

Структуры искаженных фаз, критические и некритические смещения атомов эльпасолита Rb_2KInF_6 при фазовых переходах

© К.С. Александров^{*,**}, С.В. Мисюль^{**}, М.С. Молокеев^{*}, В.Н. Воронов^{*}

^{*} Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

^{**} Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: msmolokeev@mail.ru, misjul@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2009 г.)

По данным рентгеновского эксперимента от порошкового образца определены структуры всех трех фаз кристалла Rb_2KInF_6 . Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по методике, реализованной в программе DDM, ориентированной на минимизацию по всему профилю рентгенограммы разности между значениями производных от расчетной и экспериментальной интенсивностей рентгеновского излучения. Обсуждение полученных результатов ведется с привлечением теоретико-группового анализа полного конденсата параметров порядка, учитывающего критические и некритические смещения атомов и позволяющего интерпретировать ранее полученные экспериментальные данные. Надежно установлено, что цепочку изменений симметрии при фазовых переходах в Rb_2KInF_6 можно представить в виде

$$Fm\bar{3}m \xrightarrow[0,0,\varphi]{11-9(\Gamma_4^+)} I114/m \xrightarrow[(\psi,\varphi,\varphi)]{11-9(\Gamma_4^+) \oplus 10-3(X_3^+)} P12_11.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант НШ-1011.2008.2).

PACS: 61.05.cp, 63.70.+h, 61.50.Ks

1. Введение

Кристаллы ряда $Rb_2KB^{3+}F_6$ ($B^3 = Fe, Sc, In, Lu, Y, Er, Ho, Dy, Tb$) уже давно исследуются в связи с излучением влияния размеров ионов B^3 на последовательность фазовых переходов (ФП) в них [1,2]. Все перечисленные кристаллы относятся к перовскитоподобным соединениям, имеющим структуру эльпасолита. Исходная высокотемпературная фаза G_0 этих кристаллов имеет симметрию $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$), в которой вдоль ребер кубической ячейки чередуются фторные октаэдры $B^{3+}F_6$ и KF_6 , а межоктаэдрические пустоты заняты ионами Rb.

Экспериментальные [3–7] и теоретические исследования [8] этих соединений доказывают, что ФП в них связаны с нестабильностью по отношению к либрационным колебаниям октаэдрических групп. Теоретико-групповой анализ решеточных колебаний и кристаллографический анализ структуры эльпасолита [9–11] показывают, что параметры порядка (ПП), соответствующие либрационным колебаниям октаэдров, преобразуются по неприводимым представлениям (НП) $11-9(\Gamma_4^+)$ и $10-3(X_3^+)$ центра, точка Γ , и границы, точка X , зоны Бриллюэна группы $O_h^5-Fm\bar{3}m$ (обозначения НП согласно справочникам [12,13]). Искажения, связанные с конденсацией либрационных мод $11-9(\Gamma_4^+)$ и $10-3(X_3^+)$, обозначены в [10,11] как искажения типов φ и ψ соответственно. НП и ПП, индуцирующие изменения симметрии, принято называть критическими или первичными.

Однако искажение структуры исходной фазы в ряде случаев невозможно описать только критическими ПП. В искаженной (диссимметричной) фазе могут осуществляться смещения или упорядочения атомов, совме-

стимые с симметрией этой фазы, которые задаются некритическими (вторичными) ПП и НП. Вся совокупность ПП, критических и некритических, возникающих в ходе ФП, образует полный конденсат ПП [14]. Недавние работы [15,16] по теоретико-групповому анализу полного конденсата ПП в кристаллах с исходной фазой $O_h^5-Fm\bar{3}m$ показали, что наряду с критическими искажениями φ - и ψ -типов в некоторых фазах должны осуществляться некритические искажения октаэдрических групп и некритические смещения атомов, расположенных в межоктаэдрических пустотах. Такие смещения и искажения носят вторичный характер и незначительны вблизи точек ФП. Симметричный анализ указывает только на наличие и вид некритических ПП. Численные же значения как критических, так и некритических искажений и ПП, участвующих в полном конденсате, определяются из экспериментальных (прежде всего структурных) данных.

Последовательность ФП в кристалле Rb_2KInF_6 исследовалась в работе [4] поляризационно-оптическим, калориметрическим и рентгеновским методами. В [4] было установлено, что Rb_2KInF_6 при понижении температуры испытывает два ФП, температуры которых и основные термодинамические характеристики приведены в табл. 1. На основании экспериментальных данных в [4] были сделаны следующие выводы: 1) оба ФП в Rb_2KInF_6 являются переходами типа смещения; 2) ФП из исходной фазы G_0 в тетрагональную фазу G_1 — переход второго рода, а из фазы G_1 в моноклинную фазу G_2 — переход первого рода с небольшим гистерезисом температуры; 3) при ФП $G_0 \rightarrow G_1$ искажения имеют вид $(0, 0, \varphi)$, при ФП $G_1 \rightarrow G_2$ вид искажений — (ψ, φ, φ) .

Таблица 1. Основные термодинамические характеристики Rb_2KInF_6 [4]

Характеристика	G_0	G_1	G_2
Температура ФП T_i , К	283	264	
Гистерезис температуры ФП δT_i , К	—	0.92	
Изменение энтропии $\Delta S/R$	0.18	0.59	
Пространственная группа	$O_h^5-Fm\bar{3}m$	C_{4h}^5-I114/m	$C_{2h}^5-P12_1/n1$
Число формульных единиц в ячейке			
Бравэ Z	4	2	2

Однако вывод о виде искажений при ФП был получен по косвенным данным — температурному поведению параметров кристаллической ячейки. Кроме того, обращала на себя внимание температурная зависимость сверхструктурных рефлексов, возникающих в моноклинной фазе, которую невозможно было объяснить исходя только из поворотов октаэдрических групп.

Для ответов на возникшие вопросы необходимо прямое определение структур искаженных фаз. Но установление структур таких фаз от монокристалла Rb_2KInF_6 сталкивается с рядом трудностей. Основная из них заключается в том, что при ФП кристалл двойнируется со сложной картиной расположения двойников. По этой причине в настоящей работе определение структур всех фаз кристалла Rb_2KInF_6 проведено на основании рентгеновского эксперимента от порошкового образца.

2. Экспериментальные результаты

Прозрачный бесцветный монокристалл Rb_2KInF_6 диаметром 9–11 мм и длиной 10–15 мм был выращен методом Бриджмена в вакуумированной и запаянной платиновой ампуле. В качестве исходных реактивов использовались специально приготовленные и взятые в стехиометрическом соотношении RbF , KF и RbInF_4 . Рентгенофазовый анализ показал отсутствие лишних фаз как в исходных компонентах, так и в выращенном кристалле. Образец для рентгеновских исследований в виде порошка приготавливался из монокристалла.

Рентгенограммы Rb_2KInF_6 получены с использованием температурной камеры ТТК450 Anton Paar, установленной на рентгеновский дифрактометр D8-ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, θ - 2θ -сканирование, линейный детектор VANTEC). В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016° , экспозиция 0.6 с в каждой точке. Для того чтобы исключить влияние переходных явлений, наборы экспериментальных данных получены при температурах 298, 270 и 143 К, т.е. достаточно далеко от температуры ФП.

Уточнение профильных и структурных параметров проводилось по новой, не имеющей пока широкого распространения методике, реализованной в программе DDM [17]. В отличие от метода Ритвельда [18], который основан на использовании всего профиля рентгенограммы от порошка и ориентирован на минимизацию разности между расчетной и экспериментальной интенсивностями отраженного рентгеновского излучения по всему рельефу порошкограммы, в программе DDM проводится минимизация разности между значениями производных от расчетной и экспериментальной интенсивностей рентгеновского излучения. Это дает ряд преимуществ по сравнению с методом Ритвельда. Во-первых, позволяет практически исключить влияние фона на ход уточнения, так как фон, являясь медленно осциллирующей функцией угла 2θ , имеет производную по углу 2θ , близкую к нулю. Во-вторых, программа DDM позволяет более корректно учитывать экспериментальные интенсивности рефлексов, расположенных на больших углах 2θ и имеющих интенсивности на уровне фона. А поскольку именно данные рефлексы наиболее чувствительны к значениям структурных параметров, это открывает возможность получать более реальные значения координат атомов и их температурных факторов. Подробное описание программы DDM и сравнение результатов уточнения структур кристаллов методами Ритвельда и DDM приводится в публикации [19].

На первом этапе обработки экспериментальных данных проводилась процедура подгонки профиля и формы рентгеновских пиков. Определен также сдвиг рентгенограмм, который составил 0.01° . Для описания формы пиков выбрана псевдофункция Войгта [19].

Однако на этом этапе надежный выбор пространственных групп и определение значений параметров ячеек Бравэ по экспериментальным порошковым рентгенограммам были затруднены из-за еле заметных расщеплений рефлексов (рис. 1) и малой интенсивности

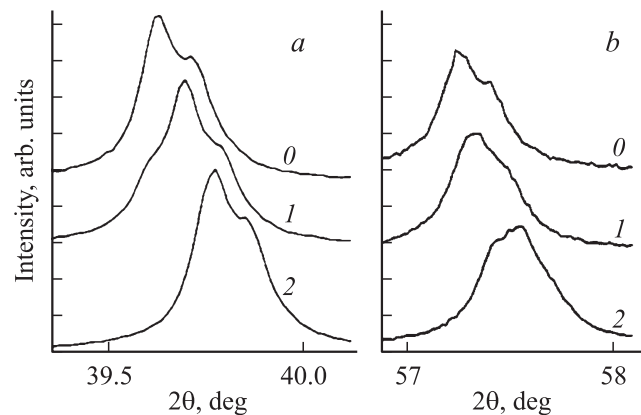


Рис. 1. Рефлексы на порошковых рентгенограммах ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при температурах экспериментов 298 (0), 270 (1), 143 К (2). *a* — рефлекс (4,0,0), *b* — рефлекс (4,4,0). Индексы рефлексов приведены согласно параметрам кубической ячейки Бравэ.

Таблица 2. Параметры сбора данных и уточнения структуры Rb_2KInF_6

Параметр	Температура эксперимента, К		
	298	270	143
Пространственная группа	$O_h^5-Fm\bar{3}m$	C_{4h}^5-I114/m	$C_{2h}^5-P12_1/n1$
$a_i, \text{Å}$	$a_0, 9.09156(1)$	$1/2(a_0 - b_0), 6.42098(1)$	$1/2(a_0 - b_0), 6.3958(2)$
$b_i, \text{Å}$	$b_0, 9.09156(1)$	$1/2(a_0 + b_0), 6.42098(1)$	$1/2(a_0 + b_0), 6.4164(2)$
$c_i, \text{Å}$	$c_0, 9.09156(1)$	$c_0, 9.10056(3)$	$c_0, 9.0637(2)$
$\beta, ^\circ$	90	90	89.886(2)
Z	4	2	2
$V, \text{Å}^3$	751.48(1)	375.21(1)	371.96(2)
$2\theta, ^\circ$	7-110	7-110	7-110
Число брэгговских рефлексов	40	129	468
Число уточняемых параметров	6	9	17
$R_B, \%$	5.95	5.03	4.24
$R_{DDM}, \%$	11.32	10.59	11.14

Примечание. R_B — брэгговский интегральный фактор недоверности, R_{DDM} — профильный фактор недоверности, определяемый программой DDM [17,19], который, как правило, имеет большее значение, чем фактор недоверности метода Ритвельда [18,19]. Приведены соотношения между параметрами ячеек Бравэ исходной G_0 и искаженных G_i фаз.

сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме моноклинной фазы. Поэтому перечисленные данные взяты из работы [4], в которой они находились по рентгеновскому эксперименту от монокристаллических пластинок Rb_2KInF_6 . Далее эти параметры были уточнены в ходе

Таблица 3. Координаты, изотропные тепловые параметры B_{iso} , анизотропные тепловые параметры U_{ij} и заселенности позиций p атомов структур при температурах 298, 270 и 143 К

Атом	p	X	Y	Z	$B_{iso}, \text{Å}^2; U_{ij}, \text{Å}^2$
$T = 298 \text{ K}$					
Rb	1.0	0.25	0.25	0.25	3.49(4)
K	1.0	0.5	0.5	0.5	2.49(8)
In	1.0	0	0	0	2.08(2)
F	1.0	0.2242(4)	0	0	7.8(2) $U_{11} = 0.0031(7)$ $U_{22}=U_{33}=0.0354(7)$
$T = 270 \text{ K}$					
Rb	1.0	0	0.5	0.25	3.58(4)
K	1.0	0	0	0.5	2.33(9)
In	1.0	0.5	0.5	0.5	2.00(4)
F ₁	1.0	0.307(2)	0.761(1)	0.5	3.5(3)
F ₂	1.0	0	0	0.214(2)	20(1) $U_{11}=U_{22}=0.098(7)$ $U_{33} = 0.04(4)$
$T = 143 \text{ K}$					
Rb	1.0	0	0.5259(2)	0.2535(6)	2.41(5)
K	1.0	0	0	0.5	1.50(9)
In	1.0	0.5	0.5	0.5	1.58(4)
F ₁	1.0	0.241(3)	0.681(3)	0.534(2)	3.6(6)
F ₂	1.0	0.062(3)	-0.013(1)	0.227(2)	0.5(5)
F ₃	1.0	0.317(4)	0.231(3)	0.537(2)	3.5(6)

Примечание. Знаком * отмечены исправленные координаты атома F₂.

обработки рентгеновского эксперимента. В табл. 2 представлены основные параметры сбора данных и уточнения структуры.

На втором этапе проводилось уточнение координат и тепловых параметров атомов структур всех фаз.

В исходной кубической фазе при 298 К уточнялись шесть параметров: координата x атома F, изотропные параметры тяжелых атомов и два анизотропных тепловых параметра атома F (табл. 3). Начальные координаты атомов в искаженных фазах определены методом Паттерсона. Затем проведена процедура уточнения этих координат вместе с тепловыми параметрами атомов. В структуре тетрагональной фазы при 270 К параметры всех атомов, кроме атома F₂, находящегося на оси четвертого порядка, уточнялись в изотропном приближении. В моноклинной фазе удалось локализовать все атомы структуры, в том числе атомы фтора F₁, F₂, F₃, и уточнить их координаты и тепловые параметры в изотропном приближении. Результаты расчетов представлены в табл. 3. В табл. 4 приведены основные длины связей в структурах и углы октаэдрической группировки InF_6 .

3. Обсуждение результатов

На рис. 2–4 представлены проекции структур всех фаз кристалла Rb_2KInF_6 . Для удобства сравнения проекции тетрагональной и моноклинной фаз сделаны вдоль координатных осей исходной кубической фазы G_0 . Из табл. 3, 4 и рис. 2–4 видно, что основные изменения при ФП происходят с координатами и тепловыми параметрами атомов F. Тепловые факторы атомов Rb, K и In изменяются в зависимости от температуры обычным образом. Чего не скажешь о тепловых параметрах атомов F. В кубической фазе эллипсоиды тепловых коле-

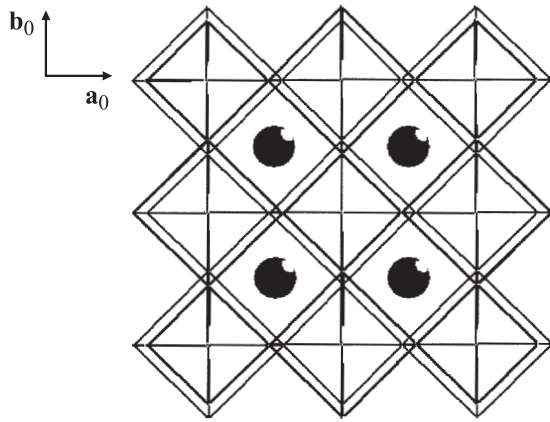


Рис. 2. Структура исходной кубической фазы Rb_2KInF_6 при температуре $T = 298$ К. Проекция вдоль оси четвертого порядка. Здесь и на рис. 3, 4 большие октаэдры соответствуют KF_6 , меньшие — InF_6 , темными кружками обозначены ионы Rb.

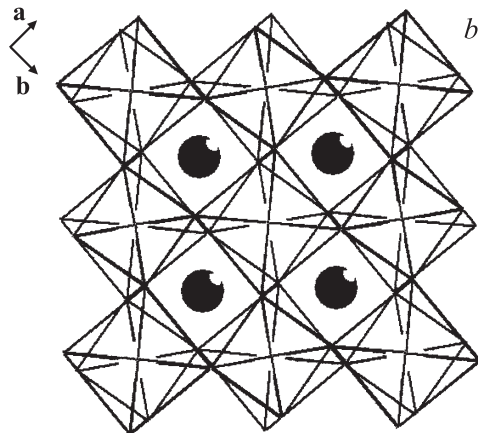
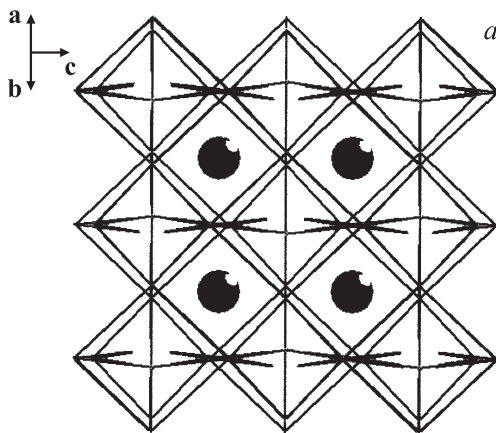
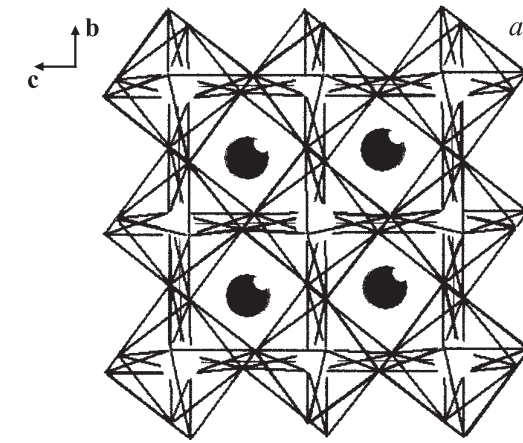


Рис. 3. Структура тетрагональной фазы Rb_2KInF_2 при температуре $T = 270$ К. a — проекция вдоль оси четвертого порядка, b — проекция вдоль оси a_0 исходной фазы. Символ искажения — $(0, 0, \varphi)$.

баний F имеют чрезвычайно сплюснутый вид и вытянуты в сторону их будущих смещений при ФП. Как и в хлористых эльпасолитах [20], такое поведение указывает на существенный ангармонизм колебаний атомов F.

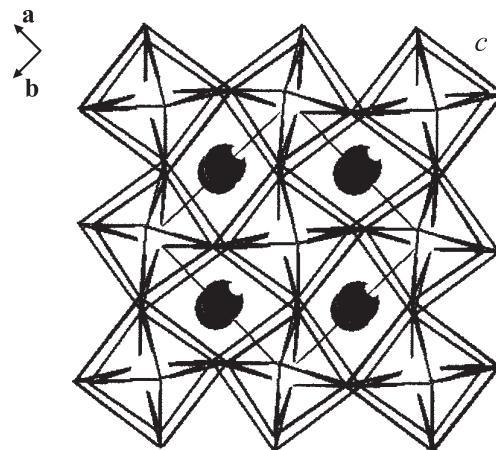
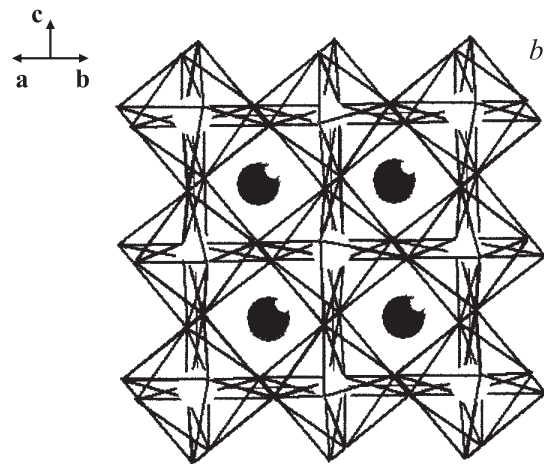


Рис. 4. Структура моноклинной фазы Rb_2KInF_2 при температуре $T = 143$ К. Проекции вдоль осей c_0 (a), b_0 (b) и a_0 (c) исходной кубической фазы. Символ искажения — (ψ, φ, φ) .

В тетрагональной фазе G_1 атомы F_1 имеют изотропный тепловой фактор, в 2 раза меньший, чем тот, который они имели в кубической фазе. Именно эти атомы сместились при ФП из кубической G_0 в тетрагональную

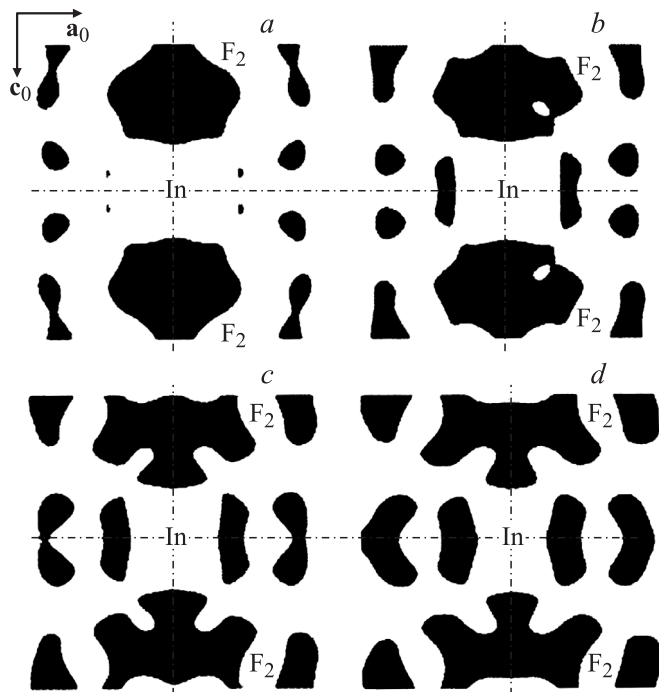


Рис. 5. Сечения, перпендикулярные оси b_0 , разностной электронной плотности вокруг атома In в тетрагональной фазе при $T = 270$ К. a — через атом In и два атома F_2 ; $b-d$ — сечения, параллельные сечению a со смещением вдоль оси b_0 на 0.2 (b), 0.4 (c) и 0.6 Å (d).

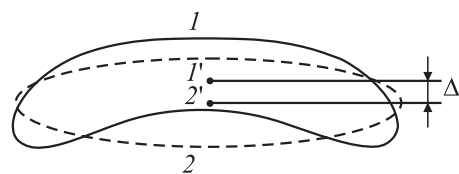


Рис. 6. Вид электронной плотности вокруг атома F_2 . 1 — реальная электронная плотность ($1'$ — ее центр), 2 — эллипсоид тепловых колебаний F_2 ($2'$ — его центр).

фазу G_1 , участвуя в искажениях типа $(0, 0, \varphi)$. Необычно изменение теплового параметра атома F_2 , которое приводит к существенному смещению F_2 в направлении атома In и искажению октаэдра InF_6 .

Для объяснения этого факта было проведено уточнение тетрагональной фазы без атома F_2 , а затем построена разностная электронная плотность (рис. 5). На картах разностной электронной плотности (рис. 5) видно, что реальная электронная плотность, связанная с атомом F_2 , имеет более сложный вид и не может быть представлена эллипсоидом вращения. Таким образом, центр эллипсоида не совпадает с истинным положением атома F_2 и смещается на $\Delta \approx 0.09$ Å к атому In (рис. 6). Отметим, что данный атом в тетрагональной фазе неупорядочен и при следующем ФП в моноклинную фазу G_2 смещается из положения на оси четвертого порядка, участвуя в совокупном искажении (ψ, φ, φ) . В табл. 3 и 4 знаком *

отмечены исправленные координаты и расстояния, в которых присутствует атом F_2 .

Заслуживает внимания тот факт, что искажения октаэдрических групп (для определенности InF_6) от правильной формы в фазах G_1 и G_2 малы. Даже в моноклинной фазе G_2 искажения от идеальной формы октаэдра незначительно превышают стандартные отклонения для длин связей и углов, указанных в скобках в табл. 4. Таким образом, как и предполагалось ранее в работе [4], оба ФП в кристалле Rb_2KInF_6 являются переходами типа смещения, а изменения симметрии в искаженных фазах можно описать поворотами октаэдров InF_6 .

Итак, критическими ПП в ФП Rb_2KInF_6 являются повороты типа φ и ψ октаэдров InF_6 . Их значения при температурах экспериментов приведены в табл. 5. Они преобразуются по критическим НП 11-9(Γ_4^+) и 10-3(X_3^+). Как показано в [15,16], с этими критическими НП связаны некритические НП 11-5(Γ_3^+) и 11-7(Γ_5^+). Некритическое НП 11-5(Γ_3^+) при ФП $G_0 \rightarrow G_1$ незначительно увеличивает длины связей In-F. При ФП $G_1 \rightarrow G_2$ в искажении октаэдров InF_6 участвуют уже два некритических НП 11-5(Γ_3^+) и 11-7(Γ_5^+), суммарное действие которых в большей степени искажает октаэдрические группы (табл. 4).

Обратимся теперь к смещениям атомов Rb в моноклинной фазе. Так, в работе [21] на основании различных экспериментальных данных предполагается, что ФП в $Rb_2KB^{3+}F_6$ из тетрагональной в моноклинную фазу

Таблица 4. Основные длины связей (Å) и углы в октаэдре InF_6 (deg)

Связь	$T = 298$ К	$T = 270$ К	$T = 143$ К
In-F ₁	2.038(4)	2.08(1)	2.05(2)
In-F ₂		1.95(1)/2.04*	2.10(2)
In-F ₃			2.11(2)
K-F ₁	2.508(4)	2.498(9)	2.58(2)
K-F ₂		2.60(2)/2.51*	2.51(2)
K-F ₃			2.53(2)
Rb-F ₁	3.223(3)	3.011(7)	2.80(2)
Rb-F ₂		3.227(2)/3.22*	2.82(2)
Rb-F ₃			2.82(2)
Угол			
F ₁ -In-F ₂	90	90.0(3)	91.0(5)
F ₁ -In-F ₃	90	90	89.5(8)
F ₂ -In-F ₃	90	90	91.1(5)

Примечание. Знаком * отмечены исправленные расстояния.

Таблица 5. Углы поворотов φ и ψ (deg) октаэдров InF_6 в искаженных фазах при температурах экспериментов

Угол поворота	Фаза G_1 ($T=270$ К)	Фаза G_2 ($T=143$ К)
φ	8	10
ψ	—	16
Символ искажений	$(0, 0, \varphi)$	(ψ, φ, φ)

может быть связан с конденсацией моды $10-9(X_5^+)$. В этом случае критическими смещениями могут быть не только повороты октаэдрических групп $B^{3+}F_6$, но и антипараллельные смещения атомов Rb в плоскости, перпендикулярной оси поворота.

Однако мы считаем, что наиболее вероятно критическими при ФП в $Rb_2KB^{3+}F_6$ являются либрационные колебания $11-9(\Gamma_4^+)$ и $10-3(X_3^+)$. Имеется несколько причин такого выбора.

Во-первых, из симметричного анализа решеточных колебаний структуры эльпасолита [9,10] следует, что ветвь $11-9(\Gamma_4^+)-10-3(X_3^+)$ в зоне Бриллюэна является либрационной. Поэтому если переход $G_0 \rightarrow G_1$ связан с мягким колебанием $11-9(\Gamma_4^+)$, то с уменьшением частоты колебания $11-9(\Gamma_4^+)$ центра зоны Бриллюэна понижается вся ветвь $11-9(\Gamma_4^+)-10-3(X_3^+)$. Во-вторых, расчеты физических свойств из первых принципов ряда эльпасолитов с общей формулой $Rb_2KB^{3+}F_6$ (см. ссылки в [8]) показывают, что приведенные моды являются низколежащими и наиболее нестабильными в зоне Бриллюэна. В-третьих, значительная величина угла $\psi \approx 16^\circ$ (табл. 5) в большей степени соответствует либрационному колебанию $10-3(x_3^+)$.

Как уже указывалось выше, с критическими НП $11-9(\Gamma_4^+)$ и $10-3(X_3^+)$ связаны некритические НП $11-5(\Gamma_3^+)$ и $11-7(\Gamma_5^+)$. Помимо некритических смещений атомов F по НП $11-7(\Gamma_5^+)$ преобразуются смещения атомов Rb. И как следует из анализа полного конденсата ПП [15,16], эти смещения должны различаться по величине по осям a_0 , b_0 и c_0 исходной фазы G_0 . Сравнивая координаты Rb в G_0 и G_2 при $T = 143$ К, находим, что смещение Rb вдоль оси c_0 составляет ~ 0.032 Å, а смещения вдоль осей a_0 и $b_0 \sim 0.118$ Å. Таким образом, некритические смещения Rb вдоль осей a_0 и b_0 почти в 4 раза превышают смещения вдоль c_0 . Это хорошо видно на проекциях структуры моноклинной фазы (рис. 4). Отметим, что данные смещения получены при температуре $T = 143$ К, т.е. на 121 К ниже, чем температура ФП $T_2 = 264$ К. Итак, несмотря на то что смещения Rb являются некритическими, при температуре, далекой от температуры ФП, они становятся значительными. А поскольку рассеивающая способность атомов Rb существенно больше рассеивающей способности атомов F, их вклад в интенсивность сверхструктурных рефлексов также значителен. Эти обстоятельства объясняют температурное поведение сверхструктурных рефлексов в моноклинной фазе G_2 .

4. Заключение

Уточненные структуры искаженных фаз убедительно доказывают, что критическими искажениями исходной кубической эльпасолитной структуры Rb_2KInF_6 являются повороты октаэдрических групп InF_6 . Однако для объяснения совокупности экспериментальных данных

необходим учет некритических смещений атомов, которые сводятся к незначительным искажениям октаэдров и смещениям атомов Rb.

Таким образом, всю цепочку ФП в кристалле Rb_2KInF_6 символически можно представить в виде $Fm\bar{3}m \xrightarrow[0,0,\varphi]{11-9(\Gamma_4^+)} I114/m \xrightarrow[(\psi,\varphi,\varphi)]{11-9(\Gamma_4^+)\oplus 10-3(X_3^+)} P12_11$.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997). 215 с.
- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскиты. Настоящее и будущее (многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 231 с.
- [3] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров. ФТТ **34**, 2185 (1992).
- [4] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, В.Н. Воронов, К.С. Александров, А. Трессо, Ж. Гранек, Ж.-П. Шаминад, Л. Рабардель, Х. Гэнгар. ФТТ **34**, 3493 (1992).
- [5] В.Н. Воронов, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, И.Н. Флеров. ФТТ **33**, 2945 (1991).
- [6] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.Н. Воронов, С.В. Мисюль. ФТТ **35**, 1022 (1993).
- [7] H. Faget, J. Grannec, A. Tressaud, V. Rodriguez, T. Roisnel, I.N. Flerov, M.V. Gorev. Eur. J. Solid State Inorgan. Chem. **33**, 893 (1996).
- [8] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 1145 (2004).
- [9] С.В. Мисюль. Кристаллография **29**, 941 (1984).
- [10] К.С. Александров, С.В. Мисюль. Кристаллография **26**, 1074 (1981).
- [11] K.S. Aleksandrov, J. Bartolome. Phase Trans. **74**, 255 (2001).
- [12] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [13] S.C. Miller, W.F. Love. Tables of irreducible representations of the space groups and co-representations of magnetic space groups. Pruett Press, Boulder, Colorado, USA (1967). 366 p.
- [14] В.П. Сахненко, В.М. Таланов, Г.М. Чечин. ФММ **62**, 847 (1986).
- [15] Е.Е. Батуринец, С.В. Мисюль. Тр. 9-го Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Ростов н/Д (2006). С. 41.
- [16] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, E.E. Baturinets. Ferroelectrics **354**, 60 (2007).
- [17] L.A. Solovyov. J. Appl. Cryst. **37**, 1 (2004).
- [18] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **32**, 115 (1999).
- [19] L.A. Solovyov, A.M. Astachov, M.S. Molokееv, A.D. Vasiliev. Acta Cryst. B **61**, 435 (2005).
- [20] I.P. Makarova, S.V. Misjul, L.A. Muradyan, A.F. Bovina, V.I. Simonov, K.S. Aleksandrov. Phys. Status Solidi B **121**, 481 (1984).
- [21] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Sci. Eng. R **24**, 81 (1998).