

УДК 548.736

**ЗАКОНОМЕРНЫЕ СВЯЗИ СОСТАВ—СТРУКТУРА—СВОЙСТВА
В РЯДУ СОЕДИНЕНИЙ $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$** © 2009 **В.И. Симонов****Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва**Статья поступила 12 ноября 2008 г.*

На основании структурных исследований кристаллов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ с разным содержанием стронция и бария установлена структурная обусловленность оптической нелинейности этих кристаллических материалов. При облучении кристаллов лазером YAG:Nd интенсивность второй гармоники излучения монотонно убывает с увеличением в образце стронция. Установлены ответственные за этот эффект тонкие детали структуры.

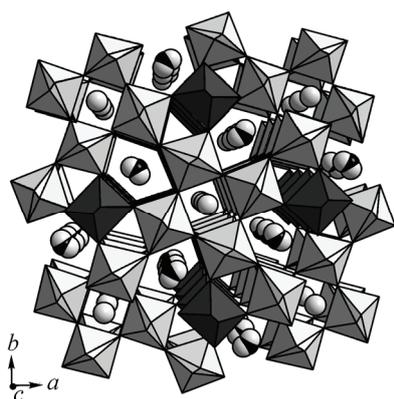
Ключевые слова: оксид Sr, Ba, Nb, атомная структура, физические свойства, кристаллы $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.

Современная техника и высокие технологии нуждаются в новых кристаллических материалах с уникальными физическими свойствами. Для того чтобы уйти от затратного метода проб и ошибок при поиске и синтезе новых кристаллов и при целенаправленной модификации путем изоморфных замещений свойств известных кристаллических материалов, необходимы знания закономерных связей между химическим составом, атомным строением и физическими свойствами конкретных рядов кристаллов. Для установления таких связей необходимо сочетание результатов фундаментальных исследований в областях структурной кристаллографии, кристаллохимии и физики твердого тела. В свое время Г.Б. Бокий рассматривал аналогичные подходы к этой проблеме в монографии [1]. Способность кристаллов преобразовывать одни виды энергии в другие делает их незаменимыми во многих областях техники. Ниже рассматривается семейство ниобатов стронция—бария, физические свойства которых длительное время привлекают внимание исследователей [2—7]. Нелинейные кристаллы $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ обладают важными для применения пьезоэлектрическими, электрооптическими и пироэлектрическими свойствами. Этот материал перспективен и для голографических записей [8]. В зависимости от соотношения стронция и бария в релаксорных сегнетоэлектриках $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ при сохранении структурного мотива незаполненных вольфрамовых бронз варьируют тонкие структурные детали с параллельным изменением физических свойств этих кристаллических материалов.

СОСТАВ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

В соответствии с диаграммой состояний кристаллы твердых растворов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ интересующей нас тетрагональной симметрии, как установлено в работе [9], существуют в интервале концентраций $0,32 \leq x \leq 0,82$. Пионерская работа по определению атомной структуры ниобата стронция—бария была опубликована в 1968 г. [10]. Симметрия кристалла $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_{5,78}$ была определена как тетрагональная с группой симметрии $P4bm$ и параметрами электронной ячейки $a = 12,430$, $c = 3,913 \text{ \AA}$, в которой содержится 5 формульных единиц указанного состава. Трехмерный каркас структуры образуют октаэдры $[NbO_6]$, соединенные общими кислородными вершинами. Все атомы O являются мостиковыми и вовлечены в каркас.

* E-mail: simonov@ns.crys.ras.ru



Модель строения кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Темные (Nb(1)) и светлые (Nb(2)) октаэдры образуют трехмерный каркас, в каналах которого статистически распределены атомы Ba (черные сферы) и Sr (светлые сферы)

На рисунке представлена модель структуры, в которой два кристаллографически независимых атома Nb. Атомы Nb(1) локализируются в частных позициях на пересечении плоскостей симметрии mm , а атомы Nb(2) находятся в общих положениях и их в 4 раза больше, чем атомов Nb(1). Каркас из октаэдров Nb пронизывают 3 типа каналов, простирающихся параллельно оси симметрии 4. Наиболее узкие каналы треугольного сечения пусты для всех составов соединений $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Средние каналы квадратного сечения всегда заселены статистически только стронцием. В широких каналах пятиугольного сечения статистически локализуется весь барий и часть стронция. На рисунке показано расщепление позиций бария и стронция. В работе [10] такое расщепление обсуждается, но в свое время авторы предпочли расщеплению анизотропию тепловых колебаний этих атомов. В более поздних работах расщепление позиций бария и стронция в широких каналах было фиксировано надежно, а количество кислорода на формульную единицу всегда равно шести.

Изложение структурных особенностей ряда соединений $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ естественно начать с крайнего члена этого ряда с минимальным возможным содержанием стронция $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [11]. В этих кристаллах весь стронций находится в квадратных каналах и заселяет свои позиции на оси 4 статистически с вероятностью 70,5%. Барий, естественно, находится в широких каналах и локализуется на плоскостях m с вероятностью 84,0%. Анализ структур с разным соотношением стронция и бария показывает, что суммарная статистическая заселенность двух типов каналов слабо варьирует от кристалла к кристаллу. Так, в соединении $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [12] заселенность стронцием квадратных каналов реализуется с вероятностью 72,0%, а широкие каналы заселены барием на 62,3% и стронцием на 26,2%, т.е. суммарно на 88,5%. При этом атомы Sr, ионный радиус которых примерно на 0,2 Å меньше ионного радиуса Ba, находят для себя более удобные позиции, сместившись с плоскости m . По разные стороны от плоскости m они занимают две близкие позиции, каждую с вероятностью 26,2%:2 = 13,1%.

Если говорить о качестве кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, то лучшими являются кристаллы состава $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, выращенные из расплава конгруэнтного состава. Именно эти кристаллы привлекают максимальное внимание исследователей [13—17]. Во всех этих кристаллах, выращенных и исследованных разными авторами, заселенность квадратных каналов стронцием укладывается в интервал 69,7—72,5%. Разброс суммарной заселенности барием и стронцием широких каналов варьирует от 87,7 до 89,2%. В кристаллах с содержанием стронция 0,50, 0,61 и 0,75 [12, 16, 18] средняя заселенность стронцием квадратных каналов оказалось равной 72,0%, а средняя суммарная заселенность барием и стронцием широких каналов составляет 88,6%. Максимальные отклонения от этих величин в перечисленных кристаллах составляют 0,5% как по стронцию, так и по барию и стронцию.

В табл. 1 приведены основные межатомные расстояния в октаэдрах Nb всех рассмотренных выше кристаллов. Параллельно оси 4 простираются два типа цепочек из октаэдров Nb(1) и Nb(2). В тех и других октаэдры объединяются атомами O, которые с вероятностью 50% занимают две близкие позиции, что создает впечатление "качающихся" октаэдров. Вдоль этих цепочек регулярно чередуются более сильные и более слабые химические связи $\text{Nb}=\text{O}_{0,5}\times 2$ — $\text{Nb}=\text{O}_{0,5}\times 2$ —, что структурный анализ фиксирует по разнице межатомных расстояний Nb—O. Из табл. 1 четко видно, как с увеличением количества стронция уменьшаются эти различия в расстояниях $\Delta[\text{Nb}(1)\text{—O}_{0,5}]$ и $\Delta[\text{Nb}(2)\text{—O}_{0,5}]$. По мере выравнивания химических связей в октаэдрах синхронно увеличивается расщепление объединяющих октаэдры кислородов ($\text{O}_{0,5}$ — $\text{O}'_{0,5}$).

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния в октаэдрах Nb соединений $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

| Параметры | $x = 0,50$ | $x = 0,61$ | $x = 0,75$ | Параметры | $x = 0,50$ | $x = 0,61$ | $x = 0,75$ |
|--|------------|------------|------------|--|------------|------------|------------|
| Октаэдр Nb(1) | | | | Октаэдр Nb(2)** | | | |
| Nb(1)— $\text{O}_{0,5} \times 2, \text{ \AA}$ | 1,814 | 1,834 | 1,924 | Nb(2)— $\text{O}_{0,5} \times 2, \text{ \AA}$ | 1,865 | 1,897 | 1,919 |
| Nb(1)— $\text{O}_4 \times 4, \text{ \AA}$ | 1,958 | 1,959 | 1,958 | Nb(2)— $\text{O}_4 \times 4, \text{ \AA}$ | 1,972 | 1,971 | 1,987 |
| Nb(1)— $\text{O}_{0,5} \times 2, \text{ \AA}$ | 2,155 | 2,128 | 2,053 | Nb(2)— $\text{O}_{0,5} \times 2, \text{ \AA}$ | 2,124 | 2,084 | 2,044 |
| $\Delta[\text{Nb}(1)—\text{O}_{0,5}], \text{ \AA}$ | 0,341 | 0,294 | 0,129 | $\Delta[\text{Nb}(2)—\text{O}_{0,5}], \text{ \AA}$ | 0,259 | 0,187 | 0,125 |
| $(\text{O}_{0,5}—\text{O}'_{0,5})^* \times 2, \text{ \AA}$ | 0,407 | 0,458 | 0,581 | $(\text{O}_{0,5}—\text{O}'_{0,5})^* \times 2, \text{ \AA}$ | 0,521 | 0,568 | 0,636 |
| Литература | [12] | [16] | [18] | | | | |

* Расстояния между атомами кислорода $\text{O}_{0,5}$.

** Октаэдр Nb(2) находится в общем положении, и соответствующие расстояния усреднены.

Рассматривая структурные исследования соединений $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, нельзя не остановиться особо на работе [13], в которой в кристаллах $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ установлена несоразмерная модуляция. Два вектора модуляции идут по диагональным направлениям базисной плоскости тетрагонального кристалла. Структура решалась в пятимерном суперпространстве. В эксперименте были измерены слабые сателлитные рефлексы первого порядка, что позволило уточнить модуляцию структуры только в гармоническом приближении. Максимальные модуляционные смещения имеют место у атомов O и достигают $0,5 \text{ \AA}$. Авторы по имеющимся у них экспериментальным данным могли уточнить только упрощенную модель структуры, в которой атомы Ba и Sr в широких каналах статистически без расщепления занимают одну позицию.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Специальное исследование было посвящено анизотропии теплового расширения ниобата стронция—бария [19]. Для кристалла $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ получена линейная зависимость роста параметра a с температурой по закону $a = 12,436 + 0,0001093t$, где $t(^{\circ}\text{C})$ и более сложное убывание с температурой параметра $c = 3,917 - 2,9375 \cdot 10^{-5}t - 8,2433 \cdot 10^{-8}t^2$. Как следует из табл. 1, для кристалла этого состава имеет место максимальное выравнивание связей Nb—O в цепочках, простирающихся параллельно оси c . В работе [7] по порошковым данным установлена зависимость параметров элементарной ячейки кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ от их состава. В пикометрах (pm) соответствующие зависимости авторами аппроксимируются полиномами второго порядка $a = 1249,2 + 4,75x - 17,6x^2$ и $c = 401,55 - 11,70x - 2,41x^2$. Аналогично плотность в г/см^3 записывается $\beta = 5,55 - 0,53x + 0,16x^2$, что, естественно, дает спад при увеличении количества стронция за счет соответствующего уменьшения бария. В работе [11], кроме определения атомной структуры соединения $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6$, описаны линейные и нелинейные оптические характеристики кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x = 0,33, 0,46, 0,61$ и $0,75$. Измерены обыкновенный n_o и необыкновенный n_e показатели преломления для кристаллов указанных составов на длинах волн излучения лазера YAG:Nd $\lambda_1 = 10642 \text{ \AA}$ и его второй гармоники $\lambda_2 = 5321 \text{ \AA}$. Оказалось, что показатели n_o зависят от состава образцов весьма слабо и для λ_1 n_o равняется для перечисленных выше составов 2,252, 2,251, 2,250 и 2,249 соответственно. Для λ_2 n_o равняется 2,357, 2,355, 2,354, 2,356. Что касается показателей n_e , то они монотонно возрастают с увеличением стронция в образцах. Так, n_e для λ_1 имеет значения 2,210, 2,214, 2,222, 2,236, для λ_2 $n_e = 2,303, 2,311, 2,324, 2,343$. Такие зависимости показателей преломления от состава соединений ведут к тому, что двулучепреломление кристалла $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ более чем в 3 раза превосходит соответствующий показатель у $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Особое внимание привлекают нелинейные оптические свойства ниобатов стронция—бария. Фундаментальные исследования и использование этих соединений в квантовой электрони-

ке стимулируют интерес к этим свойствам, которые поддаются целенаправленному изменению путем вариации состава кристаллов. В работе [11] на монокристаллах и в [20] на порошковых образцах составов $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приведены измерения интенсивности второй гармоники при облучении импульсным лазером YAG:Nd. Для оценки по полученным данным квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов в работе [20] в качестве эталонного образца использовали дигидрофосфат калия. Все параметры экспериментов были строго одинаковыми. Нелинейную восприимчивость вычисляли по соотношению $\chi_{2\omega}^2 = K(P_{2\omega}/P_{\omega}^2)$, где $P_{2\omega}$ и P_{ω} — интенсивности вторичного и первичного излучений соответственно. Одинаковые условия измерения исследуемых и эталонного образцов позволяли считать K постоянной величиной. Нелинейную восприимчивость $\chi_{2\omega}$ дигидрофосфата калия принимали за единицу, и восприимчивость исследуемых образцов определяли относительно этой величины. Измерения на каждом образце повторяли и усредняли. Полученные таким образом относительные значения квадратичной нелинейной восприимчивости оказались равны для $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ $\chi_{2\omega} = 2,2(4)$, для $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ $\chi_{2\omega} = 9,4(1,8)$ и для $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ $\chi_{2\omega} = 14,4(3,0)$. Генерация второй гармоники определяется квадратичной нелинейной восприимчивостью кристаллов. Такая генерация имеет чисто электронную природу и связана с асимметрией в распределении электронной плотности в образце. Структурные данные показывают, что максимум такой асимметрии имеет место в связях Nb—O, чередующихся параллельно оси 4 в этих кристаллах. Чередование более сильных и более слабых связей отвечает различию в электронной плотности на этих связях, что в структурных данных проявляется в разности расстояний $\Delta[\text{Nb—O}]$ и в ангармонизме тепловых колебаний атомов Nb. Именно ангармонизм в колебании электронов является причиной появления второй и более высоких гармоник при возбуждении кристалла гармоническим излучением. Из табл. 1 видно, как, меняя отношения стронция и бария в образце, можно целенаправленно изменять $\Delta[\text{Nb—O}]$ и интенсивность второй гармоники от соответствующего кристалла. Рассматривая связи состав—структура—свойства в кристаллах ниобата стронция—бария, следует помнить результаты работы [21], авторы которой наблюдали при отжиге кристаллов $\text{Sr}_{0,51}\text{Ba}_{0,49}\text{Nb}_2\text{O}_6$ некоторые перераспределения стронция по квадратным и пятиугольным каналам структуры без изменения состава образца. А это означает, что важен не только состав образца, но и его история: режим выращивания, термообработка и способ монодоменизации. Именно это может быть причиной расхождения у разных авторов прецизионных структурных данных по кристаллам $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

СТРУКТУРА И ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Структурные исследования ниобатов стронция—бария показали, что вариации отношений количеств стронция и бария в них не изменяют основной структурный мотив кристаллов. Геометрия трехмерного каркаса из октаэдров Nb остается постоянной. Систематически меняются только положения атомов Nb в октаэдрах. Их отклонения от центров октаэдров связаны с чередованием более сильных и более слабых химических связей Nb—O в цепочках, параллельных оси 4 кристалла. Основная задача сводится к установлению корреляций между количеством стронция и бария в соединениях и изменениями химических связей в октаэдрах Nb. В структурном плане ответ следует искать в заселенностях средних и больших каналов кристаллов атомами Sr и Ba. В табл. 2 приведены значения заселенности этих каналов для всех рассмотренных выше кристаллов. Дополнительно в таблице даны значения расщепления позиций бария и стронция Ba—Sr(2) в широких каналах и расстояния Sr(2)—Sr'(2), локализованные с двух сторон от плоскости симметрии m в этих каналах. Заселенность квадратных каналов атомами Sr(1) можно в хорошем приближении считать одинаковой для всех исследованных составов этих соединений. Следовательно, структурная обусловленность изменения физических свойств кристаллов в зависимости от отношения количеств стронция и бария определяется заселенностями широких каналов. Из табл. 2 видно, как с ростом количества стронция систематически сокращаются расщепления позиций Ba и Sr(2) и расстояния между положениями атомов Sr(2)—Sr'(2) с разных сторон от плоскости m . Синхронно с этими сокращениями уменьша-

Т а б л и ц а 2

Заселенность атомами Sr(1) квадратных каналов и атомами Ba и Sr(2) пятиугольных каналов в кристаллах $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

| Параметр | $x = 0,50$ | $x = 0,61$ | $x = 0,75$ | Параметр | $x = 0,50$ | $x = 0,61$ | $x = 0,75$ |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|------------|------------|------------|
| Sr(1), % | 72,0 | 72,5 | 71,5 | Sr(2)—Sr(2'), Å | 0,604 | 0,585 | 0,510 |
| Ba, % | 62,3 | 48,7 | 30,9 | $\chi_{2\theta}^*$ | 14,4 | 9,4 | 2,2 |
| Sr(2), % | $13,1 \times 2 = 26,2$ | $20,2 \times 2 = 40,4$ | $28,6 \times 2 = 57,2$ | Литература | [12] | [16] | [18] |
| Ba—Sr(2), Å | 0,335 | 0,305 | 0,263 | | | | |

* Относительная величина квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов по данным [20].

ется разница расстояний Nb—O, а следовательно, и различие в чередующихся химических связях в цепочках —O=Nb—O=Nb—O= (см. табл. 1). Влияние на эти связи в октаэдрах Nb оказывает изменение баланса валентных усилий на мостиковых атомах кислорода, обусловленное вариацией количества стронция и бария в широких каналах структуры. Достаточно посмотреть, как ведут себя в разных кристаллах минимальные межатомные расстояния катионов Ba и Sr(2) с мостиковыми атомами кислорода цепочек, простирающихся в направлении оси *z*. В соединении $Sr_{0,50}Ba_{0,50}Nb_2O_6$ соответствующие минимальные расстояния Ba—O и Sr(2)—O равны 2,843 и 2,783 Å, в $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ они 2,817 и 2,732 Å, а в $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ 2,769 и 2,719 Å. С увеличением количества стронция эти расстояния уменьшаются, соответствующие связи усиливаются, что и влияет на связи Nb—O в цепочках —O=Nb—O=Nb—. Сокращение различия в последовательности этих связей соответствует уменьшению асимметрии электронных плотностей на них. Со всеми этими зависимостями от количества стронция четко коррелируют относительные величины квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов, приведенных в табл. 2. Наиболее очевидным структурным параметром, указывающим на возможную генерацию второй гармоники, является ангармонизм тепловых колебаний атомов и связанная с ним асимметрия распределения электронной плотности на химических связях в кристаллах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ведущих научных школ НШ-2192.2008.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1960.
2. Smolenskii G.A., Agranovskaya A.I. // Sov. Phys. Tech. Phys. — 1958. — 3. — P. 1380.
3. Choy M.M., Byer R.L. // Phys. Rev. B. — 1976. — 14. — P. 1693.
4. Dorosh I.R., Kuz'minov Yu.S., Polozkov N.M. et al. // Phys. Stat. Solid. A. — 1981. — 65. — P. 513.
5. Ewbank M.D., Neurgaonkar R.R., Cory W.K. et al. // J. Appl. Phys. — 1987. — 62. — P. 374.
6. Woike T., Petricek V., Dusek M. et al. // Acta Crystallogr. B. — 2003. — 59. — P. 28.
7. Podlozhenov S., Graetsch H.A., Schneider J. et al. // Ibid. — 2006. — 62. — P. 960.
8. Qiao Y., Orlov S., Psaltis D. et al. // Opt. Lett. — 1993. — 18. — P. 1004.
9. Ulex M., Pankrath R., Betzler K. J. // Cryst. Growth. — 2004. — 271. — P. 128.
10. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. — 1968. — 48. — P. 5048.
11. Андрейчук А.Е., Дорожкин Л.М., Кузьминов Ю.С. и др. // Кристаллография. — 1984. — 29, № 6. — С. 1094.
12. Черная Т.С., Волк Т.Р., Верин И.А. и др. // Там же. — 2002. — 47, № 2. — С. 249.
13. Woike T., Petricek V., Dusek M. et al. // Acta Crystallogr. B. — 2003. — 59. — P. 28.
14. Черная Т.С., Волк Т.Р., Максимов Б.А. и др. // Кристаллография. — 2003. — 48, № 6. — С. 1000.
15. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Mater. Res. — 2002. — 5(1). — P. 57.
16. Черная Т.С., Максимов Б.А., Верин И.А. и др. // Кристаллография. — 1998. — 43, № 6. — С. 1044.
17. Черная Т.С., Максимов Б.А., Верин И.А. и др. // Там же. — 1997. — 42, № 3. — С. 421.
18. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика твердого тела. — 2000. — 42, № 9. — С. 1668.
19. Qadri S.B., Belloti J.A., Garzarella A. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2005. — 86. — P. 251914.
20. Черная Т.С., Марычев М.О., Иванов В.А. и др. // Кристаллография. — 2007. — 52, № 6. — С. 1092.
21. Trubelja M.P., Ryba E., Smith D.K. // J. Mater. Sci. — 1996. — 31. — P. 1435.