

# Исследование структуры, физических свойств и фазового перехода в SrAlF<sub>5</sub>

© С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко\*, М.В. Горев, А.Д. Васильев, С.И. Лобанов\*

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

\* Институт геологии и минералогии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru, lisa@uiggm.ncs.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2009 г.  
В окончательной редакции 1 августа 2009 г.)

Выращены кристаллы SrAlF<sub>5</sub> из расплава методом Бриджмена и путем спекания компонент. Проведены поляризационно-оптические исследования, измерения коэффициентов теплового расширения и двулучепреломления в широком температурном диапазоне. Измерен электромеханический коэффициент  $d_{33}$ , исследовались вторая оптическая гармоника, петля диэлектрического гистерезиса и оптическое качество кристалла. Рентгеноструктурные исследования выполнены для идентификации веществ. Показано, что при данных условиях роста получают кристаллы SrAlF<sub>5</sub> с симметрией  $I4_1/a$ , не имеющие структурных фазовых переходов в области температур 100–800 К. Обнаружены кристаллические включения оксифторида AlOF в кристаллах, выращенных с избытком AlF<sub>3</sub>. Двулучепреломление кристалла AlOF на порядок выше, чем в SrAlF<sub>5</sub>, не зависит от температуры и не имеет аномалий до 800 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00442), Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34.

## 1. Введение

Фтористые соединения активно исследуются в качестве возможных материалов для разного рода оптических применений из-за их уникальных свойств: прозрачности в широкой области спектра, высокой устойчивости к оптическим повреждениям, возможности легирования трехвалентными редкоземельными ионами. Исследования фазовой диаграммы системы соединений SrF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub> [1–3] позволили обнаружить целый ряд соединений: моноклинный  $\alpha$ -SrAlF<sub>5</sub> [1], тетрагональный  $\beta$ -SrAlF<sub>5</sub> [2], тетрагональный Sr<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub>, ромбический Sr<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>16</sub> [3].

Тетрагональный кристалл  $\beta$ -SrAlF<sub>5</sub> (SAF) имеет окно прозрачности 0.16–10  $\mu\text{m}$  [4] и рассматривается в качестве матрицы для перестраиваемого твердотельного лазера в ультрафиолетовой, видимой и ИК-областях спектра [5–7]. Кроме того, он исследуется как возможный материал для преобразования частоты излучения на периодической полярной структуре (quasi-phase matching technique) [4,8]. Последнее положение основывается на исследованиях [9,10], где исходя из структурных данных и в соответствии группой симметрии  $I4$  (или  $P4$ ) сделано предположение о реализации сегнетоэлектрической фазы в кристалле, предсказано наличие фазового перехода из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое при  $T_0 \approx 685$  К и рассчитана величина спонтанной поляризации  $P_s \approx 9\text{--}48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Кроме того, получены достаточно убедительные экспериментальные подтверждения наличия сегнетоэлектрического состояния при комнатной температуре: измерена величина электромеханического коэффициента  $d_{33} \approx 0.1\text{--}0.8 \cdot 10^{-12}$  C/N

(разброс значений  $d_{33}$  на разных образцах объясняется влиянием доменов), обнаружена генерация второй оптической гармоники (SHG) на уровне кварца на порошковых образцах [10], наблюдалась петля диэлектрического гистерезиса [4]. Были обнаружены аномалии теплоемкости, диэлектрической проницаемости [10] и двулучепреломления [11] вблизи 700 К.

В то же время существует большое количество работ, в том числе и структурных, где доказывается присутствие центра инверсии в этом кристалле, таким образом, отрицается возможность сегнетоэлектрического состояния [12–14]. Рассматриваются два возможных centrosymmetric варианта симметрии кристалла SAF при комнатной температуре:  $I4/m$  с параметрами  $a = b = 14.059$ ,  $c = 7.1612 \text{ \AA}$ ,  $Z = 16$  (малая ячейка) и  $I4_1/a$  с параметрами  $a = b = 19.882$ ,  $c = 14.322 \text{ \AA}$ ,  $Z = 64$  (большая ячейка) [12]. В первом варианте структуры предполагается разупорядочение атомов фтора в димерных анионных группах [Al<sub>2</sub>F<sub>10</sub>], тогда как во втором атомы фтора упорядочены. Предпочтительным вариантом в работе [12] выбрана группа симметрии  $I4_1/a$  из-за наблюдения слабых сверхструктурных рефлексов ( $hkl$ ), где  $l = 5$ . Изучение поляризационных спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров также показало наличие в кристалле центра инверсии [13]. Исследования диэлектрических свойств и проводимости [14] подтвердили существование аномалии низкочастотной диэлектрической проницаемости при температурах  $T_{0\uparrow} = 715$  К и  $T_{0\downarrow} = 710$  К, в области предполагаемого структурного фазового перехода  $I4_1/a \leftrightarrow I4/m$ , сопровождающегося упорядочением фторов в комплексах [Al<sub>2</sub>F<sub>10</sub>]. Показано, что проводимость кристалла как

вдоль оси четвертого порядка, так и перпендикулярно ей увеличивается на четыре порядка величины в интервале температур от комнатной до  $\sim 750$  К. Такое увеличение числа носителей заряда от температуры позволило авторам [14] поставить это соединение в один ряд с твердыми электролитами.

Таким образом, несмотря на значительное число работ, имеющиеся результаты противоречивы. Это касается наличия или отсутствия центра инверсии в кристалле, а также интерпретации существующих результатов. Так, необычная форма петли диэлектрического гистерезиса [4], не позволившая определить величину коэрцитивного поля, с точки зрения авторов [14], скорее указывает на наличие проводимости в образце. Авторы [4,8,10] наблюдали генерацию второй оптической гармоники на порошковых образцах, тогда как измерения уровня SHG и электрооптических коэффициентов на монокристаллах хорошего оптического качества привели к отрицательному результату [14]. Кристаллы для исследований выращивались из расплава разными способами. При этом потерю  $\text{AlF}_3$  вследствие его летучести в процессе роста устраняли разными способами. При выращивании в замкнутом объеме потерю  $\text{AlF}_3$  сдерживали повышенным давлением газов над расплавом [11–15]. В методе Чохральского [4,8,15] использовалась нестехиометричная закладка компонент, достигающая 40%. Показано, что полученные таким образом кристаллы могли включать в себя оксидные и оксифторидные фазы [15].

В настоящей работе проведены исследования физических характеристик кристалла  $\text{SAF}$ : тепловое расширение, двулучепреломление в широком температурном диапазоне (400–800 К) с целью исследования фазового перехода вблизи 700 К. Измерен электромеханический коэффициент, исследовалась вторая гармоника и оптическое качество кристалла. Эксперименты проведены на образцах, выращенных различными методами и с разной степенью стехиометрии. Рентгеноструктурные исследования выполнены для идентификации вещества.

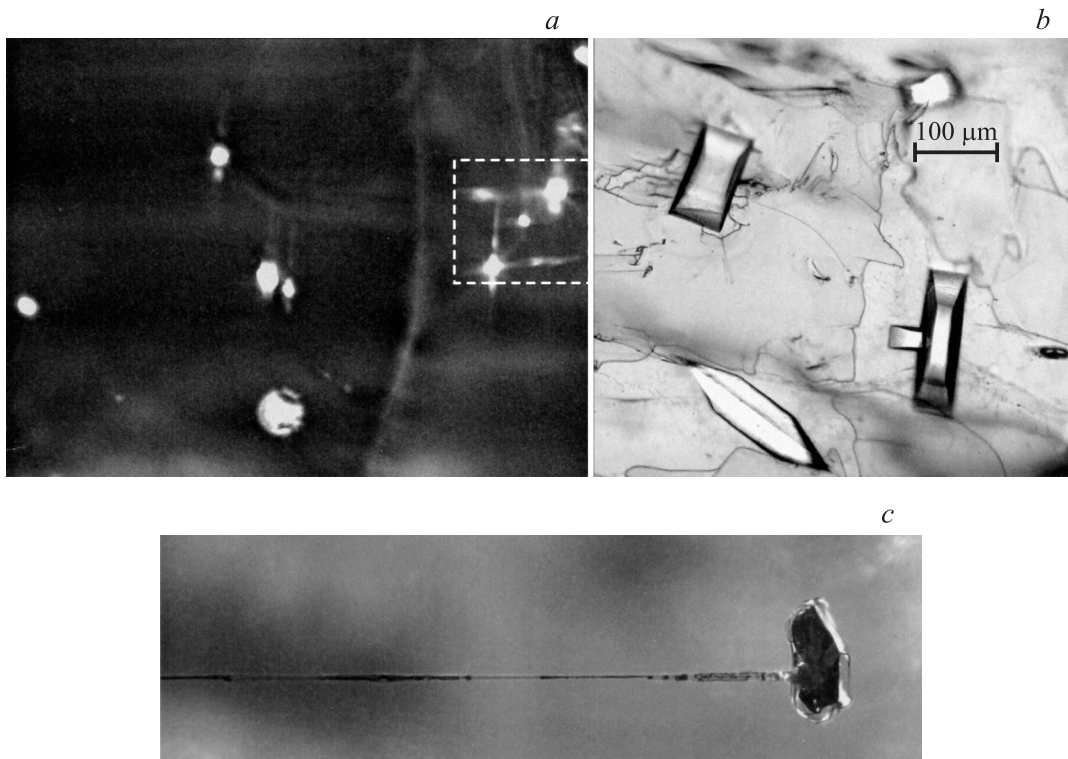
## 2. Экспериментальные результаты

Кристаллы для исследований выращивались из расплава исходных компонент  $\text{AlF}_3$  (99.99) и  $\text{SrF}_2$  (99.99) при высоких температурах ( $\sim 1600$  К) или спеканием их при сравнительно низких. Ввиду высокой летучести  $\text{AlF}_3$  в процессе роста кристаллов по методу Бриджмена сублимацию подавляли избыточным давлением за счет наполнения ампул  $\text{N}_2$ , а также добавления в реактор  $\text{CF}_4$  (99.99) в качестве фтор-агента. В результате в ампуле создавалось избыточное давление более одной атмосферы. Все операции проводились в сухой камере, чтобы избежать кислородсодержащих примесей. Рост осуществляли в стеклографитовом контейнере, подвергнутом специальной обработке и помещенным в кварцевую ампулу. Последняя переносилась в двухзонную печь,

градиент температуры вблизи фронта кристаллизации составлял 10–20 К/см при  $T \approx 1050$  К. Кроме того, в процессе выращивания из расплава проводились опыты с разным соотношением исходных компонент. Так, при кристаллизации (опыт № 1) в исходную реакционную смесь добавляли избыток  $\text{AlF}_3$  (около 2 wt.%). Затем была выполнена многократная перекристаллизация полученного вещества с отбором наиболее прозрачной части (образец № 2). Кристаллизация № 3: к веществу из кристаллизации № 2 добавили  $\text{AlF}_3$  (5 wt.%). Четвертая кристаллизация выполнена со стехиометрической закладкой состава. Кристаллизация № 5 получена спеканием исходных компонент в закрытом графитовом тигле. Быстрое нагревание доводилось до температуры  $\approx 1170$  К, затем печь отключалась. Полученный материал представлял собой керамику с полостью, заполненной прозрачными иглообразными кристаллами длиной 1–2 мм и квадратным сечением.

Оптическое качество полученных прозрачных монокристаллов исследовалось с помощью поляризационного микроскопа „Axioskop 40 Pol“ с объективами высокого разрешения и контрастности „Plan-Neofluar“ (Zeiss). Образцы представляли собой ориентированные пластинки размером  $1.5 \times 4.5 \times 4.5$  мм (№ 1) и  $2.25 \times 4.53 \times 5.0$  мм (№ 2), а также пластины среза (100) из кристаллизаций № 3 и 4. Исследовался также монокристалл, найденный в материале из кристаллизации № 5, с размерами  $0.48 \times 0.42 \times 2$  мм. Измерение главного двулучепреломления  $\Delta n = (n_e - n_o)$  проведено на образцах № 1–5 компенсаторами Берека (Leica) с точностью  $\pm 10^{-5}$  и Сенармона с чувствительностью  $\sim 10^{-7}$  на длине волны гелий-неонового лазера ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ). Коэффициенты теплового расширения измерены на образце № 2 по трем ортогональным направлениям с помощью дилатометра DIL 402C фирмы NETZSCH при динамическом режиме на воздухе со скоростью нагрева 3–5 К/мин. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавного кварца и корунда. Структурные данные были получены с помощью рентгеновского автодифрактометра SMART APEX II с двухкоординатным CCD-детектором, на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении. Измерения проводились в пределах до  $2\theta_{\text{max}} = 58^\circ$ .

Наблюдения в поляризованном свете выявили значительные различия исследованных образцов. Кристаллы, выросшие стехиометричными (№ 2, 4), имеют ровное четкое погасание, тогда как в образцах № 1 и 3 погасание неровное из-за блочности, систематических полос и кристаллических включений (рис. 1, *a*). Область кристалла с крупными включениями, выделенная штриховыми линиями, показана на рис. 1, *b*. Видно, что они представляют собой ограниченные кристаллы разной величины, распределенные неравномерно по всему объему матричного вещества. Согласно шкале интерференционных цветов, разность хода в кристалликах соответствует двулучепреломлению, на порядок больше, чем в матричном веществе. Отсюда следует, что



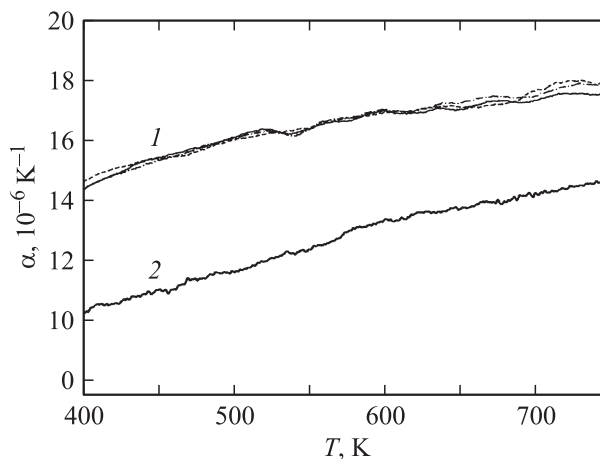
**Рис. 1.** Исследование в поляризованном свете пластинок среза (100) кристалла  $\text{SrAlF}_5$ . *a* — неровное погасание в образцах № 1 и 3 из-за блочности, систематических полос и кристаллических включений; *b* — область образца с крупными включениями, выделенная штриховыми линиями на части *a*; *c* — форма дефектов образцов, выросших стехиометрическими (№ 2, 4).

в процессе роста при избытке  $\text{AlF}_3$  внутри матрицы основного вещества образуются кристаллы неизвестного состава. Замечено, что при повторных нагревах до 800 К матричное вещество все больше растрескивается вблизи контакта с кристалликами. При внимательном наблюдении в образцах № 2 и 4 также можно заметить немногочисленные дефекты. Однако это пустые или заполненные непрозрачным веществом капсулы, имеющие выход на поверхность в виде каналов, параллельных  $[001]$  (рис. 1, *c*).

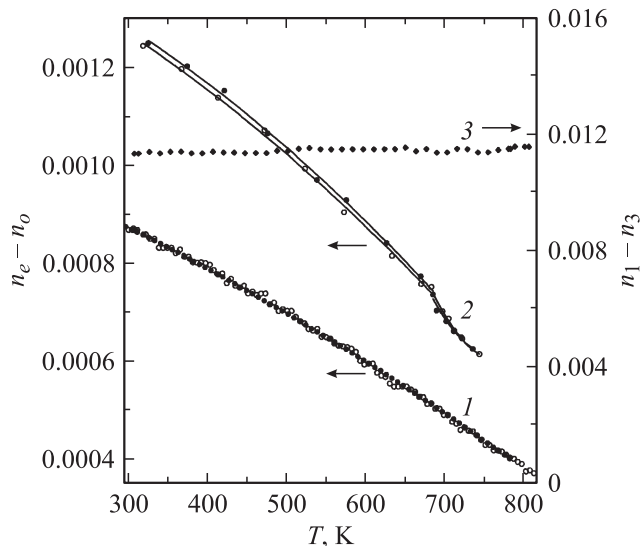
На рис. 2 представлены результаты измерения коэффициентов теплового расширения на образце № 2. Величина коэффициента  $\alpha_a$  изменяется в процессе нагревания от  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 400 К до  $17.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 750 К (рис. 2, кривая 1), значение  $\alpha_c$  — от  $10 \cdot 10^{-6}$  до  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно (рис. 2, кривая 2). Повторные серии измерений для направления  $[100]$  показывают степень воспроизводимости значений и ошибку измерения. Результаты измерений  $\alpha_a$  вдоль короткой длины характеризуются большой ошибкой (порядка  $\pm 5\%$ ), поэтому эти результаты здесь не приведены. Никаких аномалий коэффициентов теплового расширения вдоль  $[100]$  и  $[001]$ , превышающих ошибку измерений, в исследованной температурной области не обнаружено.

Для измерения двулучепреломления на образцах № 1 и 3 были выбраны области с малым количеством

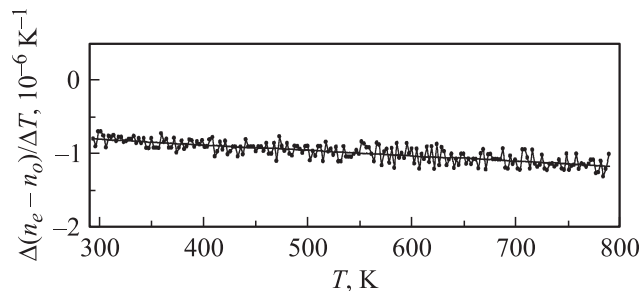
включений и имеющие хорошее погасание. В экспериментах измерялось двулучепреломление матричного кристалла, так как двулучепреломление кристаллических включений исключалось условиями эксперимента. При комнатной температуре величина главного двулучепреломления одинакова во всех пяти образцах и составляет  $(n_e - n_o) = 0.00088$ . Температурная зависи-



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения кристалла  $\text{SrAlF}_5$ . 1 — вдоль направления *a* (показаны три повторные серии измерений), 2 — вдоль направления *c*.



**Рис. 3.** Температурные зависимости двулучепреломления. 1 — главное двулучепреломление SAF в образцах № 1 и 2 (темные кружки, метод Сенармона) и в образце № 5 (светлые кружки, метод Берека); 2 — данные измерений двулучепреломления SAF [11]: темные кружки — нагрев, светлые — охлаждение; 3 — двулучепреломление кристалла AIOF.



**Рис. 4.** Зависимость  $\Delta(n_e - n_o)/\Delta T$  от температуры, полученная для образца № 1.

мость двулучепреломления исследована методом компенсатора Сенармона на пластинках № 1 и 2. Результаты измерений оказались идентичными и повторяющимися в процессах нагрева-охлаждения (рис. 3, кривая 1). Все экспериментальные точки укладываются на одну гладкую температурную зависимость  $(n_e - n_o)(T)$ , описываемую полиномом второго порядка. На этой же кривой разместились экспериментальные точки, полученные на образце № 5 методом компенсатора Берека. Таким образом, абсолютная величина главного двулучепреломления и его температурная зависимость, измеренные на образцах, выращенных при разных условиях и разными методами, совпадают. На рис. 4 показана зависимость  $\Delta(n_e - n_o)/\Delta T$  от температуры, полученная на матричной части образца № 1 (с включениями) при измерениях высокоточным методом компенсатора Сенармона. Видно, что в области 300–800 К темпера-

турный коэффициент двулучепреломления не аномален и имеет линейную зависимость.

На образце № 2 были сделаны попытки определения значения электромеханического коэффициента  $d_{33}$  статическим методом. Величина эффекта оказались на два порядка ниже, чем в кварце и в  $\text{SrAlF}_5$ , согласно [10], поэтому мы считаем, что в наших образцах коэффициент  $d_{33}$  равен нулю. Не обнаружено также SHG ни на порошке, ни на монокристалле. Кроме того, были сделаны попытки развернуть петлю диэлектрического гистерезиса на срезе (001) из кристаллизации № 2. Результат также оказался отрицательным.

### 3. Обсуждение

На кривой 2 рис. 3 для сравнения приведены результаты выполненных ранее исследований двулучепреломления SAF [11]. Видны явные различия наших результатов (кривая 1) и литературных (кривая 2). Во-первых, значительно различаются абсолютные значения двулучепреломления при комнатной температуре в исследованных веществах. Во-вторых, различается температурный наклон кривых. В-третьих, авторы [11] констатируют в области 700 К перегиб кривой  $\Delta n(T)$  и связывают его с фазовым переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик. По поводу первого пункта отличий от результатов [11] следует отметить, что абсолютная величина двулучепреломления при комнатной температуре, измеренная нами на объемных образцах методами Сенармона и Берека ( $\Delta n = 0.000879$ ,  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ), совпадает с данными [8] ( $\Delta n = 0.000882$ ,  $\lambda = 6438 \text{ \AA}$ ), полученными из измерений дисперсии показателей преломления методом призмы. Из этих данных следует, что величина двулучепреломления этого кристалла очень мала. При такой слабой оптической анизотропии и толщине использованных в [11] образцов ( $d \approx 0.1 \text{ mm}$ ) ошибка измерений с использованием даже самого лучшего современного компенсатора Берека может составить не менее 10%. Полагаем, что измерения на тонком образце привели авторов [11] также к погрешностям в наклоне кривой  $\Delta n(T)$ .

В результате проведенных экспериментов нами были получены достаточно неожиданные результаты: в отличие от [11] мы не обнаружили никаких аномалий двулучепреломления на матричной части кристалла № 1, на образцах № 2 и 5 в области температур 300–800 К. Не найдены также аномалии коэффициентов теплового расширения в исследованной области температур. Оба эти эксперимента взаимосвязаны, так как температурная зависимость показателей преломления обусловлена суммой термооптического эффекта и упругооптического вклада вследствие теплового расширения кристалла. Результаты исследований указывают на то, что, вероятнее всего, в данном веществе в области температур 300–800 К структурных фазовых переходов нет.

Для выяснения ситуации были выполнены рентгено-структурные исследования с целью определения химического состава и принадлежности кристалла к конкретным структурным характеристикам. Для эксперимента был отобран прозрачный, чистый, хорошо погасающий в поляризованном свете обломок матричного вещества с линейным размером  $\sim 0.3$  mm, а также монокристалл из кристаллизации № 5. При задании порога отбраковки  $3\sigma$  для слабых рефлексов более 98% зафиксированных в условиях свободного поиска отражений (режим „harvest“) соответствовали ячейке  $a = b = 14.076(2)$ ,  $c = 7.1683(9)$  Å. Иначе говоря, никаких сверхструктурных рефлексов не было обнаружено. Всего было измерено 6840 отражений, из которых 1013 независимых. Систематические погасания точно указали на дифракционную группу  $4/m\bar{1}-/-$ , которой отвечают три пространственные:  $I4/m$ ,  $I4$  и  $I\bar{4}$ . При дальнейшей обработке эксперимента последние две группы были отбракованы из-за явного несоответствия друг другу эквивалентных отражений. Структура  $\text{SrAlF}_5$  с такими характеристиками и разупорядоченными димерными анионными комплексами  $[\text{Al}_2\text{F}_{10}]$  описана в [12]. Уточнение модели структуры с помощью комплекса программ SHELXL привело к значениям  $wR2 = 0.052$  и  $R1 = 0.030$  для всех отражений. Однако при исследовании обратного изображения кристалла выделяется группа отражений с индексами  $(h, k, 2^{1/2})$  относительно указанной выше ячейки. При их учете можно выбрать тетрагональную ячейку с удвоенным параметром ( $c = 14.323(7)$  Å), а новые параметры  $a$  и  $b$  отличаются от старых в  $2^{1/2}$  раз ( $19.89(1)$  Å). Отвечающая такой ячейке модель структуры  $\text{SrAlF}_5$  с группой симметрии  $I4_1/a$  также описана [12]. Однако при этом важную роль играют именно дополнительные слабые отражения, которых очень мало. Поэтому из зарегистрированных на основе такой ячейки 3752 независимых отражений только 1317 имеют интенсивность больше  $2\sigma$ . В результате уточнения модели фактор недостоверности  $R1$  понизился до 0.034 по сильным отражениям и до 0.135 по всем 3752 независимым. В этой модели нет разупорядочения атомов фтора и комплексы  $[\text{Al}_2\text{F}_{10}]$  представляют собой два октаэдра с общим ребром. Наличие дополнительных, хотя и слабых, отражений вынуждает принять вторую модель с увеличенным в 4 раза объемом ячейки.

Как было отмечено ранее, в процессах нагрева-охлаждения матричное вещество вблизи кристаллических включений все более растрескивается, поэтому мы без труда извлекли несколько образцов кристалликов для дальнейших исследований. Они оказались без повреждений, прозрачные, с идеальной огранкой и прямыми погасаниями, характерными для ромбической симметрии. Рентгеновский эксперимент позволил определить структуру и состав этого вещества.

Оно оказалось оксифторидом алюминия  $\text{AlOF}$ , имеющим группу симметрии  $Pnma$  и параметры ячейки:  $a = 8.824$ ,  $b = 8.408$ ,  $c = 4.699$  Å. Его структура была опубликована в [16]. Величина двулучепреломления

этого кристалла, измеренного в пинакоиде, толщина которого  $40 \mu\text{m}$ , составила  $\Delta n_2 = n_1 - n_3 = 0.0113$ , что более чем на порядок выше двулучепреломления кристалла  $\text{SrAlF}_5$ . Температурная зависимость этой характеристики приведена на рис. 3, кривая 3. Видно, что оптическая анизотропия кристалла  $\text{AlOF}$  изменяется незначительно вплоть до 800 К, не выявляя аномалий. Разброс точек, скорее всего, обусловлен ошибкой вследствие малой толщины образца.

## 4. Заключение

Вся совокупность полученных экспериментальных данных убедительно указывает на то, что выращенные нами кристаллы  $\text{SAF}$  относятся к centrosymmetric пространственной группе  $I4_1/a$ . На это указывают как прямые рентгеновские исследования, так и отрицательные результаты по измерению электромеханического коэффициента  $d_{33}$ , уровня второй оптической гармоники и петель диэлектрического гистерезиса. Кроме того, мы не обнаружили и предполагаемый в [14] структурный переход ( $I4_1/a \leftrightarrow I4/m$ ), который должен сопровождаться упорядочением структурных элементов.

Таким образом, высокотемпературный фазовый переход выявляется не всеми экспериментальными техниками. Следует заметить, что величина энтропии аномалии теплоемкости вблизи 700 К, найденной в [10], не соответствует процессам упорядочения. А небольшой перегиб в температурной зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости имеет место при измерениях только на низких частотах [14]. Поэтому мы предполагаем, что наличие аномалий проводимости и теплоемкости вблизи 700 К связано с особенностью транспортных свойств кристалла. Как предполагалось в [14], значительное увеличение проводимости при нагревании индуцируется постепенным „подплавлением“ подрешетки атомов фтора и вещество приобретает сходство с „твердыми электролитами“. Однако только часть атомов фтора вовлекается в процесс переноса заряда, поэтому величина электрической проводимости не достигает уровня суперionных проводников.

Показано, что избыточная закладка  $\text{AlF}_3$  при выращивании из расплава приводит к образованию кристаллических внедрений внутри  $\text{SAF}$ . Монокристалльные включения представляют собой ромбическое соединение  $\text{AlOF}$  группы  $Pnma$ .

## Список литературы

- [1] M. Weil, E. Zobetz, F. Werner, F. Kubel. *Solid State Sci.* **3**, 441 (2001).
- [2] J. Ravez, P. Hagenmuller. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2545 (1967).
- [3] M. Weil. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 2669 (2001).
- [4] K. Shimamura, E.G. Villora, K. Muranatsu, N. Ichinose. *J. Cryst. Growth* **275**, 128 (2005).

- [5] H.P. Jenssen, S.T. Lai. *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 115 (1986).
- [6] M.A. Dubinskii, K.L. Schpler, V.V. Semashko, R.Y. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov. *J. Mod. Opt.* **45**, 2, 221 (1998).
- [7] E. van der Kolk, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.P. Vink, M. Weil, J.P. Chaminade. *J. Appl. Phys.* **95**, 12, 7867 (2004).
- [8] E.G. Villora, K. Shimamura, K. Muramatsu, S. Takekawa, K. Kitamura, N. Ichinose. *J. Cryst. Growth* **280**, 145 (2005).
- [9] R. von der Mühl, S. Andersson, J. Gali. *Acta Cryst. B* **27**, 2345 (1971).
- [10] S.C. Abrahams, J. Ravez, A. Simon, J.P. Chaminade. *J. Appl. Phys.* **52**, 7, 4740 (1981).
- [11] S. Canouet, J. Ravez, P. Hagenmuller. *J. Fluorine Chem.* **27**, 241 (1985).
- [12] F. Kubel. *Z. Z. Inorg. Chem.* **624**, 1481 (1998).
- [13] E.N. Silva, A.P. Ayala, J.M. Filho, R.L. Moreira, J.-Y. Geskand. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 7511 (2004).
- [14] E.N. Silva, A.P. Ayala, R.L. Moreira, J.-Y. Geskand. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 2511 (2006).
- [15] J.P. Meehan, E.J. Wilson. *J. Cryst. Growth* **15**, 141 (1972).
- [16] A.D. Vasiliev, S.V. Melnikova, L.I. Isaenko. *Acta Cryst. C* **65**, i20 (2009).