

04,11,19

Эффект катионного замещения во фторкислородных молибдатах $(\text{NH})_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$

© Е.В. Богданов¹, А.Д. Васильев^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,2}, Н.М. Лапташ³¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия² Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия³ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: evbogdanov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2010 г.)

Выполнены теплофизические и структурные исследования твердых растворов оксифторидов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ (A : Cs, Rb, K). Выяснен характер влияния катионных замещений на устойчивость исходной фазы (пр. гр. *Cmcm*) и механизм фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062), гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-1011.2008.2).

1. Введение

Ранее было показано, что замещение центрального катиона W на Mo в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{MeO}_2\text{F}_4$ с ромбической структурой (пр. гр. *Cmcm*) приводит к значительному изменению температур фазовых переходов и их восприимчивости к внешним давлениям, однако практически не влияет на соответствующие изменения энтропии [1,2]. Такое поведение термодинамических свойств связано с различными механизмами структурных искажений: в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (*Cmcm* → *P-1* → ?) происходит полное упорядочение лигандов и частичное упорядочение аммонийных групп, а в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (*Cmcm* → *Pnma* → ?) полному упорядочению аммонийных групп сопутствует частичное упорядочение лигандов [3,4]. В результате происходит изменение и природы фазового перехода с сегнетоэластической на антисегнетоэлектрическую.

Активная роль аммонийной группы в механизме изменений структуры установлена при исследовании $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [5]. Дейтерирование практически не влияет на температуры фазовых переходов и последовательность изменения структуры, но приводит к существенному уменьшению энтропии высокотемпературного перехода вследствие более заторможенных колебаний дейтронной группы, а также к значительному росту барического коэффициента низкотемпературного превращения.

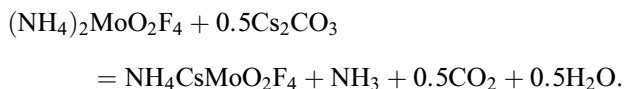
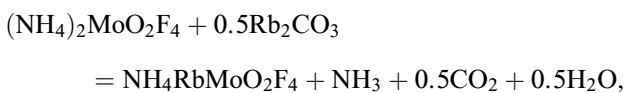
О наличии фазовых переходов в соединениях $\text{A}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ с атомарными катионами Cs, K, Rb в литературе сведения отсутствуют. В [6] показано, что $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ обладает ромбической симметрией при комнатной температуре (пр. гр. *Amam*, $Z = 4$, что эквивалентно группе *Cmcm* при ином выборе осей), причем

часть атомов фтора и кислорода оказались разупорядоченными. По данным электронографических исследований исходная структура $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ является тетрагональной (пр. гр. *P4/nmm*, $Z = 4$) с полным упорядочением атомов F и O [7]. Таким образом, только в $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ можно было рассчитывать наблюдать фазовый переход, связанный, в частности, с упорядочением лигандов.

С целью более глубокого выяснения роли аммонийной группы в механизмах фазовых переходов выполнены исследования термодинамических свойств и структуры ряда твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ (A : Cs, Rb, K) и $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

2. Синтез и рост кристаллов, структура

Для синтеза твердых растворов $(\text{NH})_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) исходными компонентами служили соединение $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и соответствующий фторид или карбонат щелочного металла, взятые в стехиометрических соотношениях согласно реакциям



Смесь реагентов растворяли при нагревании в HF. Из полученного раствора при медленном испарении на воздухе вырастали кристаллы $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$. Состав образующихся комплексов контролировался по содержанию аммония, определяемого методом

Кьельдаля, и ИК-спектроскопией и оказался следующим: $(\text{NH}_4)_{1.8}\text{Cs}_{0.2}\text{MoO}_2\text{F}_4$ (в дальнейшем будем обозначать ННС), $(\text{NH}_4)_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{MoO}_2\text{F}_4$ (ННК) и $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ с $x = 0.5, 0.8, 1$ (NHR $_x$).

Синтез кристаллов $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ осуществлялся двумя путями. Во-первых, описанным выше способом при определенном соотношении исходных реактивов. Во-вторых, молибденовую кислоту, содержащую до 5 ат.% аммония, смешивали с карбонатом рубидия в платиновой чашке и выдерживали при 300–400°C до удаления аммиака. Полученный Rb_2MoO_4 смачивался водой и обрабатывался раствором HF при нагревании. Кристаллический осадок $\text{Rb}_5\text{Mo}_3\text{O}_6\text{F}_{11}$ отфильтровывали, и из маточного раствора при медленном испарении на воздухе формировались призматические кристаллы $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Рентгеновские исследования на монокристалльном дифрактометре Smart Apex II показали, что при комнатной температуре все образцы характеризуются ромбической симметрией с пр. гр. *Cmcm*. В процессе уточнения структуры был определен действительный состав твердых растворов, который, за исключением соединения с калием, оказался весьма близким к определенному химическому анализу. Уточненные концентрации замещающих катионов составили: в ННС — $x = 0.19$, ННК — $x = 0.43$, NHR — $x = 0.52, 0.83$ и 1.01.

3. Влияние замещения одновалентных катионов на неустойчивость ромбической структуры

Для получения информации о наличии фазовых переходов, их температурах и энергетических величинах были выполнены исследования серии синтезированных твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($A : \text{Cs, Rb, K}$) методом дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10. Измерения проводились в интервале температур 120–400 К со скоростью 8 К/мин в режимах нагрева и охлаждения на образцах массой 0.1–0.2 г.

На первом этапе измерения выполнены на твердых растворах ННС, NHR $_{0.5}$ и ННК. Обнаруженное anomalous поведение теплоемкости $\Delta C_p(T)$, представленное на рис. 1, где для сравнения приведена также кривая $\Delta C_p(T)$ для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, свидетельствует о наличии фазовых переходов во всех образцах. В соответствии с данными рентгеновских исследований первая искаженная фаза исследованных твердых растворов является ромбической (пр. гр. *Pnma*), как и в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Для твердого раствора ННС обнаружена только одна аномалия теплоемкости при T_1 (см. таблицу), характеризующаяся меньшей по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ величиной максимума ΔC_p (рис. 1). Путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$ определена величина изменения энтальпии $\Delta H_1 = 1600 \text{ J/mol}$, которая тоже уменьшилась по отношению к энтальпии исходного кристалла $\Delta H_\Sigma = 3200 \text{ J/mol}$.

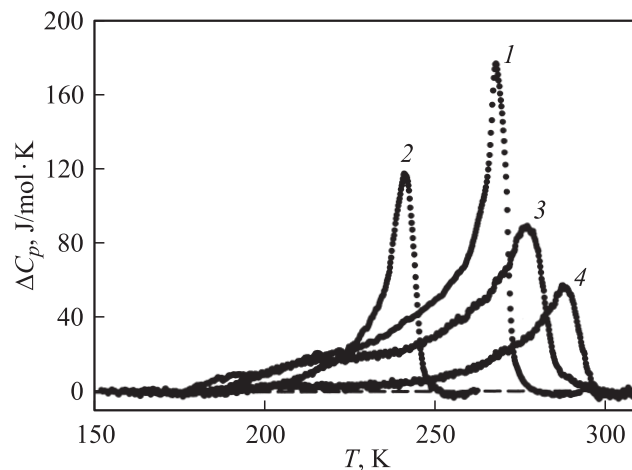


Рис. 1. Температурные зависимости избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (1), ННС (2), NHR $_{0.5}$ (3) и ННК (4).

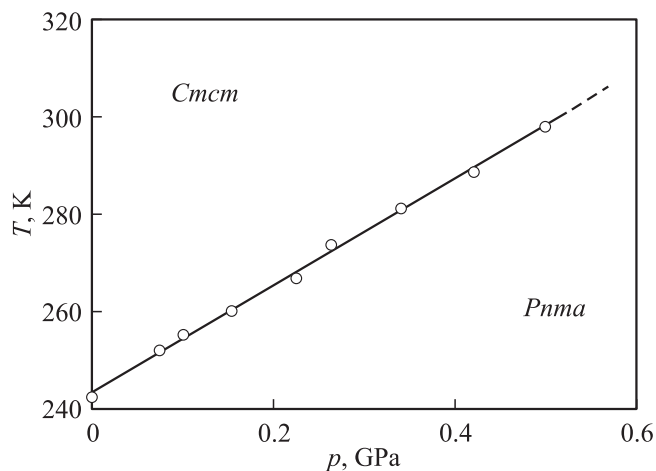


Рис. 2. Экспериментальная фазовая T - p -диаграмма $(\text{NH}_4)_{1.8}\text{Cs}_{0.2}\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Замещения $\text{K} \rightarrow \text{NH}_4$ и $\text{Rb}_{0.5} \rightarrow \text{NH}_4$ не повлияли на количество аномалий теплоемкости, наблюдавшихся в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$: в обоих образцах были зарегистрированы два пика ΔC_p (см. рис. 1 и таблицу). Суммарные величины энтальпии составили $\Delta H_\Sigma = 1600 \text{ J/mol}$ (ННК) и $\Delta H_\Sigma = 2700 \text{ J/mol}$ (NHR $_{0.5}$). Таким образом, при всех типах замещения энтальпия фазовых переходов уменьшается по сравнению с исходным $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Исследования влияния гидростатического давления на температуры фазовых переходов, выполненные с использованием метода ДТА по методике, описанной в [8] были успешными только для ННС. В интервале 0–0.5 GPa (рис. 2) зависимость температуры фазового перехода от давления описывается уравнением $T(p) = 242 + 110.5p$. Таким образом, замещение $\text{Cs} \rightarrow (\text{NH}_4)$ приводит не только к снижению температуры T_1 , но и к значительному увеличению барического коэффициента $dT_1/dp = 110.5 \pm 0.5 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ по сравнению с аммонийным молибденовым соединением ($dT_1/dp \approx 98 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ [2]).

Температуры и энтропии фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$, полученные методом ДСМ, и объем элементарной ячейки V в фазе $Cmcm$

Соединение	$V, \text{Å}^3$	T_1, K	$\delta T_1, \text{K}$	$\Delta S_1, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	T_2, K	$\Delta S_2, \text{J/mol} \cdot \text{K}$
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	612.05	268	2.8	10.8(18.2* [2])	191	2.5
NHC	626.24	242	4.8	6.9	—	—
NHK	605.65	288	3.9	4.7	204	0.5
$\text{NHR}_{0.5}$	611.76	277	3.2	9.1	210	1.7
$\text{NHR}_{0.8}$	609.36	281	2.3	8.4	220.0	1.4
$\text{NHR}_{1.0}$	610.76	283	3.3	7.4	219.6	1.7
$\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	606.79	257		9.2*	210	1.2*

Примечание. * — данные исследований методом адиабатической калориметрии.

Среди соединений $\text{A}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ с атомарными катионами только в $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, имеющем разупорядоченную ромбическую структуру [6], можно предполагать наличие фазовых переходов, связанных с упорядочением лигандов при понижении температуры. Именно поэтому исследования методом ДСМ были продолжены на серии твердых растворов NHR_x и привели к обнаружению во всех образцах аномалий теплоемкости, связанных со структурными превращениями. Результаты представлены на рис. 3 и в таблице.

Увеличение концентрации рубидия приводит к изменениям температур фазовых переходов в сравнительно узких интервалах температур (см таблицу), но сопровождается значительным размытием аномалий теплоемкости. Одним из важных результатов калориметрического исследования является возможность фиксации фазовых переходов при T_1 и T_2 даже в образцах NHR_x с высокой концентрацией Rb. На температурной зависимости $\Delta C_p(T)$ для $\text{NHR}_{1.0}$ наблюдалась еще одна аномалия теплоемкости между температурами T_1 и T_2 , природа которой пока остается неизвестной.

Объем элементарной ячейки в фазе $Cmcm$ всех исследованных твердых растворов приведен в таблице.

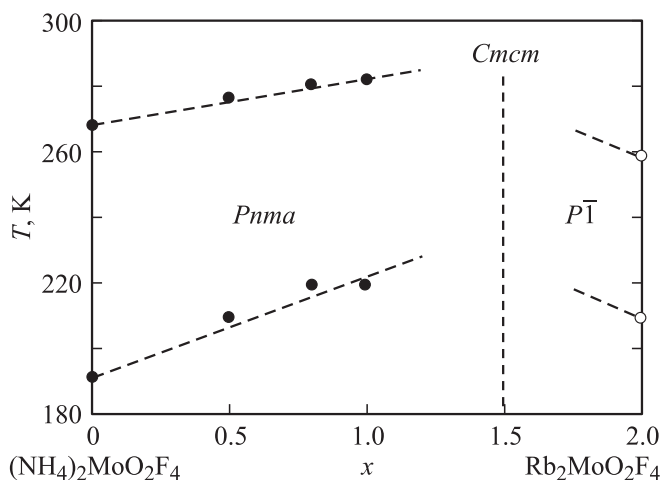


Рис. 3. Фазовая диаграмма температура–концентрация для $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{Rb}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Низкотемпературная фаза во всех составах осталась ромбической ($Pnma$), как и в аммонийном соединении $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

Аномального поведения теплоемкости $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ в ДСМ-экспериментах не обнаружено. Однако при сравнении данных рентгеновских исследований этого кристалла при комнатной (пр. гр. $Cmcm$) и низких температурах установлено, что в районе $\sim 260 \text{ K}$ происходит изменение симметрии. Предварительные результаты свидетельствуют о том, что искаженная фаза является не ромбической (пр. гр. $Pnma$), как в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и во всех исследованных в работе твердых растворах $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$, а триклинной (пр. гр. $P\bar{1}$), которая была определена для оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [3]. Основываясь на совокупности калориметрических и структурных данных, можно было предполагать, что $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ испытывает фазовый переход второго рода, который не всегда фиксируется методом ДСМ. На следующем этапе измерения теплоемкости этого оксифторида выполнены на адиабатическом калориметре, обладающем значительно более высокой чувствительностью.

4. Исследования теплоемкости $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$

Результаты измерения температурной зависимости молярной теплоемкости кристалла $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ представлены на рис. 4. Аномальное поведение теплоемкости обнаружено в диапазоне от 200 до 310 K с локальными максимумами при температурах $T_1 = 256.50 \pm 0.5 \text{ K}$ и $T_2 = 210 \pm 2 \text{ K}$. Величина T_1 удовлетворительно согласуется с температурой, при которой наблюдались изменения симметрии кристалла. Характер температурной зависимости теплоемкости свидетельствует о том, что $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ действительно претерпевает при T_1 фазовый переход второго рода.

Для определения интегральных характеристик фазовых переходов выполнено разделение молярной теплоемкости $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ на регулярную составляющую и аномальный вклад, связанный с фазовыми переходами. Экспериментальные данные $C_p(T)$ значительно выше T_1 и ниже T_2 были аппроксимированы полиномиальной

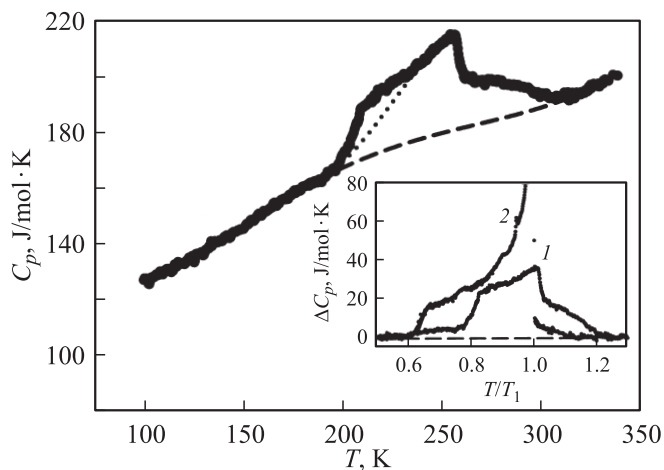


Рис. 4. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На вставке — соотношение аномальных теплоемкостей $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (1) и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (2).

функцией с интерполяцией на область аномального поведения теплоемкости (штриховая линия на рис. 4). Интегрирование по температуре функции $\Delta C_p(T)$ во всем интервале существования аномальной теплоемкости (190–320 К) позволило определить суммарное изменение энтальпии $\Sigma \Delta H_i = 2400 \pm 60 \text{ J/mol}$. Примерное разделение вкладов энтальпии от двух переходов (рис. 4, пунктирная линия) приводит к результатам: $\Delta H_1 \approx 2100 \text{ J/mol}$ и $\Delta H_2 \approx 270 \text{ J/mol}$. Соответствующие изменения энтропии составили $\Delta S_1 = 9.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ и $\Delta S_2 = 1.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Температурная зависимость аномальной теплоемкости представлена на вставке к рис. 4, где для сравнения приведены данные для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [2]. Интересно, что детали обеих зависимостей идентичны: наличие аномальной теплоемкости выше T_1 , поведение в интервале $T_1 - T_2$. Однако замещение $\text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$ привело к сужению этого интервала, к изменению первого рода перехода при T_1 на второй и к существенному уменьшению энтропии, связанной с последовательностью переходов (см. таблицу).

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ не было обнаружено каких-либо заметных аномалий в исследованном диапазоне температур 100–350 К.

5. Сравнение эффектов химического и гидростатического давлений в молибденовых оксифторидах

В отличие от внешнего (гидростатического и одноосного) давления химическое давление (изменяемое путем всевозможных замещений структурных элементов) может вызвать как уменьшение, так и увеличение объема элементарной ячейки кристалла. Последний случай мож-

но рассматривать, как связанный с уменьшением внутреннего давления, если знак изменения температуры фазового перехода противоположен знаку барического коэффициента dT/dp .

Для исследованных твердых растворов при концентрации замещающего катиона $x \leq 1$ знак смещения температуры перехода из фазы *Стет* dT_1/dx соответствует знаку, ожидаемому из фазовой $T-p$ -диаграммы.

Частичное замещение аммонийной группы NH_4 катионами Cs с большим ионным радиусом сопровождается довольно значительным увеличением объема элементарной ячейки V ($\sim 2.3\%$) (рис. 5 и таблица), которое можно рассматривать, как обусловленное приложением внутреннего „отрицательного“ давления. Используя экспериментальное значение барического коэффициента для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($dT_1/dp \approx 98 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ [2]), можно оценить величину давления, необходимого для понижения температуры T_1 от 268 К в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ до 242 К, где при атмосферном давлении наблюдается переход в ННС. Это давление должно составлять $p \sim (-0.3 \text{ GPa})$. Однако, если это же давление приложить к ННС, для которого $dT_1/dp \approx 110.5 \text{ K/GPa}$, то получим величину $T_1 \approx 280 \text{ K}$, превышающую температуру перехода в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Причин такого несоответствия может быть по крайней мере две. Во-первых, это нелинейность границы между фазами *Стет* и *Пнта*. Во-вторых, и скорее всего, различие барических коэффициентов для $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и ННС в немалой степени обусловлено тем, что при замещении $\text{Cs} \rightarrow \text{NH}_4$ происходит изменение не только размера эффективного одновалентного катиона, но и его формы. В соответствии с фазовой $T-p$ -диаграммой $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ область существования промежуточной фазы сужается при отрицательных давлениях. И при $p \approx (-0.3 \text{ GPa})$ температура T_2 должна быть очень близка к нижнему пределу температурного интервала исследований на ДСМ. Вполне вероятно, что именно по этой причине не наблюдалась низкотемпературная аномалия теплоемкости в ННС.

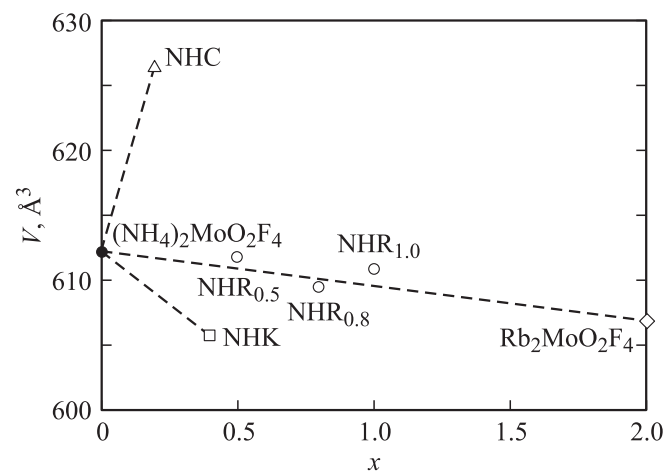


Рис. 5. Фазовая диаграмма объем элементарной ячейки–концентрация для твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{MoO}_2\text{F}_4$.

Ионный радиус атома калия меньше, чем у аммонийной группы, поэтому замещение $K \rightarrow NH_4$ приводит к ожидаемому уменьшению объема элементарной ячейки V на $\sim 1\%$ (см. рис. 5 и таблицу). Рассуждения, использованные выше для NHС, позволяют утверждать, что рост температуры T_1 на ~ 20 К в НК связан с изменением избыточного внутреннего давления в пределах $p \sim 0.2$ ГПа.

Оба рассмотренных случая замещения связаны со сравнительно небольшими концентрациями заместителей. Более подробно изучен ряд твердых растворов NH_4R_x . Наблюдалось регулярное изменение объема элементарной ячейки V с ростом концентрации x (см. рис. 5 и таблицу). Благодаря близким значениям ионных радиусов NH_4^+ и Rb^+ величина объема ячейки кристаллов с $x \leq 1$ колеблется в пределах десятых долей процента. При этом температуры обоих переходов растут, но скорость изменения T_1 меньше, и она достигает максимума при $x = 1$. Полное замещение аммонийной группы приводит к тому, что в $Rb_2MoO_2F_4$ температуры переходов уменьшаются. Такое поведение можно объяснить, например, тем, что на начальной стадии ($x \leq 1$) замещение $Rb \rightarrow NH_4$ происходит лишь в одной из неэквивалентных кристаллографических позиций, занимаемых аммонийной группой, а при $x > 1$ заполнение другой позиции сопровождается значительным изменением характера межатомных взаимодействий. И как результат $Rb_2MoO_2F_4$ с объемом ячейки почти на 1% меньше, чем у $(NH_4)_2MoO_2F_4$, испытывает фазовый переход в фазу с симметрией $P-1$, а не $Pnma$, которая была определена для всех составов твердых растворов. Следует отметить, что низкотемпературная фаза $P-1$ характерна и для $(NH_4)_2WO_2F_4$ [1], также имеющего объем элементарной ячейки $V = 608.9 \text{ \AA}^3$ меньше объема $(NH_4)_2MoO_2F_4$, хотя ионные радиусы центральных атомов этих оксифторидов очень близки: $R_{W^{+6}} = 0.60 \text{ \AA}$, $R_{Mo^{+6}} = 0.59 \text{ \AA}$.

При уточнении структуры методом монокристалльного рентгеновского дифрактометра действительно было установлено, что замещающие катионы разного вида неравномерно заселяют в структуре твердых растворов две неэквивалентные позиции, занимаемые аммонийными группами.

Следует также обратить внимание на то, что во всех твердых растворах переход из фазы $Smct$ сопровождается довольно большим температурным гистерезисом, величина которого меняется не очень сильно с изменением концентрации катиона-заместителя (см. таблицу). И величины изменения энтропии при обоих фазовых переходах хотя и уменьшаются в твердых растворах, но изменяются от состава к составу в пределах погрешности их определения методом ДСМ. Исключение составляет лишь НК, в котором величины ΔS_1 и ΔS_2 уменьшились в несколько раз.

Несомненный интерес представляет сравнение эффекта замещения тетраэдрического катиона сферическим на устойчивость исходных фаз ромбических $(NH_4)_{2-x}A_xMoO_2F_4$ ($Smct$) и кубических

$(NH_4)_{3-x}A_xMoO_3F_3$ ($Fm-3m$) [9–11] оксифторидов. В первом типе структур октаэдрические анионы MoO_2F_4 изолированы, а во втором полиэдры MoO_3F_3 и $A_xO_3F_3$ связаны общими лигандами в их вершинах. С одной стороны, для обоих типов структур характерно значительное уменьшение энтропии переходов из исходных фаз в результате замещения $A \rightarrow NH_4$, с другой — в ромбических кристаллах нет такого существенного изменения температуры перехода, как в кубических.

6. Заключение

Изменение химического давления в оксифторидах $(NH_4)_{2-x}A_xMeO_2F_4$ за счет замещения одновалентного тетраэдрического катиона на сферический позволяет регулировать устойчивость фазы $Smct$ по отношению к изменению как температуры, так и давления, изменяет род и энтропию фазового перехода при T_1 , но мало влияет на аномальное поведение кристаллов при T_2 . Совокупность установленных фактов, а также значительное уменьшение энтропии перехода из фазы $Smct$ в $Rb_2MoO_2F_4$ по сравнению с $(NH_4)_2MoO_2F_4$ позволяют заключить, что аммонийный катион играет важную роль в механизме этого структурного превращения.

Выражаем глубокую признательность А.А. Удовенко (ИХ ДВО РАН) за любезно предоставленные структурные данные для $Rb_2MoO_2F_4$.

Список литературы

- [1] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 4, 711 (2006).
- [2] В.Д. Фокина, Е.В. Богданов, Е.И. Погорельцев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёрв, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 1, 148 (2010).
- [3] А.А. Udoenko, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **64**, 645 (2008).
- [4] А.А. Udoenko, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. Acta Cryst. B **66**, 34 (2010).
- [5] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова. ФТТ **49**, 6, 1093 (2007).
- [6] В.С. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, Т.С. Ходашова. ЖСХ **13**, 3, 461 (1972).
- [7] Г.З. Пинскер, В.Г. Кузнецова. Кристаллография **13**, 1, 74 (1968).
- [8] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. ФТТ **46**, 5, 888 (2004).
- [9] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. ФТТ **49**, 1, 136 (2007).
- [10] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. ФТТ **50**, 3, 497 (2008).
- [11] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagemmuller. Ferroelectrics **26**, 767 (1980).