

## Обнаружение промежуточной фазы в сегнетоэластике $K_3Na(CrO_4)_2$ методом рамановского рассеяния

© Ю.Э. Китаев<sup>1</sup>, Т.И. Максимова<sup>1</sup>, К. Hermanowicz<sup>2</sup>, М. Mączka<sup>2</sup>, J. Hanuza<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute for Low Temperature and Structure Research PAS, Wrocław, Poland

E-mail: yu.kitaev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2011 г.)

Впервые в кристаллах  $K_3Na(CrO_4)_2$  исследованы поляризованные рамановские спектры в широком температурном интервале 4–300 К. Выявленные существенные изменения интенсивности и формы линий рамановских спектров при  $T = 150$  К и результаты проведенного теоретико-группового анализа позволили установить, что структурный фазовый переход в этом сегнетоэластике происходит в два этапа через промежуточную фазу:  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$ .

Работа поддержана грантом ОФН РАН „Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения“.

### 1. Введение

Сегнетоэластики  $K_3Na(MeO_4)_2$  ( $Me = Cr, Mo, Se, S$ ) относятся к структурному типу глазерита. Исследованию этих кристаллов различными методами посвящено большое число работ [1–12]. Одним из замечательных свойств кристаллов этого семейства является наличие в них серии структурных фазовых переходов.

Наиболее изученным представителем этого семейства является  $K_3Na(SeO_4)_2$ , который был исследован с помощью целого ряда методов (оптических, диэлектрических, рентгеновских и др.), в то время как кристалл  $K_3Na(CrO_4)_2$  исследован гораздо меньше, а его изучение методами рамановского рассеяния вообще, насколько нам известно, не проводилось.

Следует отметить, что температуры фазовых переходов, а также симметрии высоко- и низкосимметричной фаз, полученные методом рентгеновской дифракции, для различных кристаллов семейства глазерита установлены достаточно надежно. До настоящего времени только в кристаллах  $K_3Na(SeO_4)_2$  при фазовом переходе наблюдалась промежуточная фаза, причем данные о симметрии такой фазы, предлагаемые в различных работах [2–4], являются противоречивыми. Так, например, в [2] по данным комплексных исследований методами адиабатической калориметрии, линейного двулучепреломления, теплового расширения и дифференциальной сканирующей калориметрии было определено, что в кристалле  $K_3Na(SeO_4)_2$  происходит переход из высокосимметричной тригональной фазы  $P\bar{3}m1$  в низкосимметричную моноклинную  $C2/c$  через промежуточную фазу  $B2/m$ . В появившейся позже работе по исследованию фазовых переходов методом рамановского рассеяния [3] было также установлено наличие промежуточной фазы, но с другой точечной группой симметрии ( $\bar{3}$ ). Согласно с ней пространственная группа промежуточной

фазы  $P\bar{3}c1$  в  $K_3Na(SeO_4)_2$  была затем предложена в работе [4] на основе данных ЯМР. В этой же работе [4] ЯМР-исследования кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  не выявили наличия промежуточной фазы.

В настоящей работе впервые проведено исследование методом рамановского рассеяния фазовых переходов в монокристаллах сегнетоэластика  $K_3Na(CrO_4)_2$ , при этом поляризованные рамановские спектры были получены в широком температурном интервале 4–300 К. Появление в рамановских спектрах новых особенностей при двух температурах позволило предположить, что ферроэластический фазовый переход осуществляется в два этапа через ранее неизвестную промежуточную фазу.

Проведенный нами теоретико-групповой анализ фазовых переходов в  $K_3Na(CrO_4)_2$  с использованием новых программ Bilbao Crystallographic Server [13,14] позволил подтвердить существование промежуточной фазы, установить ее симметрию и на основании этой симметрии выполнить интерпретацию полученных в настоящей работе рамановских спектров.

### 2. Кристаллическая структура $K_3Na(CrO_4)_2$

Структура кристаллов  $K_3Na(CrO_4)_2$  была определена в работе [1] методами рентгеновской дифракции. Было показано, что в этом кристалле имеет место фазовый переход при  $T_c = 239$  К из высокотемпературной фазы с пространственной группой  $P\bar{3}m1$  в низкотемпературную, симметрия которой описывается пространственной группой  $C2/c$ . Полученное в [1] распределение атомов по позициям симметрии (позициям Уайкофа) в элементарной ячейке для высоко- и низкосимметричной фаз приведено в табл. 1. Для каждой фазы в левом столбце указаны атомы в примитивной ячейке, а в правом —

соответствующая позиция симметрии, ее координаты и точечная симметрия (обозначение позиций Уайкофа, обозначение и установка пространственной группы приведены согласно [15]).

### 3. Теоретико-групповой анализ фазовых переходов в $K_3Na(CrO_4)_2$

Теоретико-групповой анализ фазовых переходов в  $K_3Na(CrO_4)_2$  был выполнен с использованием программ Bilbao Crystallographic Server [13,14]. Программа SUBGROUPGRAPH позволила построить диаграмму всех возможных путей, связывающую высоко- и низкосимметричную фазы через промежуточные фазы, а программа SYMMODES позволила определить симметрию первичных и вторичных мод, индуцирующих фазовые переходы между этими фазами.

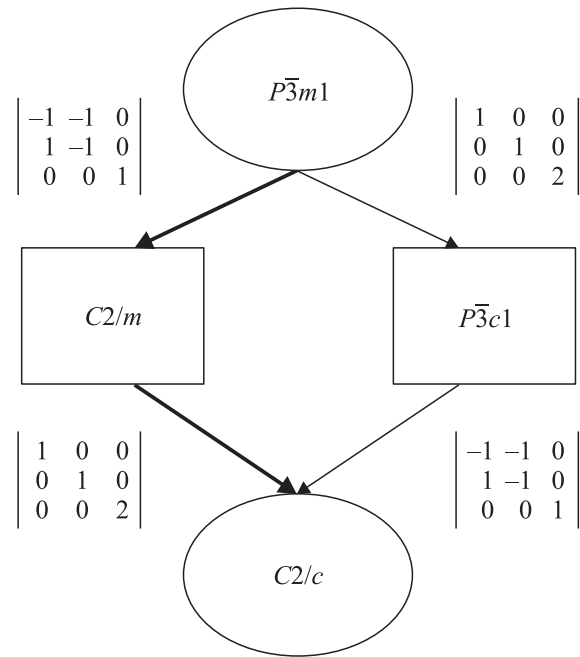
Видно, что существуют два возможных пути (и две возможные промежуточные фазы) для перехода из тригональной  $P\bar{3}m1$  в моноклинную фазу  $C2/c$  (рис. 1).

Используя структурные данные для низкосимметричной фазы [1] и программу PSEUDO, мы определили, что реализуется путь  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$ , поскольку среди всех структур с минимальными супергруппами группы  $C2/c$  именно структура с  $C2/m$  соответствует минимальным деформациям решетки. Распределение атомов по позициям Уайкофа в промежуточной фазе (табл. 1) было получено нами с помощью программы WYCKSPLIT, которая позволяет установить преобразование позиций Уайкофа при переходе от пространственной группы к ее подгруппе, т. е. установить, как ме-

**Таблица 1.** Размещение атомов по позициям симметрии (позициям Уайкофа) в высокосимметричной и низкосимметричной фазах [6] и в промежуточной фазе (результаты настоящей работы)

$P\bar{3}m1$ (№ 164)		$C2/m$ (№ 12)		$C2/c$ (№ 15)	
Na	1a (000) $\bar{3}m$	Na	2a (000) 2/m	Na	4a (000) $\bar{1}$
K(2)	1b (00 1/2) $\bar{3}m$	K(2)	2c (00 1/2) 2/m	K(2)	4e (0y 1/4) 2
K(1) Cr	2d (00z)	K(1) Cr	4i (x0z)	K(1) Cr	8f (xyz)
O(1)	3m	O(1)	m		
O(2)	6i (x - xz) m	O(2)	4i (x0z) m	O(2)	O(3) O(4)
		O(3)	8i (xyz) 1		

Group-subgroup phase transition



**Рис. 1.** Возможные пути фазового перехода в сегнетоэластике  $K_3Na(CrO_4)_2$  из высокосимметричной тригональной фазы  $P\bar{3}m1$  в низкосимметричную моноклинную фазу  $C2/c$ . Жирными стрелками показан предсказанный теоретически и реализующийся экспериментально вариант перехода.

няется позиционная симметрия атомов при понижении симметрии кристалла.

Программа SYMMODES дает, что первый фазовый переход  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m$  индуцируется  $\Gamma_3^+$ -фононом, в то время как второй переход  $C2/m \rightarrow C2/c$  —  $A_2^+$ -фононом. Второй переход сопровождается удвоением примитивной ячейки в направлении оси  $c$  в соответствии с результатами рентгеновского структурного анализа [1]. В результате этого число атомов в элементарной ячейке удваивается, что сопровождается также изменением их позиционной симметрии.

Далее мы определили механические представления (наборы оптических и акустических мод) для фаз  $P\bar{3}m1$ ,  $C2/m$  и  $C2/c$  и соответствующие правила отбора для колебаний, активных в рамановских и ИК-спектрах, используя программы SAM:

для высокосимметричной фазы  $P\bar{3}m1$  (№ 164)

$$\Gamma_{opt} + \Gamma_{ac} = 5A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 7A_{2u} + 6E_g + 8E_u,$$

$$\Gamma_{ac} = A_{2u} + E_u,$$

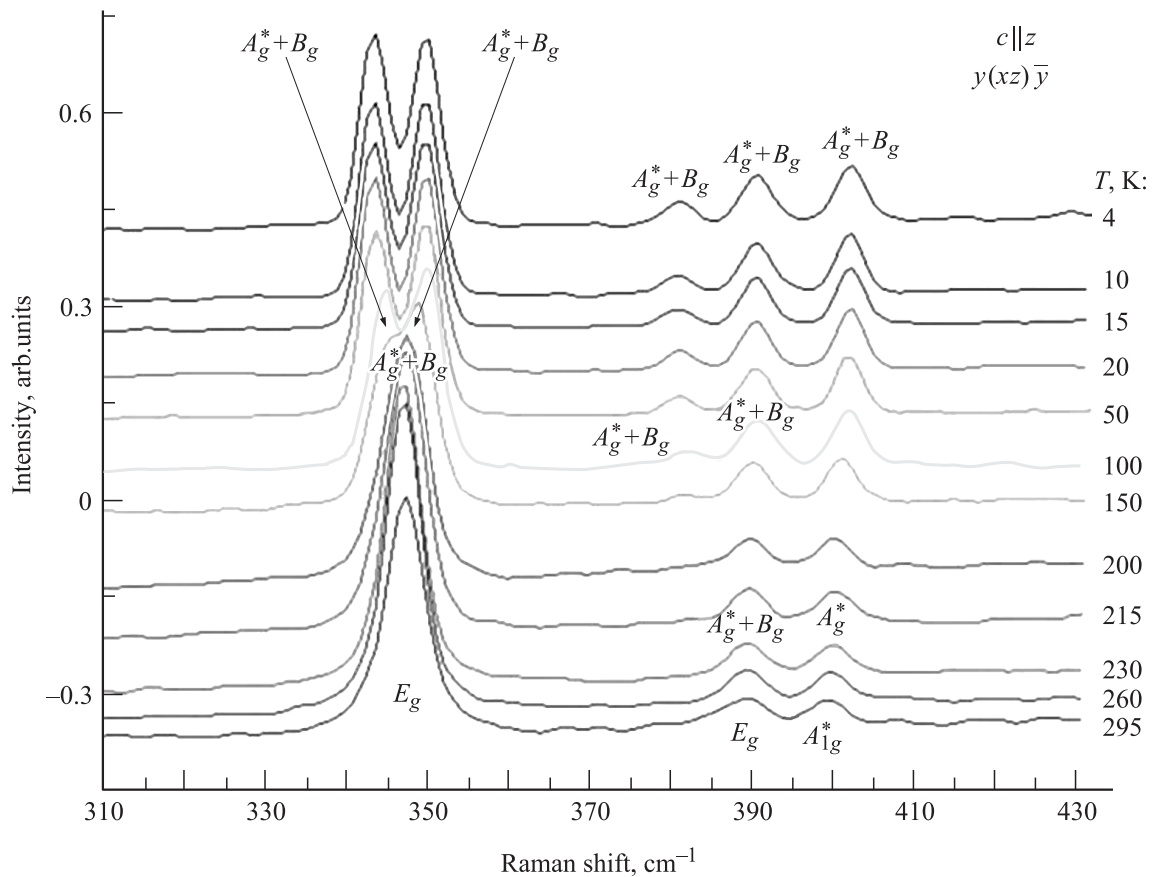
$$A_{1g}(xx, yy, zz), E_g(xx, yy, xy, xz, yz), A_{2u}(z), E_u(x, y); \quad (1)$$

для промежуточной фазы  $C2/m$  (№ 12)

$$\Gamma_{opt} + \Gamma_{ac} = 11A_g + 9A_u + 7B_g + 15B_u,$$

$$\Gamma_{ac} = A_u + 2B_u,$$

$$A_g(xx, yy, zz, xy), A_u(z), B_g(xz, yz), B_u(x, y); \quad (2)$$



**Рис. 2.** Температурная зависимость спектров рамановского рассеяния в кристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$  в геометрии рассеяния  $y(xz)\bar{y}$  в диапазоне частот  $310\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ . Звездочкой помечены колебания, неактивные в данной геометрии рассеяния.

для низкосимметричной фазы  $C2/c$  (№ 15)

$$\Gamma_{\text{opt}} + \Gamma_{\text{ac}} = 19A_g + 22A_u + 20B_g + 23B_u,$$

$$\Gamma_{\text{ac}} = A_u + 2B_u,$$

$$A_g(xx, yy, zz, xy), A_u(z), B_g(xz, yz), B_u(x, y), \quad (3)$$

где в скобках указаны ненулевые компоненты тензора рассеяния для колебаний, активных в рамановском рассеянии, и поляризации света для ИК-активных мод.

Мы определили также наборы внутренних колебаний тетраэдров  $CrO_4$  в фазах  $P\bar{3}m1$ ,  $C2/m$  и  $C2/c$  соответственно:

$$\Gamma_{\text{int}} = 3A_{1g}(xx, yy, zz) + 3E_g(xx, yy, xy, xz, yz), \quad (4)$$

$$\Gamma_{\text{int}} = 6A_g(xx, yy, zz, xy) + 3B_g(xz, yz), \quad (5)$$

$$\Gamma_{\text{int}} = 9A_g(xx, yy, zz, xy) + 9B_g(xz, yz). \quad (6)$$

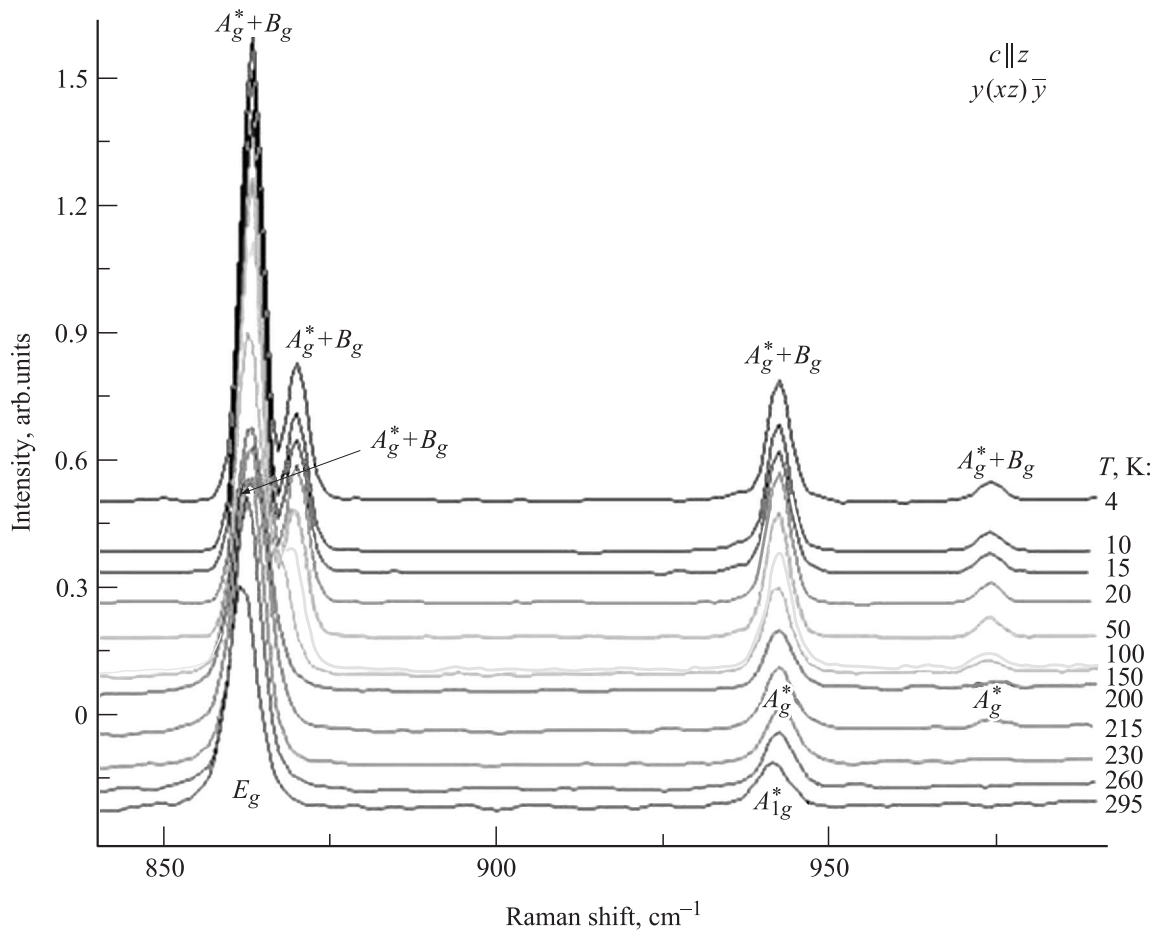
Можно проследить генезис внутренних колебаний комплекса  $CrO_4$  с симметрией  $T_d$ , которая в высокотемпературной фазе кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  понижается до  $C_{3v}$ . Хорошо известно, что в свободном молекулярном комплексе имеется одно полностью симметричное валентное колебание  $\nu_1(A_1)$ , которое в кристалле трансформируется в  $A_1$ -колебание; одно антисимметричное

валентное колебание  $\nu_3(F_2)$ , которое в кристалле расщепляется на две моды  $A_{1g}$  и  $E_g$ ; одно симметричное деформационное колебание  $\nu_2(E)$ , которое трансформируется в  $E_g$ -колебание, и одно антисимметричное деформационное колебание  $\nu_4(F_2)$ , которое также расщепляется на две моды  $A_{1g}$  и  $E_g$ . Полученные результаты полностью согласуются с выражением (4).

Наборы нормальных колебаний в трех фазах кристалла и соответствующие правила отбора позволили нам провести детальную интерпретацию экспериментальных спектров рамановского рассеяния и их температурной зависимости в интервале  $4\text{--}300\text{ K}$ .

## 4. Экспериментальные результаты

4.1. Синтез образцов и детали эксперимента. Монокристаллы ферроэластика  $K_3Na(CrO_4)_2$  были выращены при температуре  $300\text{ K}$  из насыщенного водного раствора, содержащего соли  $K_2CrO_4$  и  $Na_2CrO_4$  в молярном соотношении  $3:1$ . В раствор добавлялись также  $KOH$  и  $NaOH$ , чтобы способствовать переходу дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  в  $K_3Na(CrO_4)_2$  в результате реакции  $K_2Cr_2O_7 \rightarrow KOH + NaOH \rightarrow K_3Na(CrO_4)_2 + H_2O$ . После медленного испарения в течение двух



**Рис. 3.** Температурная зависимость спектров рамановского рассеяния в кристалле  $K_3Na(CrO_4)_2$  в геометрии рассеяния  $y(xz)\bar{y}$  в диапазоне частот  $840\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Звездочкой помечены колебания, неактивные в данной геометрии рассеяния.

недель были выращены прозрачные монокристаллы хорошего оптического качества в форме гексагональных призм (высотой от 5 до 12 мм). Ориентации кристаллографических осей выращенных монокристаллов были определены визуально и подтверждены методом рентгеновской дифракции. Так, ось  $c$  направлена вдоль ребра, перпендикулярного гексагональному основанию стержня, ось  $b$  совпадает с длинной диагональю гексагонального основания призмы, тогда как ось  $a$  имеет направление, перпендикулярное осям  $c$  и  $b$ .

Измерение поляризованных спектров кристаллов производилось на Фурье-Раман-спектрометре Bruker FT 100/S с разрешением  $2\text{ cm}^{-1}$ . Температурная зависимость рамановских спектров изучалась в интервале  $4\text{--}300\text{ K}$  с использованием гелиевого криостата Oxford CF 1204.

4.2. Температурная зависимость спектров рамановского рассеяния кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$ . На рис. 2 и 3 представлены спектры рамановского рассеяния в областях частот  $310\text{--}450$  и  $840\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , полученные в геометрии рассеяния  $y(xz)\bar{y}$  в широком температурном интервале ( $4\text{--}300\text{ K}$ ).

Из рис. 2 видно, что наиболее резкие изменения в низкочастотной области спектра наблюдаются для линии  $346\text{ cm}^{-1}$ . Уже при температуре  $150\text{ K}$  происходит расщепление линии на две компоненты, которые очень хорошо разрешены при гелиевой температуре (их частоты равны  $344$  и  $349\text{ cm}^{-1}$  при  $4\text{ K}$ ). Кроме линии  $346\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре в спектре видны две более слабые полосы с частотами  $389$  и  $400\text{ cm}^{-1}$ . При понижении температуры до  $150\text{ K}$  с низкочастотной стороны от этих полос появляется еще одна слабая полоса с частотой  $\sim 382\text{ cm}^{-1}$ .

В высокочастотной области спектра, показанной на рис. 3, при комнатной температуре наблюдаются две линии: первая (интенсивная) — с частотой  $861\text{ cm}^{-1}$ ; вторая (менее интенсивная) — с частотой  $941\text{ cm}^{-1}$ . При более тщательном изучении изменения формы линии  $861\text{ cm}^{-1}$  в зависимости от температуры оказалось, что начиная с  $T = 150\text{ K}$  с высокочастотной стороны линии возникает плечо, интенсивность которого растет с понижением температуры, вследствие чего при  $4\text{ K}$  вместо одной линии наблюдается хорошо разрешенный дублет, компоненты которого, однако, сильно различаются по интенсивности. Что касается линии  $941\text{ cm}^{-1}$ ,

то нам не удалось наблюдать какие-либо заметные изменения формы линии или появление структуры при понижении температуры. Однако следует отметить, что при температуре 150 К рядом появляется широкая полоса в области  $\sim 974\text{ см}^{-1}$ , которой не было при комнатной температуре.

Природа температурного поведения наблюдаемого нами поляризованного рамановского спектра и симметрия активных в данной поляризации линий рассмотрены в разделе 5.

### 5. Обсуждение результатов

Для анализа экспериментальных данных, представленных на рис. 2,3, обратимся к результатам теоретико-группового анализа. При этом следует подчеркнуть, что в областях спектра 310–450 и 840–1000  $\text{см}^{-1}$  проявляются только внутримолекулярные колебания тетраэдров  $CrO_4$ . Трансляционные и либрационные моды тетраэдров, так же как и колебания атомов Na и K, лежат в более низкочастотной спектральной области.

Внутренние колебания тетраэдров  $CrO_4$  в высокосимметричной, промежуточной и низкосимметричной фазах представлены выражениями (4)–(6). Трансформация этих колебаний при фазовых переходах приведена в табл. 2.

При температуре первого фазового перехода  $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m$  ( $T_{c1} \approx 230\text{ К}$ ) изменяется точечная симметрия кристалла  $\bar{3}m \rightarrow 2/m$  и решетка из тригональной превращается в моноклинную, но число атомов в элементарной ячейке не меняется. При этом переходе изменяется точечная группа симметрии тетраэдра  $CrO_4$  (табл. 1) и, как следствие,  $E_g$ -моды расщепляются на  $(A_g + B_g)$ -моды, а  $A_{1g}$ -моды переходят в  $A_g$ -моды. Расщепление  $E_g$ -моды можно увидеть только в неполяризованных спектрах, поскольку компоненты  $A_g$  и  $B_g$  активны в разных геометриях рамановского рассеяния:  $A_g$ -колебание активно в  $(xx, yy, zz, xy)$ -поляризациях, а  $B_g$  — в  $(xz, yz)$ -поляризациях.

При температуре второго фазового перехода  $C2/m \rightarrow C2/c$  ( $T_{c2} = 150\text{ К}$  в наших экспериментах) элементарная ячейка удваивается. При этом удваивается число тетраэдров  $CrO_4$ , а также изменяется и позиционная симметрия атомов, составляющих тетраэдр (табл. 2). Это приводит к удвоению числа собственных колебаний тетраэдра (см. (5), (6)), что проявляется в спектрах низкосимметричной фазы  $C2/c$  как удвоение числа линий по сравнению с промежуточной фазой.

Анализируя спектры рамановского рассеяния в низкочастотной области спектра (рис. 2), мы делаем вывод, что в высокосимметричной (высокотемпературной) фазе линию  $346\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ -колебание) следует интерпретировать как активную в  $y(yz)\bar{y}$ -геометрии рассеяния  $E_g$ -моду, которая при  $T_{c1} \approx 230\text{ К}$  расщепляется на  $A_g$ - и  $B_g$ -моды, одна из которых ( $A_g$ -мода) оказывается неактивной, а другая ( $B_g$ ) активной в этой геометрии

**Таблица 2.** Симметрия внутренних колебаний тетраэдров  $CrO_4$

Геометрия рассеяния	Высокосимметричная фаза	Промежуточная фаза	Низкосимметричная фаза
$y(xz)\bar{y}$	$A_{1g}$ ( $974\text{ см}^{-1}$ )	$A_g$	$A_g + B_g$
	$A_{1g}$ ( $941\text{ см}^{-1}$ )	$A_g$	$A_g + B_g$
	$E_g$ ( $861\text{ см}^{-1}$ )	$A_g + B_g$	$2A_g + 2B_g$
$y(xz)\bar{y}$	$A_{1g}$ ( $400\text{ см}^{-1}$ )	$A_g$	$A_g + B_g$
	$E_g$ ( $389\text{ см}^{-1}$ )	$A_g + B_g$	$2A_g + 2B_g$
	$E_g$ ( $346\text{ см}^{-1}$ )	$A_g + B_g$	$2A_g + 2B_g$

рассеяния. Далее при температуре 150 К  $A_g$ - и  $B_g$ -моды преобразуются в  $(2A_g + 2B_g)$ -моды. При этом в рамановском спектре низкосимметричной фазы  $C2/c$  появляется дублет из  $B_g$ -мод, который становится особенно интенсивным при 4 К.

Из двух других слабых линий, наблюдающихся при комнатной температуре, линию  $389\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ -колебание) можно также связать с  $E_g$ -колебанием, а слабая линия  $400\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ -колебание) является  $A_{1g}$ -модой, которая видна в этой геометрии рассеяния вследствие частичной деполяризации спектра. При  $T_{c1} \approx 230\text{ К}$  мода  $E_g$  трансформируется в  $A_g$ - и  $B_g$ -моды. Появляющаяся же с низкочастотной стороны от этих линий при температуре 150 К еще одну слабую полосу с частотой  $382\text{ см}^{-1}$  можно интерпретировать как результат удвоения линий связанного с удвоением элементарной ячейки.

Анализируя далее высокочастотную область спектра (рис. 3), мы приходим к заключению, что в высокосимметричной фазе  $P\bar{3}m1$  интенсивную линию  $861\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ -колебание) следует интерпретировать как активную в  $y(xz)\bar{y}$ -геометрии рассеяния  $E_g$ -моду. Поведение этой линии аналогично поведению обсуждавшихся выше  $E_g$ -колебаний: при  $T_{c1} \approx 230\text{ К}$  она расщепляется на  $A_g$ - и  $B_g$ -моды, причем активной в этой геометрии рассеяния является лишь  $B_g$ -мода. Затем при  $T_{c2} \approx 150\text{ К}$  появляется дублет из  $B_g$ -компонент.

Вторая, менее интенсивная линия  $941\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ -колебание) может быть интерпретирована как  $A_{1g}$ -колебание, проявляющееся в этой геометрии рассеяния вследствие частичной деполяризации. При  $T_{c2} \approx 150\text{ К}$  происходит трансформация этой линии, причем одна из компонент —  $B_g$  является активной в данной геометрии рассеяния. Поэтому интенсивность этой линии увеличивается. Появление очень слабой линии с частотой  $974\text{ см}^{-1}$  можно объяснить как трансформацию третьей  $A_{1g}$ -моды (не проявляющейся при комнатной температуре в этой геометрии рассеяния) при удвоении ячейки в возникновение активной  $B_g$ -компоненты.

Таким образом, общее число и симметрии наблюдаемых в эксперименте мод полностью соответствуют результатам теоретико-группового анализа (см. выражения (4)–(6) и табл 2).

## 6. Заключение

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования ферроэластического кристалла  $K_3Na(CrO_4)_2$  позволили установить, что фазовый переход из высокотемпературной тригональной фазы  $P\bar{3}m1$  в низкотемпературную моноклинную фазу  $C2/c$  происходит через промежуточную моноклинную фазу  $C2/m$ .

## Список литературы

- [1] J. Fabry, T. Brezewski, G. Madariaga. Acta Cryst. B **50**, 13 (1994).
- [2] J. Díaz-Hernández, J.L. Mañes, M.J. Tello, A. López-Echarri, T. Brezewski, I. Ruiz-Larria. Phys. Rev. B **53**, 14 097 (1996).
- [3] M. Kaczmarek, B. Mróz. Phys. Rev. B **57**, 13 589 (1998).
- [4] A.R. Lim. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 13 212 (2008).
- [5] Г.Р. Асатрян, В.С. Вихнин, Т.И. Максимова, М. Maćzka, К. Hermanowicz, J. Hanuza. ФТТ **48**, 1035 (2006).
- [6] T. Maksimova, V.S. Vikhnin, H.R. Asatryan, K. Hermanowicz, M. Maćzka, J. Hanuza. Phys. Status Solidi C **4**, 843 (2007).
- [7] V.S. Vikhnin, H.R. Asatryan, T.I. Maksimova, M. Maćzka, J. Hanuza. Ferroelectrics **359**, 28 (2007).
- [8] В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова, J. Hanuza, М. Maćzka. ФТТ **50**, 1642 (2008).
- [9] B. Mróz, H. Kiefte, M.J. Clouter, J.A. Tuszynski. Phys. Rev. B **43**, 641 (1991).
- [10] A. Eicher, M. Kaczmarek, M. Wiesner, B. Mróz. Ferroelectrics **303**, 31 (2004).
- [11] F. Bernardin III, W.S. Hammack. Phys. Rev. B **54**, 7076 (1996).
- [12] J. Fábry, V. Petříček, P. Vaněk, I. Čiřářová. Acta Cryst. B **53**, 596 (1997).
- [13] M.I. Aroyo, A. Kirov, V. Capillas, J.M. Perez-Mato, A. Wondratschek. Acta Cryst. A **62**, 115 (2006); [www.cryst.ehu.es](http://www.cryst.ehu.es).
- [14] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, A. Wondratschek. Z. Kristallogr. **221**, 15 (2006).
- [15] International tables for crystallography. Vol. A. Space group symmetry / Ed. Th. Hahn. 5th ed. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (2002).