

УДК 548.5; 549.646

**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТРОЕНИЕ ПОЛИТИПНЫХ
МОДИФИКАЦИЙ БОРАТОВ $RM_3(BO_3)_4$ (R — Nd, Gd, Y; M — Al, Ga, Cr, Fe)**© 2008 В.С. Куражковская*, Е.Ю. Боровикова, Н.И. Леонюк, Е.В. Копорулина,
Е.Л. Белоконева*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет**Статья поступила 28 марта 2008 г.*

Методом ИК спектроскопии с использованием фактор-группового анализа колебаний связи В—О редкоземельные бораты с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ (R — Nd, Ga, Y, M — Al, Ga, Cr, Fe) и родственными политипными структурами отнесены к пространственным группам $R32$ или $C2/c$. Среди ромбоэдрических боратов выявлены соединения как с практически однородными структурами, так и содержащие включения моноклинного политипа. Последнее особенно характерно для фаз с небольшим октаэдрическим катионом Al. Показано, что в моноклинной модификации боратов NdAl и NdCr всегда присутствуют фрагменты ромбоэдрической фазы. Чередование различным образом упорядоченных структурных фрагментов связано с температурным режимом кристаллизации.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, фактор-групповой анализ колебаний, редкоземельные ортобораты, политипные модификации.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к кристаллам боратов редкоземельных элементов (РЗЭ) $RA_3(BO_3)_4$, где R — иттрий или лантаноиды, вызван комбинацией их функциональных характеристик — нелинейно-оптических, лазерных, активно-нелинейных и др. — в сочетании с высокой термической, химической и механической устойчивостью и уникальной теплопроводностью [1]. Редкоземельно-галлиевые аналоги обладают близкими свойствами, хотя условия их кристаллизации изучены в меньшей степени. Железо- и хромсодержащие представители этой группы ($RFe_3(BO_3)_4$ и $RCr_3(BO_3)_4$), кроме того, интересны своими уникальными магнитными и ферроэлектрическими свойствами, в частности, сосуществованием ферроэлектрического и ферромагнитного упорядочений [2, 3]. Благодаря возможности широкого изоморфизма в катионных позициях, из этих кристаллических материалов можно конструировать эффективные минилазеры и другие электронно-оптические приборы нового поколения для научных, медицинских, промышленных и других целей.

Большинство из них имеют ацентричную структуру природного карбоната хангита $CaMg_3(CO_3)_3$ (пространственная группа $R32$), в которой в изолированных тригональных призмах вместо Ca находятся РЗЭ или Y, в октаэдрических позициях Mg — Al, Sc, Ga, Cr или Fe, а изолированные треугольники CO_3 заменены группами BO_3 [4, 5]. Помимо ромбоэдрической модификации существуют еще две высокотемпературные моноклинные. Первая, с симметрией $C2/c$, известна для ряда РЗЭ и структурно изучена для $NdAl_3(BO_3)_4$ [6, 7]. Вторая, с пространственной группой $C2$, обнаружена лишь у двух боратов $GdAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ [6, 7]. Соединения с ромбоэдрической структурой образуются при пониженных температурах (~880—

* E-mail: specord@inbox.ru

900 °С), в более высокотемпературной области, вплоть до 1040—1050 °С, кристаллизуются фазы с симметрией $C2/c$. Дальнейшее повышение температуры приводит к формированию модификации с симметрией $C2$.

Сопоставление трех структур [6] показало, что они имеют политипную природу и описываются оптимальным образом в терминах порядок—беспорядок [7]. В каждой из них можно выделить два различных типа слоев L_{2n} и L_{2n+1} , одинаковых для трех разновидностей. Слои первого типа L_{2n} содержат пары Al-октаэдров, соединенных между собой по ребрам, и далее в слой изолированными треугольниками BO_3 . Постройки второго типа L_{2n+1} составлены из тригональных призм РЗЭ или Y и октаэдров Al, объединенных по вершинам в колонки и скрепленных также треугольниками BO_3 . В ромбоэдрическом политипе слои L_{2n+1} с призмами размножены вокруг слоев L_{2n} осями 2, а в моноклинном — центрами симметрии $\bar{1}$. Таким образом, более "разупорядоченные" и сложные политипы формируются при повышенных температурах, что отвечает общим принципам политипизма [9].

У всех трех модификаций чрезвычайно близкое строение, и найти точные температурные границы существования фаз, а также идентифицировать их по порошковым рентгенограммам сложно. В то же время общим диагностическим признаком моноклинных кристаллов является штриховка на их гранях [6]. Поскольку только фазы с пространственной группой $R32$ обладают наиболее широким спектром физических свойств, включая нелинейно-оптические и пьезоэлектрические [10], представляется важным найти доступный физический способ их разделения. Следовательно, метод ИК спектроскопии, чувствительный к ближнему порядку в структуре, может быть полезным при решении этой задачи.

В настоящей работе исследованы ИК спектры двух модификаций боратов $R32$ и $C2/c$ с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R — Nd, Gd, Y, M — Al, Ga, Cr, Fe с целью выявления сходства, различия, тонких особенностей строения фаз и возможности определения структурного политипа по ИК спектру. Рассматриваются ИК спектры редкоземельных боратов с относительно более крупным Nd, средним по размеру Gd и более мелким Y. При отборе образцов для исследования мы руководствовались температурой их кристаллизации, характерной для ромбоэдрической и моноклинной фаз, и отсутствием или наличием штриховки на гранях, характерной для моноклинной модификации.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Инконгруэнтно плавящиеся бораты RAl, RGa и RCr были получены из раствора в расплаве на основе $K_2Mo_3O_{10}$, $PbF_2-B_2O_3$ и $K_2SO_4-3MoO_3$ соответственно в результате спонтанной кристаллизации. Концентрация бората в исходном растворе-расплаве составляла от 17 до 40 мас.%. При синтезе RFe-представителей в качестве растворителя использовали $3Bi_2O_3 \cdot 5B_2O_3$. Тигель с шихтой выдерживали в печи при 1100—1150 °С до полной гомогенизации расплава. После этого температуру понижали до 900 °С со скоростью 0,5—2 °С/ч, а с 900 до 350 °С — по 10 °С/ч.

Спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr, записаны на инфракрасном Фурье спектрометре ФСП-1201 в диапазоне частот 1800—400 cm^{-1} .

АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ

В колебательном спектре изолированного иона BO_3 с симметрией правильного треугольника D_{3h} возможно появление четырех полос: полносимметричного колебания A'_1 (ν_1 — валентного симметричного колебания связи B—O), A''_2 (ν_2 — деформационного симметричного колебания связи B—O) и двух вырожденных колебаний E' (ν_3 — валентного симметричного и ν_4 — деформационного асимметричного колебаний связи B—O). Полносимметричное колебание A'_1 неактивно в ИК области. Используя метод разделения колебаний сложного иона

Т а б л и ц а 1

Колебания ионов VO_3 в ИК области боратов $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$ (R — PЗЭ или Y; M — Al, Ga, Cr, Fe)

Тип колебаний	Симм. изолир. иона $\text{VO}_3 D_{3h}$	Позиц. симм. иона $\text{VO}_3 D_3$	Фактор-группа кристалла D_3	Позиц. симм. иона $\text{VO}_3 C_2$	Фактор-группа кристалла D_3	Позиц. симм. иона $\text{VO}_3 C_1$	Фактор-группа кристалла C_{2h}
ν_1	A'_1 (н.а.)	A_1 (н.а.)	A_1 (н.а.)	A	A_1 (н.а.) + E	A	A_u
ν_2	A''_2	A_2	A_2	B	$A_2 + E$	A	B_u
ν_3, ν_4	E'	E	E	$A + B$	A_1 (н.а.) + $A_2 + 2E$	$2A$	$A_u + B_u$

Примечание. н.а. — колебание, не активное в ИК области.

в кристалле на внутренние и внешние, нами проведен фактор-групповой анализ колебаний иона VO_3 в соединениях с пространственной группой $R32$ (фактор-группа D_3) и $C2/c$ (фактор-группа C_{2h}). В боратах со структурой хантита (пространственная группа $R32$) существует два типа ортоборатных ионов: с позиционной симметрией D_3 (32, структурная позиция $3b$) и C_2 (2, структурная позиция $9e$). Как видно из табл. 1, в которой показан переход от представлений иона в форме правильного треугольника к представлениям позиционных групп симметрии ионов VO_3 и далее к представлениям фактор-групп пространственных групп кристаллов, для иона VO_3 с позиционной симметрией D_3 характер колебаний практически не изменяется. Для иона с позиционной симметрией C_2 снимается вырождение колебаний ν_3 и ν_4 . В кристалле с фактор-группой D_3 к каждому невырожденному колебанию иона с симметрией C_2 добавляется одно вырожденное. Таким образом, в ИК спектрах боратов с пространственной группой $R32$ и двумя типами ионов VO_3 правилами отбора разрешены: одна полоса колебаний ν_1 (E), три полосы колебаний ν_2 ($2A_2 + E$) и по четыре полосы колебаний ν_3 и ν_4 ($A_2 + 3E$).

В боратах с пространственной группой $C2/c$ также имеются две, но обе общие позиции $8f$ для атомов В соответственно с позиционной симметрией C_1 (1). В табл. 1 показано, как преобразуются колебания В—О при переходе от позиционной группы симметрии к фактор-группе пространственной группы кристалла C_{2h} . Колебания двух независимых ионов VO_3 с позиционной симметрией C_1 проявятся в спектре в виде двух полос колебаний ν_1 ($2A_u$), двух полос ν_2 ($2B_u$) и четырех полос колебаний ν_3 и ν_4 ($2A_u + 2B_u$).

ОПИСАНИЕ ИК СПЕКТРОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены ИК спектры боратов $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$, где R — PЗЭ и Y, M — Al, Ga, Cr, Fe, а в табл. 2 — частоты полос колебаний В—О, наблюдаемых в спектрах. Поскольку аналогичные полосы в спектрах с разными октаэдрическими катионами испытывают сдвиг по частоте при изменении катиона, для сопоставления спектров всем полосам присваивают буквы латинского алфавита от более высокочастотных к низкочастотным. Полосы с обозначениями от A до H и проявляющиеся в области от 1400 до 1100 см^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям ν_3 связи В—О борных треугольников с разной позиционной симметрией в структурах с пространственными группами $R32$ и $C2/c$. Слабые полосы с индексом $I-K$ в области 1060—960 см^{-1} соответствуют валентным симметричным колебаниям ν_1 В—О. Деформационные колебания, симметричные ν_2 и асимметричные ν_4 , проявляются в области спектра 820—570 см^{-1} . Хотя разделить их на спектрах трудно, однако на основании числа полос, разрешенных правилами отбора для каждого типа этих колебаний, первые три полосы, а именно L, M, N , отнесены к колебаниям ν_2 , а более низкочастотные $O-T$ — к колебаниям ν_4 . При частотах ниже 550 см^{-1} проявляются колебания Al—О и Cr—О в октаэдрах.

На рис. 1 приведены ИК спектры двух боратов с ромбоэдрической структурой (NdAl (1) и GdCr (3)) и двух — с моноклинной (NdAl (2) и NdCr (4)). Спектры остальных RAl-боратов с ромбоэдрической структурой подобны спектру 1, а RCr-боратов — спектру 3. На рис. 2 пред-

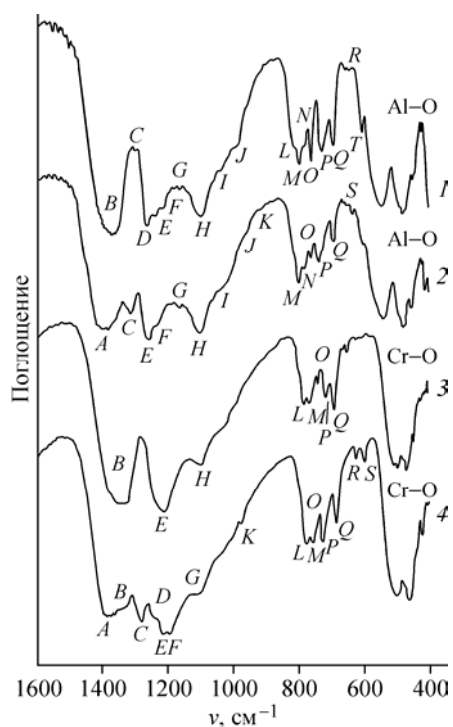


Рис. 1. ИК спектры: 1 — $NdAl_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $R32$), 2 — $NdAl_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $C2/c$), 3 — $GdCr_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $R32$), 4 — $NdCr_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $C2/c$)

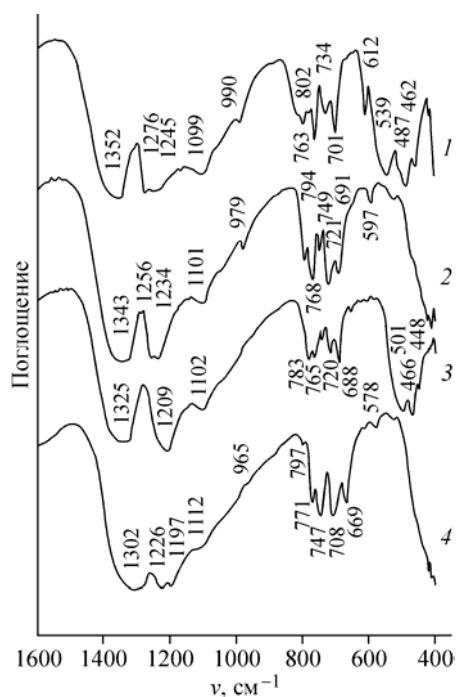


Рис. 2. ИК спектры: 1 — $GdAl_3(BO_3)_4$, 2 — $GdGa_3(BO_3)_4$, 3 — $GdCr_3(BO_3)_4$, 4 — $GdFe_3(BO_3)_4$

ставлено по одному ИК спектру ромбоэдрических фаз из каждой группы изученных соединений (с разными катионами М).

Во всех областях колебаний В—О в ИК спектрах RAI -боратов наблюдается большее число полос, чем разрешено правилами отбора. Учитывая результаты фактор-группового анализа и сравнивая спектры RAI -боратов со спектрами аналогичных фаз с другими октаэдрическими катионами, мы отнесли к колебаниям ионов BO_3 ромбоэдрической модификации следующие полосы: B, D, E, H (колебания ν_3); J (ν_1); L, M, N (ν_2); O, P, Q, T (ν_4). Полосы D и E смещаются к большим частотам при уменьшении размера редкоземельного катиона (от Nd к Y). На положение остальных полос размер редкоземельного катиона практически не влияет.

Обратившись к спектру бората $NdAl$ с моноклинной структурой, можно видеть, что при подобии спектральных картин двух модификаций, легко объяснимом их чрезвычайной структурной близостью, в последнем спектре есть несомненные отличительные черты. Появляются две новые интенсивные полосы колебаний ν_3 A и C , причем полоса A значительно сдвинута к большим частотам по сравнению с рассмотренными ранее спектрами. Полоса B , характерная для спектров ромбоэдрических фаз, исчезает. Поскольку полосы F и G отсутствуют в спектрах ромбоэдрических представителей со всеми октаэдрическими катионами, кроме Al , они отнесены нами к колебаниям ионов BO_3 моноклинной модификации. Следует отметить, что в этой области спектра присутствуют также достаточно интенсивные полосы E и H , типичные для спектров фаз с пространственной группой $R32$. В области колебаний ν_1 присутствуют сразу три полосы I, J, K , причем полоса J является типичной для ромбоэдрической модификации.

Определенные изменения наблюдаются и в области деформационных колебаний. Исчезает плечо L , перераспределяются интенсивности полос P и Q , причем первая существенно смещается к большим частотам. С другой стороны, появляется плечо R и полоса S . Рассмотренный спектр свидетельствует о том, что в структуре моноклинной фазы $C2/c$ имеются фрагменты второго — ромбоэдрического политипа $R32$, о чем говорит присутствие полос, для него харак-

Т а б л и ц а 2

Волновые числа полос колебаний В—О (ν , см^{-1}) в ИК спектрах боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$
(R — лантаноиды, Y; M — Al, Ga, Cr, Fe)

Тип колеб. В—О	Букв. обознач. полос	Состав боратов						
		$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ МОНОКЛ.	$\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$	
ν_3	A	—	—	—	1397	—	—	
	B	1367	1352	1353	—	1333	1343	
	C	1307 пл.	1311 пл.	1318 пл.	1314	1288 пл.	1289 пл.	
	D	1266	1276	1287	—	1236	1256	
	E	1241	1245	1255	1256	1227 пл.	1234	
	F	1216 сл.	1237 сл.	—	1225	—	—	
	G	1168 сл.	1167 сл.	1167 сл.	1167	—	—	
	H	1104	1099	1105	1096	1102	1101	
	ν_1	I	1041 сл.	1066 сл.	1068 сл.	1063	—	—
		J	992	990	994	999	977	979
K		—	—	—	961	—	—	
ν_2	L	819	814	814	—	795	794	
	M	802	802	808	801	768	768	
	N	787	784	788	785	—	—	
ν_4	O	766	763	766	762 сл.	748	749	
	P	733	734	733	747	719	721	
	Q	698	701	707	696	687	691	
	R	658 сл.	—	655 сл.	658	—	—	
	S	—	—	—	637	—	—	
	T	610	612	613	—	593	597	

Тип колеб. В—О	Букв. обознач. полос	Состав боратов					
		$\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ МОНОКЛ.	$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ МОНОКЛ.	$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$
ν_3	A	—	1380	—	—	—	—
	B	1330	1329 пл.	1325	1302	1302	1304
	C	—	1282	—	1254 пл.	—	—
	D	1261	1243 пл.	—	1219	1226	1230
	E	1242	1214	1209	1183	1197	1202
	F	—	1191	—	—	—	—
	G	—	1110	—	—	—	—
	H	1101	—	1102	1113	1112	1103
ν_1	I	—	—	—	—	—	—
	J	978	—	991	965	965	—
	K	—	975	—	—	—	—
ν_2	L	793	775	783	797	797	802
	M	771	755	765	773	771	770
	N	—	—	—	—	—	—
ν_4	O	749	740 пл.	742	748	747	748
	P	721	727	720	708	708	704
	Q	693	684	688	667	669	673
	R	—	621	—	—	—	—
	S	—	596	—	—	—	—
	T	594	—	—	577	579	578

Примечание. пл. — плечо, сл. — слабая полоса.

терных: *D, H, J, O*. Таким образом, в структуре моноклинной фазы имеются слои, упорядоченные по ромбоэдрическому типу, что весьма вероятно при фазовых переходах второго рода, имеющих протяженный температурный интервал фазового перехода. В структурах ромбоэдрических фаз RAl-боратов также присутствуют слои и фрагменты структур, упорядоченные по моноклинному типу, что подтверждается наличием в спектрах слабых полос: *C, F, G, I, R*. Невысокая их интенсивность говорит о том, что количество таких фрагментов невелико по сравнению с ромбоэдрическими "прослойками" в моноклинной модификации. В ИК спектре YAl-бората, выращенного на затравку в более узком температурном диапазоне, присутствуют те же полосы, включая и слабые полосы моноклинного политипа, что и в спектре того же бората, полученного методом спонтанной кристаллизации. Этот факт свидетельствует о том, что встраивание в структуры боратов политипов с иным типом упорядочения слоев по сравнению с основной (базовой) структурой является характерным для RAl-боратов в целом.

Полосы колебаний В—О, присутствующие в ИК спектрах RGa- боратов (см. табл. 2), показывают, что они относятся к практически однородной ромбоэдрической модификации. Об этом свидетельствует ИК спектр YGa-бората, в котором полос моноклинно упорядоченных слоев нет. Все же о небольшом количестве последних говорит наличие плеча или слабой полосы *C* в спектрах NdGa- и GdGa-боратов (см. рис. 2, 2). Все полосы в спектрах смещены к меньшим частотам в соответствии с большим размером Ga по сравнению с Al (см. табл. 2). Слабая полоса *N* в области колебаний ν_2 отсутствует, видимо, в силу более близкого взаимного расположения полос *M* и *O* по сравнению со спектрами RAl-боратов. Так же, как и в предыдущей серии, полосы *D* и *E* колебаний ν_3 смещаются к большим частотам при уменьшении размера катиона от Nd до Y.

Отличительной чертой ИК спектров боратов RCr является то, что из двух близко расположенных полос колебаний ν_3 *D* и *E* остается одна более низкочастотная *E*, и она смещается к низким частотам, несмотря на практически одинаковые ионные радиусы Ga^{3+} и Cr^{3+} (см. табл. 2 и рис. 1, 3, 2, 3). Сдвиг полосы *E*, возможно, связан с возрастанием степени ковалентности связи О—Cr и соответствующим понижением степени ковалентности связи В—О, где О — мостиковый атом кислорода между атомами В и Cr. При этом происходит перераспределение электронной плотности от связи В—О к связи О—Cr, что и отражается на положении полосы *E*. Этим же, помимо меньшей массы атома Cr по сравнению с Ga, можно объяснить сдвиг полос колебаний связи Cr—О по сравнению с Ga—О к большим частотам ($500\text{—}420\text{ см}^{-1}$). Основные полосы колебаний Ga—О находятся ниже 400 см^{-1} и не обнаруживаются используемым прибором. Следует отметить, что четвертая полоса *T* колебаний ν_4 , по-видимому, перекрывается гораздо более сильными полосами колебаний Cr—О и не обнаруживается в спектре.

Обратившись к ИК спектру $NdCr_3(BO_3)_4$ (рис. 1, 4), можно видеть его большое сходство со спектром моноклинного политипа $NdAl_3(BO_3)_4$ (см. рис. 1, 2). Интенсивности полос *B* и *D* слоев ромбоэдрического политипа в области колебаний ν_3 невелики. Их значительно превышают по интенсивности полосы колебаний В—О моноклинного политипа: *A, C, F, G*. В области колебаний ν_4 четко проявляются две полосы *R* и *S*, характерные именно для моноклинной модификации. Таким образом, исследованный борат NdCr представляет собой моноклинную модификацию, содержащую в структуре фрагменты упорядоченной ромбоэдрической фазы.

В ИК спектрах боратов с октаэдрическим Fe все полосы смещаются к более низким частотам, за исключением полос колебаний ν_2 , проявляющих обратную тенденцию (см. табл. 2 и рис. 2, 4). Все три исследованных бората представляют собой практически однородную ромбоэдрическую модификацию. Исключением является борат NdFe, в спектре которого проявляется слабая полоса *C* моноклинного политипа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двойные редкоземельные бораты $RM_3(BO_3)_4$ с трехвалентными элементами Al, Ga, Cr, Fe в октаэдрических позициях структуры кристаллизуются в пространственных группах *R32* и *C2/c* и образуют политипы, отличающиеся симметричными вариантами во взаимном расположении слоев. В дополнение к методу рентгеноструктурного анализа, определяющего по

большинству острых рефлексов усредненную структуру, описываемую той или иной пространственной группой, ИК спектроскопия, чувствительная к ближнему порядку, оказалась весьма полезной при изучении этих соединений. Она позволила не только установить, к какому политипу относится каждое соединение, что трудно сделать методом порошковой рентгенографии, но и выявить в структуре политипа включения с иным расположением слоев, а также их сравнительное содержание.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что включения одного политипа в другом являются характеристическим признаком рассматриваемых боратов. Моноклинным строением характеризуются NdAl- и NdCr-представители. При этом в них всегда присутствует большее или меньшее количество фрагментов с расположением слоев, типичных для ромбоэдрических фаз.

Ромбоэдрические политипы с разными октаэдрическими катионами и различными РЗЭ могут быть как однородными, так и содержать включения иным образом упорядоченных слоев. В боратах с мелким катионом Al независимо от типа РЗЭ всегда присутствуют фрагменты моноклинной фазы. В случае более крупных октаэдрических катионов, т.е. Ga, Cr и особенно Fe, могут быть получены практически однородные ромбоэдрические фазы. Из РЗЭ более крупный Nd способствует включению в ромбоэдрический политип моноклинно упорядоченных слоев. Штриховка на гранях моноклинных кристаллов является проявлением разупорядочения и сосуществования двух политипов.

Таким образом, выявленная ранее политипная природа строения исследованных боратов, представляющих единое семейство, описываемая законом теории порядок—беспорядок, находит убедительное подтверждение при исследовании ИК спектров кристаллов.

Работа по кристаллизации боратов выполнялась при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-07-00680).

Авторы признательны В.В. Мальцеву за синтез кристаллов $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леоник Н.И. // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 2. – С. 511.
2. Kuvandikov O.K., Sharkov Kh.O., Shodiev Z. et al. // Book of Abstracts. "Moscow International Symposium on Magnetism". – Moscow, 2005. – P. 258.
3. Popova E.A., Leonyuk N.I., Popova M.N. et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – P. 1.
4. Mills A.D. // Inorgan. Chem. – 1962. – **1**. – P. 960
5. Dollase W.A., Reeder R.J. // Amer. Mineral. – 1986. – **71**. – P. 163.
6. Белоконева Е.Л., Леоник Н.И., Пашкова А.В., Тимченко Т.И. // Кристаллография. – 1988. – **33**, № 5. – С. 1287.
7. Plachinda P.A., Belokoneva E.L. // Crystal. Res. Technol. – 2007. – P. 1.
8. Dornberger-Shiff K. // Abh. Deutch. Akad. Wiss. Berlin. – 1964. – **3**. – P. 1.
9. Верма А., Кришина П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. – М.: Мир, 1969.
10. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. // Prog. Crystal Growth Charact. – 1995. – **31**. – P. 179.