

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ
 $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ© 2013 г. И. П. Макарова, В. В. Гребенев, Т. С. Черная, И. А. Верин, В. В. Долбинина,
Д. Ю. Чернышов*, М. В. Ковальчук

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: makarova@crys.ras.ru

*Европейский центр синхротронного излучения, Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 06.08.2012 г.

Интерес к “суперпротонным” кристаллам $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ связан с решением фундаментальной проблемы современной физики конденсированных состояний — исследованием структурных фазовых переходов и стабилизацией фаз с высокой протонной проводимостью с целью создания новых функциональных материалов. Полученные ранее данные позволяют сделать вывод о возможном существовании в этих кристаллах различных структурных механизмов изменений физических свойств. Для выявления структурной обусловленности аномалий физических свойств проведены рентгеноструктурные исследования кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в интервале температур 25–463 К, определена структура кристаллов в высокотемпературной фазе при температуре 418 К (пр. гр. *Pcan*). Полученные результаты свидетельствуют о том, что появление высокой проводимости в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при повышении температуры связано с диффузией кристаллизационной воды, перестройкой системы водородных связей и движением ионов К. Перестройка связей и затрудненная обратная диффузия воды в кристалл обуславливают стабилизацию высокотемпературной фазы и переохлаждение ее до низких температур.

DOI: 10.7868/S0023476113030132

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы суперпротонных солей $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = S, Se, P$) являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств и активно исследуются [1, 2] с целью выявления влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства материалов и стабилизации фаз с высокой протонной проводимостью. “Суперпротонные” кристаллы представляют собой особый класс, в котором в отличие от других водородсодержащих соединений при фазовых переходах (ФП) меняется система водородных связей (ВС), приводя к радикальному изменению физико-химических свойств, в частности появлению протонной проводимости порядка 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹ см⁻¹. Эти кристаллы являются уникальными в классе протонных проводников, так как суперпротонная проводимость связана со структурными особенностями данных соединений, а не с допирующими добавками.

Полученные данные о структуре кристаллов семейства $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ свидетельствуют о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств. Появление аномально высокой суперпротонной проводимости в кристаллах $M_3H(XO_4)_2$ связано с формированием качественно новой, дина-

мически разупорядоченной системы ВС. Впервые это было обнаружено при исследовании структурных ФП в кристаллах $Rb_3H(SeO_4)_2$ [3, 4] и подтверждено затем для других кристаллов $M_3H(XO_4)_2$, в том числе для $K_3H(SO_4)_2$ [5], причины изменения физических свойств которого обсуждались достаточно длительное время. С повышением температуры при ФП в этих кристаллах происходит перестройка системы ВС — формируется новая сетка связей, в которой разупорядочены как положения центров ВС, так и их ориентация. В результате на один протон приходится три кристаллографически эквивалентные, а значит, и энергетически эквивалентные позиции (что подразумевает вырождение по энергии для нескольких структурных конфигураций). Образовавшаяся сетка ВС позволяет протонам двигаться по вакантным позициям, что приводит к высоким коэффициентам диффузии водорода и суперпротонной проводимости.

Исследуемые водородсодержащие кристаллы $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в настоящее время являются единственным известным представителем подсемейства $M_9H_7(XO_4)_8$. Впервые они были выращены группой “Водораствор” в ИК РАН методом снижения температуры насыщенного раствора, а затем исследованы с целью выявления возможных ФП [6]. Отметим, что при выращивании мо-

нокристаллов наблюдается существенная анизотропия роста граней: соединение $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ кристаллизуется в виде игл.

В [7] определена и уточнена структура кристалла $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ с учетом атомов водорода методом рентгеноструктурного анализа при температуре 295 К: моноклинная симметрия, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7.059(1)$, $b = 19.773(1)$, $c = 23.449(1)$ Å, $\beta = 95.33(1)^\circ$, $R_1/wR_2 = 2.71/1.71$. Полученные при 295 К структурные данные свидетельствуют о том, что структурный механизм появления высокой проводимости в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при повышении температуры несомненно отличается от ранее обнаруженных в других кристаллах “суперпротоноиков” и, вероятно, связан с диффузией кристаллизационной воды и перестройкой системы ВС.

Исследования кристаллов $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ при повышенных температурах показали, что в них наблюдаются сложные физико-химические процессы, обусловленные диффузией, и возникают многофазные состояния [8–11]. Несмотря на достигнутые успехи в изучении данного кристаллического семейства, до сих пор отсутствует информация об атомной структуре высокотемпературных фаз многих соединений.

Выявление структурной обусловленности ФП в кристаллах $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ представляет несомненный интерес как для характеристики данного соединения, так и с точки зрения выяснения общих закономерностей и различий в семействе кристаллов $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Исследования проводимости выполнялись методом импедансной спектроскопии, который обеспечивает высокую чувствительность уже к малым изменениям состояния объема образца, его поверхности и дает обширную информацию о структурных ФП.

Электрические измерения свойств образцов выполнены в диапазоне частот $42\text{--}10^6$ Гц в температурном интервале 290–450 К (LCR meter Hioki 3532-50) на установке Novoterm-1200 (Novocontrol, Германия). Для измерений образцы были ориентированы вдоль различных кристаллографических осей. В качестве электродов использовалась серебряная паста типа “Degussa”. Выполненные исследования проводимости монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ показали наличие ряда аномалий, в том числе существенное повышение проводимости при температуре 390 К. На рис. 1 представлена проводимость монокристаллов в направлении [001], измеренная на частоте 1 МГц

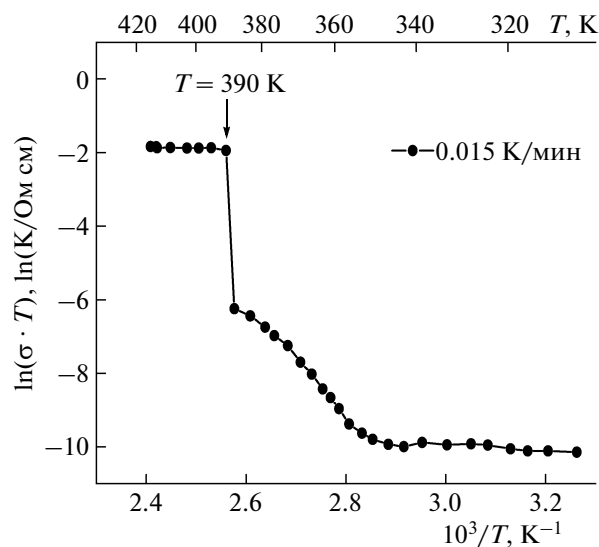


Рис. 1. Проводимость монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в направлении [001], измеренная на частоте 1 МГц при скорости нагрева 0.015 К/мин.

при очень медленной скорости нагрева 0.015 К/мин, позволяющей выделить вклад диффузии кристаллической воды из объема монокристаллического образца. Отметим, что проводимость кристалла в высокотемпературной фазе является анизотропной вне зависимости от скорости нагревания, причем $\sigma_{[001]} > \sigma_{[100]}$ [7].

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ проведены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором, оснащенный температурной приставкой Cryojet фирмы Oxford Instruments, в интервале температур 295–463 К.

При температуре ~412 К зарегистрирован структурный ФП из моноклинной в ромбическую фазу, углы $\alpha = \beta = \gamma = 90.00(3)^\circ$. Рентгенодифракционные данные для определения атомной структуры собраны при 418 К от монокристаллического образца размером $0.40 \times 0.30 \times 0.20$ мм. В табл. 1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры кристалла при $T = 418$ К, а также для сравнения при $T = 295$ К.

Интенсивности дифракционных отражений пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом кинематического и поляризационного факторов. Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пр. гр. $Pcan$. Вычисления выполнялись по кристаллографическому комплексу

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры кристаллов

Химическая формула	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$	$K_9H_7(SO_4)_8$
T, K	295	418
Размер образца, мм	Сфера $d = 0.36$	$0.40 \times 0.30 \times 0.20$
Пр. гр., Z	$P2_1/c, 4$	$Pcan, 4$
$a, b, c, \text{Å}$	7.059(1), 19.773(1), 23.449(1)	7.178(4), 19.866(7), 23.343(7)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$	90, 95.33(1), 90	90, 90, 90
$V, \text{Å}^3$	3258.95	3328.6
$D_x, \text{г/см}^3$	2.283	2.317
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$MoK_\alpha, \lambda = 0.7106$	$MoK_\alpha, \lambda = 0.7106$
Тип сканирования	ω	ω
$\theta_{\max}, \text{град}$	31.78	29.29
Пределы h, k, l	$-4 < h < 9, -29 < k < 29, -34 < l < 34$	$-9 < h < 9, -27 < k < 26, -25 < l < 31$
Число отражений: измеренных/независимых с $I > 3\sigma(I), R_{int}$	67 112/7256, 1.71	83 799/3202, 5.58
Метод уточнения	МНК по F	МНК по F
Весовая схема	$1/\sigma^2(F)$	$1/\sigma^2(F)$
Число уточняемых параметров	492	249
Коэффициент экстинкции (изотропная, тип 1)	0.0281(4)	0.23(9)
R_1/wR_2	2.71/1.71	6.62/6.85
S	2.03	6.20
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э/Å}^3$	0.26/−0.28	0.77/−0.53
Программы	JANA 2000, JANA 2006 [12]	JANA 2006 [12]

программ JANA 2000 и JANA 2006 [12]. Уточнение структурных параметров кристалла проводилось методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. При введении поправок на вторичную экстинкцию использовался формализм Бекера–Коппенса [13].

Модель атомной структуры кристалла получена методом Charge flipping по программе Superflip [12]. Уточнение параметров базисных атомов структуры без учета атомов водорода привело к фактору расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд $R_1/wR_2 = 7.70/8.28$. Несмотря на завышенный фактор расходимости, связанный с ухудшением качества образца при ФП, анализ расстояний между атомами, параметров тепловых колебаний, разностных синтезов электронной плотности показал адекватность структурной модели.

Подключение к уточнению ангармонических параметров атомов показало наличие существен-

ного отклонения от гармонического приближения тепловых параметров только атома K5, причем лишь третьего порядка $C^{111} = -1.9(1)$, $C^{122} = -0.0022(8)$, $C^{123} = 0.0011(6)$, $C^{133} = -0.0020(6)$, тогда как величины остальных ангармонических параметров не превышали стандартных отклонений. С учетом ангармонического приближения получены факторы $R_1/wR_2 = 6.62/6.85$. Позиции водородных атомов были установлены на основании анализа расстояний S–O в тетраэдрах и O–O между тетраэдрами SO_4 .

Уточненные позиционные и эффективные изотропные параметры тепловых колебаний базисных атомов структуры кристалла приведены в табл. 2. В табл. 3 даны основные межатомные расстояния полученной структурной модели. В табл. 4 указаны расстояния и углы, характеризующие ВС в структуре кристалла.

Таблица 2. Позиции, заселенность позиций (q), координаты, эффективные изотропные параметры тепловых колебаний (U , Å²) базисных атомов структуры кристалла $K_9H_7(SO_4)_8$ при температуре 418 К

Атомы	Позиция Уайкова	q	x/a	y/b	z/c	U
K1	8 <i>d</i>	1	0.5841(2)	0.83303(6)	0.15949(6)	0.048(1)
K2	8 <i>d</i>	1	0.2295(2)	0.16917(6)	0.15591(5)	0.045(1)
K3	8 <i>d</i>	1	0.9133(2)	0.99903(6)	0.08243(5)	0.046(1)
K4	8 <i>d</i>	1	0.6157(2)	0.16337(6)	0.01794(6)	0.047(1)
K5	4 <i>c</i>	0.469(5)	0.317(2)	0	0.25	0.219(6)
K6	4 <i>c</i>	0.362(5)	0.803(1)	0	0.25	0.148(3)
S1	8 <i>d</i>	1	0.7298(2)	0.14808(7)	0.17967(6)	0.037(1)
S2	8 <i>d</i>	1	0.0860(2)	0.85215(7)	0.18085(6)	0.040(1)
S3	8 <i>d</i>	1	0.4193(2)	0.99701(7)	0.10085(6)	0.040(1)
S4	8 <i>d</i>	1	0.1331(2)	0.15771(7)	0.99212(6)	0.032(1)
O1	8 <i>d</i>	1	0.8722(6)	0.1012(2)	0.1623(2)	0.073(2)
O2	8 <i>d</i>	1	0.6206(6)	0.1218(2)	0.2258(2)	0.066(2)
O3	8 <i>d</i>	1	0.6243(6)	0.1745(2)	0.1334(2)	0.081(2)
O4	8 <i>d</i>	1	0.3391(6)	0.2899(2)	0.2019(2)	0.066(2)
O5	8 <i>d</i>	1	0.9635(6)	0.9084(2)	0.1696(2)	0.085(2)
O6	8 <i>d</i>	1	0.2244(6)	0.8670(2)	0.2237(2)	0.071(2)
O7	8 <i>d</i>	1	0.9684(6)	0.7940(2)	0.1982(2)	0.067(2)
O8	8 <i>d</i>	1	0.1833(6)	0.8314(2)	0.1279(2)	0.080(2)
O9	8 <i>d</i>	1	0.3255(6)	0.9402(2)	0.0688(2)	0.061(2)
O10	8 <i>d</i>	1	0.5465(6)	0.9704(2)	0.1427(2)	0.054(2)
O11	8 <i>d</i>	1	0.2789(6)	0.0393(2)	0.1265(2)	0.066(2)
O12	8 <i>d</i>	1	0.5251(6)	0.0321(2)	0.0550(2)	0.068(2)
O13	8 <i>d</i>	1	0.0035(6)	0.1055(2)	0.0077(2)	0.062(2)
O14	8 <i>d</i>	1	0.2109(6)	0.1943(2)	0.0392(2)	0.054(2)
O15	8 <i>d</i>	1	0.2726(6)	0.1334(2)	0.9529(2)	0.063(2)
O16	8 <i>d</i>	1	0.0152(6)	0.2133(2)	0.9597(2)	0.063(2)
H1	8 <i>d</i>	1	0.864(9)	0.212(4)	0.246(4)	0.10
H2	8 <i>d</i>	1	0.297(9)	0.117(4)	0.405(4)	0.12
H3	8 <i>d</i>	1	0.041(9)	0.196(4)	0.416(4)	0.06
H4	4 <i>b</i>	1	0.5	0	0.5	0.12

Примечание. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении тепловых параметров.

ОБСУЖДЕНИЕ

Основные изменения в атомной структуре кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при ФП связаны с диффузией кристаллизационной воды. На рис. 2 представлена атомная структура кристаллов при 295 К (а) и при 418 К (б). На основании структурных данных, полученных при 295 К [7], сделано заключение, что молекула H_2O (атом кислорода O33), координированная пятью атомами O из че-

тырех разных тетраэдров SO_4 на расстоянии 2.627(2)–3.100(2) Å, включая водородную связь O4–H7–O33, динамически разупорядочена, т.е. фактически уже при этой температуре колеблется в образовавшейся полости. С повышением температуры водородная связь O4–H7–O33 разрывается, кристаллизационная вода диффундирует из кристалла и образуется дополнительная позиция, которую может занимать атом К (K9 при

Таблица 3. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре кристалла $K_9H_7(SO_4)_8$ при температуре 418 К

К1-полиэдр		К2-полиэдр		К3-полиэдр	
–O10	2.770(4)	–O11	2.694(4)	–O5	2.742(5)
–O7	2.807(4)	–O4	2.743(4)	–O1	2.772(5)
–O2	2.835(4)	–O14	2.774(4)	–O13	2.818(4)
–O15	2.895(4)	–O3	2.884(5)	–O11	2.930(4)
–O8	2.970(5)	–O6	2.902(4)	–O12	2.933(5)
–O7	3.004(5)	–O1	2.903(5)	–O13	3.015(4)
–O6	3.060(5)	–O4	3.109(5)	–O10	3.038(4)
–O5	3.116(5)	–O3	3.239(5)	–O15	3.063(5)
–O8	3.424(6)	–O2	3.381(5)	–O9	3.198(4)
Средн.	2.978	Средн.	2.959	Средн.	2.945
К4-полиэдр		К5-полиэдр		К6-полиэдр	
–O3	2.705(5)	–O6 (×2)	2.793(6)	–O2 (×2)	2.808(6)
–O12	2.824(4)	–O11 (×2)	3.000(5)	–O5 (×2)	2.857(6)
–O16	2.894(4)	–O10 (×2)	3.056(8)	–O1 (×2)	2.912(5)
–O9	2.917(4)	–O21 (×2)	3.305(9)	–O10 (×2)	3.164(6)
–O14	2.950(4)				
–O15	2.954(5)				
–O14	3.011(4)				
–O13	3.021(4)				
–O16	3.325(5)				
Средн.	2.956	Средн.	3.039	Средн.	2.935
		–K6	3.488(15)	–K5	3.488(15)
S1-тетраэдр			S2-тетраэдр		
–O3		1.420(5)	–O6		1.439(5)
–O2		1.432(5)	–O5		1.445(5)
–O1		1.440(5)	–O8		1.479(5)
–O4		1.549(5)	–O7		1.486(5)
S3-тетраэдр			S4-тетраэдр		
–O10		1.437(4)	–O14		1.431(4)
–O11		1.441(4)	–O13		1.440(4)
–O12		1.485(4)	–O15		1.440(4)
–O9		1.512(4)	–O16		1.584(4)

Таблица 4. Расстояния (Å) и углы (град) водородных связей O–H...O в структуре кристалла $K_9H_7(SO_4)_8$ при температуре 418 К

O–H...O	O–H	H...O	O...O	O–H...O
O4–H1...O7	1.047(4)	1.508(4)	2.513(6)	158.7(3)
O9–H2...O8	1.309(4)	1.516(5)	2.759(7)	155.2(3)
O16–H3...O8	1.155(4)	1.540(5)	2.644(6)	157.5(3)
O12–H4...O12	1.445(4)	1.445(4)	2.890(6)	180

295 К). В результате температурных изменений в высокотемпературной фазе имеются две позиции K5 и K6 с неполной заселенностью (рис. 3, табл. 2 и 3). Отметим, что на разностных синтезах электронной плотности между этими двумя позициями наблюдается дополнительный пик электронной плотности, что, возможно, свидетельствует о наличии еще одной дополнительной позиции атома К. Анализ тепловых колебаний атомов K5 и K6 выявил сильную анизотропию: тепловые колебания происходят главным образом вдоль оси *a*. Полученные структурные данные свидетельствуют о формировании канала вдоль оси *a*,

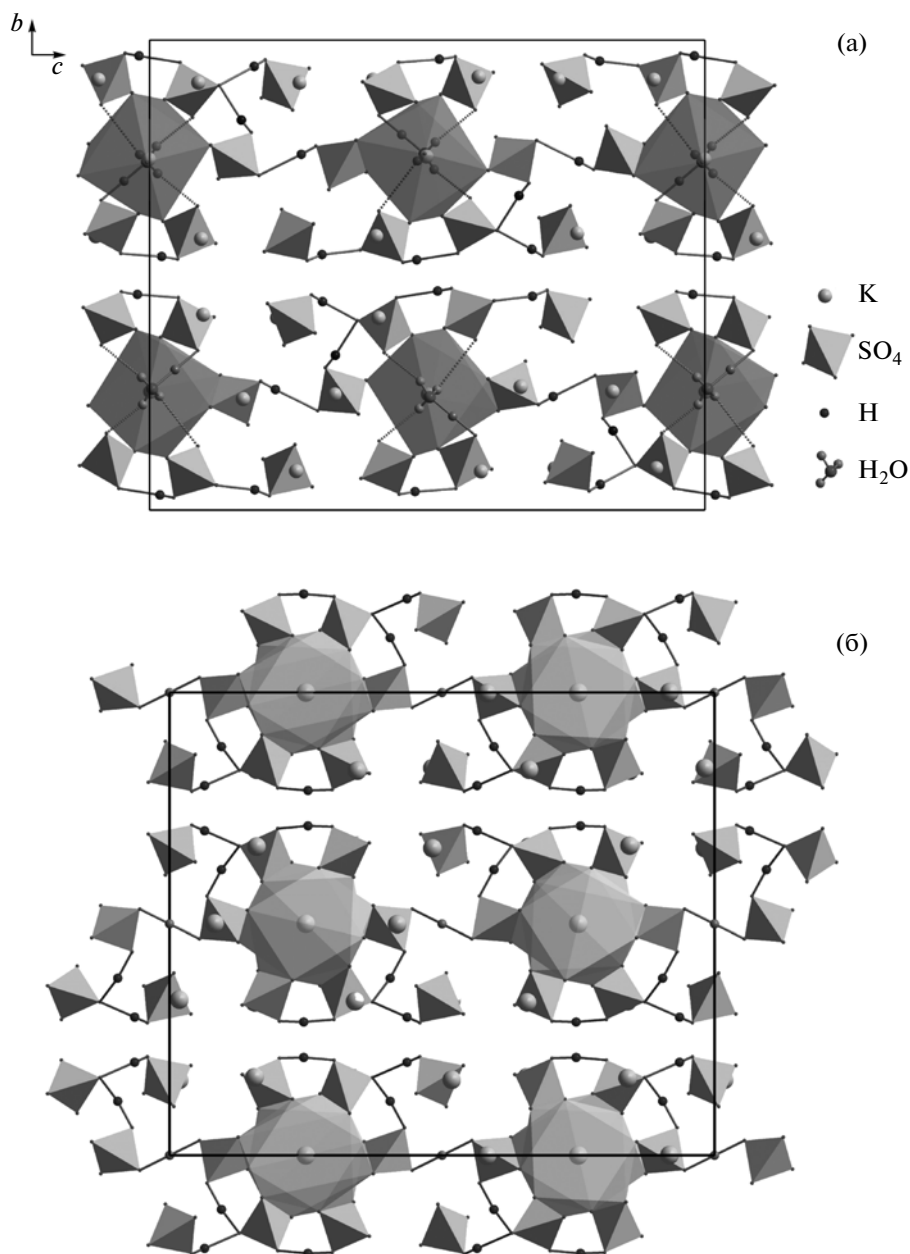


Рис. 2. Атомная структура кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при 295 К (а) и $K_9H_7(SO_4)_8$ 418 К (б). Показаны координационные полиэдры атомов К9 при 295 К и соответствующих им при 418 К атомов К5 и К6, тетраэдры SO_4 и соединяющие их водородные связи, а также при 295 К молекулы H_2O с тремя возможными позициями атомов Н.

по которому возможно движение атомов К (рис. 2).

Оптические наблюдения поведения монокристаллов при повышении температуры, дифракционные данные, включая температурную зависимость параметров элементарной ячейки, полученные на станции SNBL в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль), подтверждают выводы о диффузии кристаллизационной воды из кристалла и происходящих при этом структурных изменениях. В частности, пе-

ред переходом в новую разупорядоченную фазу наблюдается скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки на $\sim 3.3\%$. Таким образом, аномалии проводимости, наблюдаемые в диапазоне температур 360–390 К, отвечают выходу кристаллизационной воды из объема кристалла, и при ФП изменяется не только кристаллическая структура, но и состав: химическая формула кристаллов после фазового перехода $K_9H_7(SO_4)_8$. Данная информация должна быть учтена при анализе термодинамики перехода.

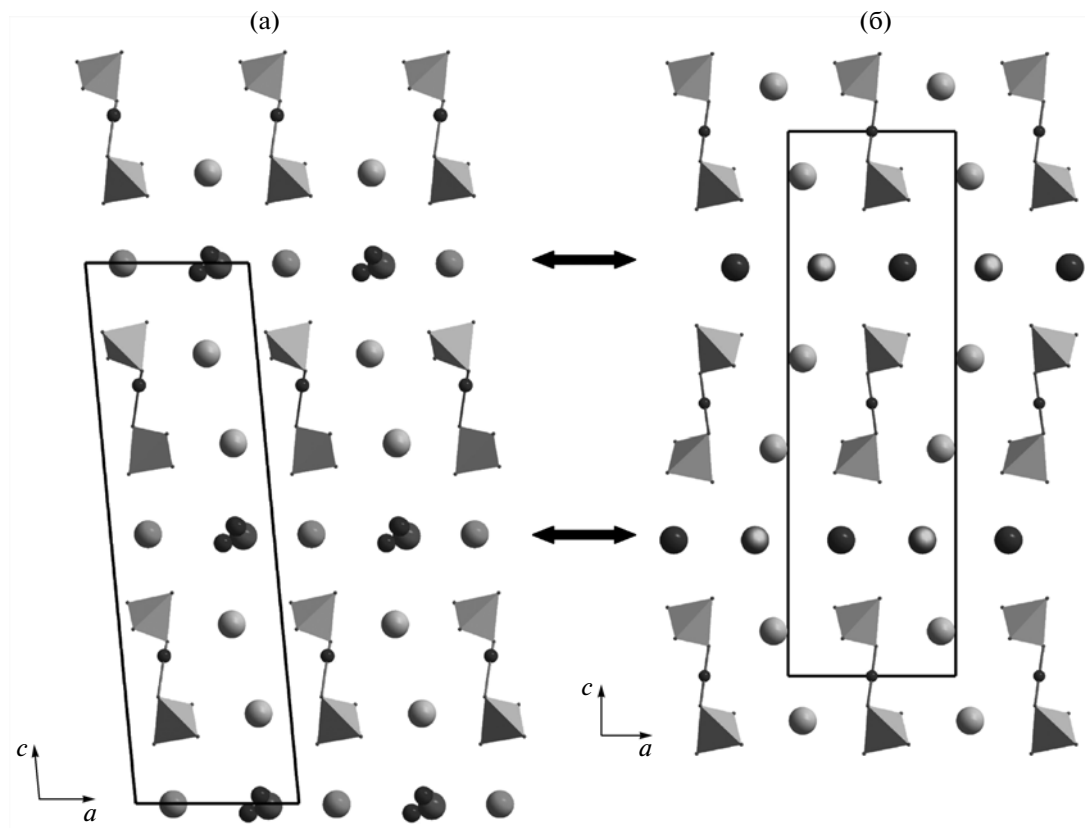


Рис. 3. Расположение атомов в структуре кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при температуре 295 К вблизи плоскости $y = 0.25$ (а); при 418 К вблизи плоскости $y = 0$ (б). Стрелками указаны ряды $K9-H_2O-K9-H_2O-...$ при 295 К и $K5-K6-K5-K6-...$ при 418 К. Выделена элементарная ячейка.

Изменение симметрии элементарной ячейки при ФП

пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4 \rightarrow$ пр. гр. $Pcan$, $Z = 4$

приводит к тому, что независимая область элементарной ячейки содержит шесть неэквивалентных по симметрии атомов К и четыре тетраэдра SO_4 . Анализ расстояний S—O в тетраэдрах и O—O между тетраэдрами SO_4 позволил определить позиции всех водородных атомов: Н1, Н2, Н3 и Н4. Атом Н4 занимает позицию на ВС с двухминимумным потенциалом. Во всех тетраэдрах SO_4 расстояние от атома S до атома O больше, если он участвует в ВС, причем величина удлинения больше для атома O — донора Н-связи (табл. 4).

Важной особенностью ФП в исследуемых кристаллах является то, что в отсутствие молекул воды формируется новая система ВС между тетраэдрами SO_4 , ранее связанными с молекулами H_2O (рис. 2).

На основании полученных структурных данных можно сделать вывод, что при повышении температуры слабые ВС, связывающие кристаллизационную воду, разрываются, вода диффундирует из кристалла, освобождая каналы для воз-

можного движения атомов К при наложении электрического поля, и одновременно формируется новая система ВС, что и обуславливает появление высокой проводимости.

Можно предположить, что при охлаждении кристалла $K_9H_7(SO_4)_8$ образовавшиеся новые ВС между тетраэдрами SO_4 существенно затрудняют обратную диффузию воды, что, вероятно, приводит к стабилизации высокотемпературной фазы и ее переохлаждению до комнатной температуры. Эта переохлажденная фаза стабилизирована благодаря замедленной обратной диффузии молекул воды при низких температурах.

Авторы выражают благодарность В.П. Дмитриеву (SNBL, ESRF, Гренобль) за помощь в получении экспериментальных данных с использованием синхротронного излучения, а также ESRF за предоставленное время на станции VM1A.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента Российской Федерации (грант МК-1591.2012.3) и ОФН РАН (Программа фундаментальных исследований “Физика новых материалов и структур”) с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ИК РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2. 1000 с.
2. *Баранов А.И.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
3. *Макарова И.П., Верин И.А., Шагина Н.М.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С. 178.
4. *Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А. и др.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 682.
5. *Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 429.
6. *Якушкин Е.Д., Баранов А.И.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 8. С. 1474.
7. *Макарова И.П., Черная Т.С., Гребенев В.В. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1062.
8. *Cowan L.A., Morcos R.M., Hatada N. et al.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 305.
9. *Baranov A.I., Grebenev V.V., Bismaer U., Ludwig J.* // Ferroelectrics. 2008. V. 369. P. 108.
10. *Baranov A.I., Sinitsyn V.V., Vinnichenko V.Yu. et al.* // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 153.
11. *Vrtnik S., Apih T., Klanjšek M. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 7967.
12. *Petriček V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
13. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.