-1$; (viii) $x-1/2, -y+3/2, z$;
 (ix) $-x+3/2, y+1/2, -z+1$;
 (x) $-x+3/2, y+1/2, -z$;
 (xi) $x-1/2, -y+3/2, z+1$; (xii) $x+1/2, -y+3/2, z$;
 (xiii) $x+1, y, z+1$; (xiv) $x+1/2, -y+3/2, z-1$;
 (xv) $-x+3/2, y-1/2, -z+1$;
 (xvi) $-x+3/2, y-1/2, -z$.

Список литературы

- [1] R.E. Newnham, R.P. Santoro, P.F. Seal, G.R. Stallings. *Physica Status Solidi (b)* **16**, 1, K17 (1966).
- [2] H. Effenberger, F. Pertlik. *Z. Kristallographie* **166**, 1–4, 129 (1984).
- [3] A. Utzolino, K. Bluhm. *Z. Naturforsch.* **51b**, 1433 (1996).
- [4] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Søtofte, N. Thorup. *Z. Kristallographie* **189**, 1–4, 33 (1989).
- [5] R. Norrestam, M. Kritikos, A. Sjödin. *J. Solid State Chem.* **114**, 2, 311 (1995).
- [6] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, P. Gibart, M. Robbins, R.C. Sherwood. *J. Chem. Phys.* **60**, 5, 1899 (1974).
- [7] P.C. Бубнова, Ю.П. Бирюков, С.К. Филатов. *Ж. неорг. химии* **69**, 3, 335 (2024). [R.S. Bubnova, Y.P. Biryukov, S.K. Filatov. *Russ. J. Inorg. Chem.* (2024). <https://doi.org/10.1134/S0036023623603434>]
- [8] L.N. Bezmaternykh, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, E.V. Eremin, O.A. Bayukov, I.I. Nazarenko, D.A. Velikanov. *Physica Status Solidi b* **249**, 8, 1628 (2012).
- [9] D.C. Freitas, C.P.C. Medrano, D.R. Sanchez, M. Nuñez Regueiro, J.A. Rodríguez-Velamazán, M.A. Continentino. *Phys. Rev. B* **94**, 17, 174409 (2016).
- [10] B. Tekin, H. Güler. *Mater. Chem. Phys.* **108**, 1, 88 (2008).
- [11] H. Güler, B. Tekin. *Inorg. Mater.* **45**, 5, 538 (2009).
- [12] S. Sofronova, E. Moshkina, A. Chernyshev, A. Vasiliev, N.G. Maximov, A. Aleksandrovsky, T. Andryushchenko, A. Shabanov. *CrystEngComm* **26**, 19, 2536 (2024).
- [13] J.P. Attfield, J.F. Clarke, D.A. Perkins. *Physica B: Condens. Matter* **180–181**, Part 2, 581 (1992).
- [14] P. Bordet, E. Suard. *Phys. Rev. B* **79**, 14, 144408 (2009).
- [15] С.Н. Софронова, Е.В. Еремин, Е.М. Мошкина, А.В. Селянина, Г.Н. Бондаренко, А.В. Шабанов. *ФТТ* **64**, 11, 1781 (2022). [S.N. Sofronova, E.V. Eremin, E.M. Moshkina, A.V. Selyanina, G.N. Bondarenko, A.V. Shabanov. *Phys. Solid State* **64**, 11, 1743 (2022).]
- [16] С.Н. Софронова, Е.В. Еремин, А.А. Велигжанин, А.В. Чернышов, А.В. Карташев, Д.А. Великанов. *ФТТ* **65**, 2, 268 (2023). [S.N. Sofronova, E.V. Eremin, A.A. Veligzhanin, A.V. Chernyshov, A.V. Kartashev, D.A. Velikanov. *Phys. Solid State* **65**, 2, 260 (2023).]
- [17] E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin, S. Sofronova, A. Kartashev, A. Dubrovskiy, L. Bezmaternykh. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 24, 245801 (2017).
- [18] K. Schwarz, P. Blaha. In: R. Dronkowski, S. Kikkawa, A. Stein. *Handbook of Solid State Chemistry, Theoretical Description*, v. 5. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (2017). Ch. 8, p. 227.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks. *J. Chem. Phys.* **152**, 7, 074101 (2020).
- [20] J. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 23, 13244 (1992).
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [22] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 3, 943 (1991).
- [23] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, 23, 16223 (1994).
- [24] K. Bluhm, H. Müller-Buschbaum. *Z. anorg. allg. Chemie* **582**, 1, 15 (1990).

Редактор Е.В. Толстякова