

УДК 544.163.3, 548.32

МЁССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА АЛЮМИНИЕМ В ТРИКЛИННОМ ВАНАДАТЕ ЖЕЛЕЗА

© 2013 г. Д. А. Панкратов^{1,2}, А. И. Юрьев²

E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

Методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены смешанные ванадаты состава $Al_xFe_{3-x}V_3O_{12}$, где x равен 0, 0.3, 1.0, 1.5, 2.0, 2.7 и 3. С использованием данных мёссбауэровской спектроскопии изучено распределение трехзарядных катионов по различным кристаллографическим позициям. Показано, что распределение атомов алюминия отличается от ожидаемого из статистической и термодинамической моделей.

DOI: 10.7868/S0367676513060227

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе соединений железа и ванадия, в том числе допированные переходными или непереходными металлами, находят широкое применение в качестве катализаторов [1, 2] и сенсорных материалов [3]. Собственно в системе оксид железа(III) – оксид ванадия(V) помимо твердых растворов [4, 5] образуются два индивидуальных соединения: $Fe_2V_4O_{13}$ и $FeVO_4$ [6]. В свою очередь, ортованадат железа – $FeVO_4$ в зависимости от условий кристаллизуется в орторомбической [7] или триклинной [8] сингониях. Помимо применения в катализе триклинный ванадат железа в последнее время привлекает к себе внимание также благодаря своим интересным магнитным свойствам. Эта образующаяся при обычных давлениях модификация ванадата железа относится к мультиферроикам [9], и для него наблюдается антиферромагнитное упорядочение при температурах ниже 22 К [10].

Особенные магнитные свойства триклинного ванадата железа обусловлены его структурными свойствами. Известно, что в кристаллической решетке триклинного ванадата железа $FeVO_4$ как атомы железа, так и атомы ванадия занимают по три неравноценные кристаллографические позиции [8]. Различные кристаллографические позиции атомов ванадия и железа обуславливают и различное окружение этих атомов. Причем, если в случае ванадия изменения в кислородном окружении заключаются лишь в незначительном его изменении: изменяются расстояния ванадий–

кислород с сохранением тетраэдрического мотива [11], то для железа изменения более существенны. Так, два атома железа находятся в по-разному искаженных октаэдрических полиэдрах. Причем размеры полостей в кислородных октаэдрах различаются: для одного атома расстояния железо–кислород варьируются от 1.936 до 2.102 Å, а для другого – от 1.960 до 2.045 Å. Третий же атом железа находится внутри сильно искаженной тригональной бипирамиды с расстояниями железо–кислород от 1.869 до 2.019 Å. Три пары описанных железосодержащих полиэдров последовательно связаны между собой ребрами в плоские S-образные фрагменты, содержащие по шесть атомов железа. Последние в кристаллической решетке укладываются слоями и сшиваются между собой ванадийсодержащими тетраэдрами [8]. Исходя из приведенного выше описания структуры соединения, более точно свойства ванадата железа должна была бы описывать формула $Fe_3V_3O_{12}$.

Подтверждение этому – мёссбауэровские спектры, на которых наблюдаются три дублета [8], соответствующие атомам железа в трех различных кристаллографических позициях. При этом дублет с большим значением величины квадрупольного расщепления отвечает атомам железа в тригональной бипирамиде [8], а два дублета с меньшими значениями квадрупольного расщепления и близкими значениями изомерного сдвига – атомам железа в октаэдрических пустотах.

В настоящей работе проводится изучение методом мёссбауэровской спектроскопии продуктов замещения атомов железа в триклинном ванадате атомами алюминия с целью определить порядок распределения трехзарядных катионов по различным кристаллографическим позициям и отнести параметры дублетов к атомам железа в указанных позициях.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова”.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский педагогический государственный университет”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали оксид алюминия марки “ч.д.а.”, предварительно прокаленный на воздухе при температуре 1000°C в течение 10 часов, оксид железа(III) марки “ч.” и оксид ванадия(V) марки “ч.д.а.”. Синтез образцов проводили по стандартным методикам твердофазного синтеза. Для этого смеси оксидов в соответствующем соотношении перемешивали, тщательно растирали в корундовой ступке, прессовали в таблетки диаметром 8 мм и высотой 1–2 мм, погружали в объем исходной шихты в алундовой лодочке и отжигали на воздухе в течение 50–70 часов при температуре 650°C. После охлаждения таблетки вновь тщательно растирали, прессовали в таблетки и отжигали, как указано выше, но при температуре 675°C. После повторного отжига и истирания образцы представляли собой порошки от светло- до темно- коричневого цветов в зависимости от состава. Образцы стабильны в сухой атмосфере в течение как минимум одного года.

Данные по дифракции рентгеновских лучей в диапазоне 2Θ от 5 до 80 град получали на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Rigaku Corporation, Япония) с графитовым монохроматором и CuK_α -излучением ($\lambda = 0.15418$ нм).

Мёссбауэровские спектры поглощения получали на экспрессном мёссбауэровском спектрометре MC1104EM производства ЗАО “Кордон” (г. Ростов-на-Дону). В качестве источника γ -излучения использовали мёссбауэровские источники производства ЗАО “РИТВЕРЦ” (г. Санкт-Петербург), содержащие ^{57}Co в матрице металлического родия с активностями 3 и 35 мКи. Для получения спектров перетертые порошкообразные образцы в пластиковой кювете помещались в вакуумируемый криостат. Съемка спектров с качеством не менее 100 для разрешения в 1024 точки каждого образца проводилась как при комнатной температуре, так и при температуре кипения жидкого азота. Погрешность термостатирования образцов составила ± 1 град при температуре жидкого азота, и ± 4 град при комнатной температуре. Воспроизводимость спектров контролировалась сравнением спектров, полученных при комнатной температуре, для одного и того же образца до и после вакуумирования, а также после цикла охлаждение–нагрев. Математическая обработка экспериментальных мёссбауэровских спектров проводилась для спектров в высоком разрешении (1024 точек) с использованием программы Univem MS 9.08. При этом спектры описывались комбинацией симметричных дублетов. Значения химических сдвигов в работе приводятся относительно α -Fe.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллические решетки ортованадатов железа [8] и алюминия [12] относятся к одному структурному типу – ZnMoO_4 . Эти структуры принадлежат точечной группе P-1 триклинной сингонии и содержат в элементарной ячейке 18 неэквивалентных атомов элементов. После применения к ним операций симметрии, число атомов в элементарной ячейке возрастает до 36, что соответствует шести формульным единицам VO_4 [13]. Из-за того что кристаллохимические радиусы ионов Fe^{3+} и Al^{3+} различаются, различия в структурах ортованадатов железа и алюминия практически ограничиваются только параметрами решеток, что, в частности, приводит к увеличению объема железосодержащей элементарной ячейки на 8.4% в сравнении с алюмосодержащей. Отсюда очевидно, что данные соединения должны образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов, причем с относительно равномерным распределением трехзарядных катионов по различным элементарным ячейкам.

Это предположение подтверждается для изученных в настоящей работе образцов данными дифракционного анализа. Из данных рентгенофазового анализа следует, что по предложенной нами методике образуются однофазные и изоструктурные друг другу продукты. Кроме того, на дифрактограммах изучаемых препаратов не наблюдались рефлексы как исходных компонентов, так и иных продуктов взаимодействия.

Мёссбауэровские спектры незамещенного триклинного ванадата железа при комнатной температуре и температуре жидкого азота представляют собой суперпозицию трех дублетов (рис. 1). Причем один из них (D2, табл. 1) значительно отличается по параметрам изомерного сдвига и величины квадрупольного расщепления от пары других дублетов. Очевидно, что дублет D2 отвечает атому железа, находящимся в полиэдре тригональной бипирамиды, а два других – атомам железа в октаэдрическом окружении. Для всех дублетов наблюдается одинаковая температурная зависимость изомерного сдвига. Отличительной особенностью спектров триклинного ортованадата железа является малая ширина линий каждого дублета и их близкие значения.

Мёссбауэровские спектры замещенных алюминием ортованадатов железа отличаются от спектров незамещенного соединения прежде всего худшим разрешением “внутренних” дублетов. Тем не менее спектры также могут быть удовлетворительно описаны суперпозицией трех дублетов (табл. 1), для которых в качестве начального приближения можно выбрать параметры незамещенного ванадата железа.

Проанализируем изменения параметров мёссбауэровских спектров для ортованадатов состава

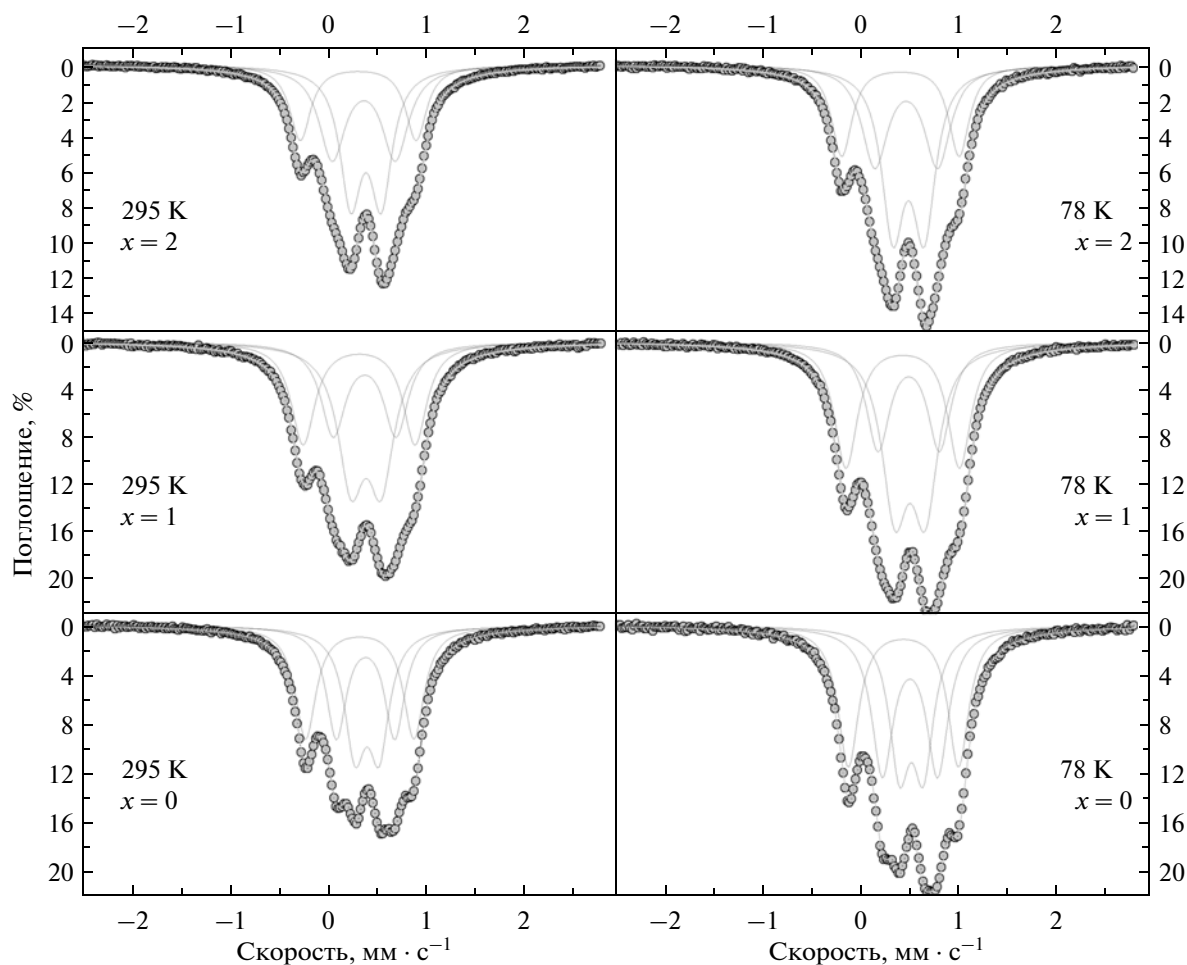


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры некоторых ортованадатов состава $\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}_3\text{O}_{12}$ при различных температурах.

$\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}_3\text{O}_{12}$ с увеличением параметра x (табл. 1). Частичное замещение атомов железа алюминием первоначально приводит к незначительному уменьшению величин изомерных сдвигов для каждого дублета. Изменение в сторону уменьшения изомерных сдвигов наблюдается для составов с $x > 1.5$. Величина квадрупольного расщепления дублета, соответствующего атому железа в тригонально-бипирамидальном полиэдре, монотонно возрастает с увеличением параметра x . В случае дублета со средним значением квадрупольного расщепления $\Delta(x)$ при x от 1 до 1.5 наблюдается излом в поведении в целом возрастающего значения квадрупольного расщепления для дублета с минимальным квадруполем растет на интервале x от 0 до 1, а затем практически не изменяется. Значения ширин резонансных линий для двух дублетов с максимальным и минимальным значениями квадрупольного расщепления меняются симбатно: на интервале x от 0 до 1 возрастают, от 1 до 2 уменьшаются, а затем вновь возрастают. Ширина же резонансной линии дублета со средним квадруполем возрастает

практически на всем интервале значений x . Кроме того, дублет со средним значением квадрупольного расщепления в целом отличается повышенным значением ширины линии в сравнении с другими дублетами. Описанные изменения мёссбауэровских параметров от состава образцов практически не зависят от температуры получения спектров.

Очевидно, что наблюдающиеся изменения параметров мёссбауэровских спектров связаны с изменением относительного содержания в образцах атомов алюминия. Так как сами мёссбауэровские параметры связаны с окружением атомов железа, их изменение указывает на трансформацию этого окружения. Для описания изменений в окружении атомов железа в замещенном триклинном ванадате рассмотрим упрощенную статистическую модель. Как было указано выше, в структуре триклинного ванадата железа можно выделить шестиядерные линейные фрагменты S-образной формы. Атомы металла, находящиеся на концах данных кластеров (первая и шестая позиции), занимают полость октаэдрического полиэдра из атомов кислорода. Атомы во второй и пятой по-

Таблица 1. Параметры мёссбауэровских спектров ортованадатов состава $Al_xFe_{3-x}V_3O_{12}$ и доли замещения атомами Al соответствующих кристаллографических позиций – n_i

Температура, К		295						78					
x	подспектр ¹	δ	Δ	Γ_{exp}	S, %	χ^2	n_i	δ	Δ	Γ_{exp}	S, %	χ^2	n_i
		мм · с ⁻¹						мм · с ⁻¹					
0.0	D2	0.32	1.11	0.26	34	1.01	0	0.43	1.13	0.26	34	1.02	0
	D3	0.38	0.59	0.25	33		0	0.49	0.56	0.27	33		0
	D1	0.40	0.24	0.25	33		0	0.51	0.24	0.25	33		0
0.3	D2	0.32	1.12	0.29	35	1.23	0.11	0.42	1.13	0.28	35	1.50	0.06
	D3	0.38	0.60	0.29	32		0.13	0.48	0.59	0.27	28		0.23
	D1	0.39	0.26	0.30	33		0.06	0.49	0.27	0.31	37		0.01
1.0	D2	0.32	1.15	0.29	30	1.08	0.40	0.42	1.16	0.29	31	1.49	0.38
	D3	0.37	0.64	0.30	28		0.45	0.48	0.63	0.29	26		0.48
	D1	0.39	0.31	0.32	42		0.15	0.49	0.31	0.32	43		0.14
1.5	D2	0.31	1.16	0.28	26	1.04	0.61	0.42	1.18	0.27	27	1.19	0.59
	D3	0.37	0.63	0.34	35		0.47	0.48	0.63	0.29	28		0.58
	D1	0.39	0.31	0.30	39		0.40	0.50	0.32	0.30	45		0.33
2.0	D2	0.31	1.18	0.25	23	1.52	0.77	0.40	1.20	0.26	24	1.17	0.76
	D3	0.36	0.64	0.33	37		0.63	0.46	0.64	0.32	32		0.68
	D1	0.39	0.32	0.27	40		0.59	0.48	0.32	0.28	44		0.56
2.7	D2	0.30	1.21	0.29	22	1.06	0.93	0.41	1.22	0.28	23	1.08	0.93
	D3	0.36	0.66	0.36	32		0.91	0.47	0.65	0.32	28		0.92
	D1	0.38	0.32	0.29	46		0.86	0.49	0.32	0.29	49		0.85

¹ Обозначение подспектра совпадает с принятым в статье обозначением кристаллографических позиций.

зиции – в тригонально-бипирамидальном окружении. Атомы в третьей и четвертой позиции – в октаэдрическом окружении. Через середину этих фрагментов (между третьим и четвертым атомами металла) можно провести ось симметрии второго порядка, поэтому мы можем обозначить положения атомов металла в соответствующих кристаллографических позициях, как I–II–III–III–II–I. При $x = 0$ все позиции замещены атомами железа, при $x = 3$ – атомами алюминия. При промежуточных значениях x – при условии равномерного распределения атомов различной природы по объему кристаллитов – часть позиций в рассматриваемых кластерах будет замещена атомами железа, а часть – атомами алюминия.

Для определенности будем рассматривать случай замещения атомов железа атомами алюминия. Распределение “примесных” атомов алюминия в шестиядерных кластерах в целом может быть статистическим. Но замещение любого атома железа атомом алюминия повлечет за собой изменение последовательности связей железосо-

держающих полиэдров между собой, т.е. искажения их окружения, и, как следствие, повлияет на изменение соответствующих мёссбауэровских параметров. Для простоты рассмотрим три варианта окружения атомов железа. Первый – атом железа находится в “обычном” окружении. Для атома в позиции “I” это означает “контакт” с одним атомом железа, а для атомов в позиции “II” и “III” (на рисунках и далее обозначено как Fe^{II} и Fe^{III}) – сопряжение с двумя атомами железа. Второй вариант – атом железа сопряжен с одним “чужеродным” атомом – алюминием. Для атомов железа в позиции “I” возможен только один вариант – Al^I, для атомов железа в позициях “II” и “III” – по два варианта распределения. И третий вариант возможен только для атомов железа во второй и третьей позициях, когда атом сопряжен с двумя чужеродными атомами металла. Вариант, когда атом алюминия замещает атом железа в данной позиции, приводит к отсутствию резонанса, и в мёссбауэровских спектрах влияет только на площадь соответствующего дублета (см. ниже).

Таблица 2. Варианты распределения атомов алюминия и железа в линейных шестиядерных кластерах Al_2Fe_4

Варианты распределения	Обозначение кристаллографической позиции					
	I	II	III	III	II	I
1	Al	Al	1	0	0	0
2	1	Al	Al	1	0	0
3	Al	2	Al	1	0	0
4	0	1	Al	Al	1	0
5	1	Al	2	Al	1	0
6	Al	1	1	Al	1	0
7	0	0	1	Al	Al	1
8	0	1	Al	2	Al	1
9	1	Al	1	1	Al	1
10	Al	1	0	1	Al	1
11	0	0	0	1	Al	Al
12	0	0	1	Al	2	Al
13	0	1	Al	1	1	Al
14	1	Al	1	0	1	Al
15	Al	1	0	0	1	Al

Обозначения: Al – позицию занимает атом алюминия; цифра – позицию занимает атом железа; 2 – атом железа сопряжен с двумя атомами алюминия; 1 – атом железа сопряжен с одним атомом алюминия; 0 – у атома железа “обычное” окружение, как в незамещенном ортованадате железа.

Вероятность реализации того или иного варианта изменения окружения атомов железа в каждой позиции для замещенных ванадатов в зависимости от степени замещения – x , может быть легко рассчитана. В качестве примера рассмотрим случай $x = 1$, что отвечает кластеру состава Al_2Fe_4 (табл. 2). Как видно из табл. 2, возможно только 15 вариантов распределения двух атомов алюминия и четырех атомов железа по шести позициям в линейном кластере. При этом в двенадцати случаях из пятнадцати вариантов для атома железа в позиции “I” окружение не изменяется. В восьми наблюдается “контакт” с алюмосодержащим полиэдром, а в десяти случаях атом железа в этой позиции замещается нерезонансным алюминием.

Для атомов в позициях “II” и “III” число различных вариантов окружения совпадает (табл. 2). Имеется по шесть случаев из пятнадцати, когда окружение не меняется. По двенадцать случаев из пятнадцати – сопряжения с одним алюмосодержащим полиэдром. По два случая сопряжения с двумя алюмосодержащими полиэдрами. И по десять случаев расположения в данных позициях атомов алюминия.

Аналогичным образом можно рассмотреть вероятности распределения указанных выше трех вариантов окружения и для других x , кратных 0.5. Очевидно, что для промежуточных значений x решением является сумма вероятностей в ближайших точках с соответствующими весовыми коэффициентами. Из полученных данных можно легко рассчитать вероятность осуществления каждого варианта окружения атомов железа (см. рис. 2, где вероятность умножена на 2 и отвечает “числу” атомов в данном окружении), или соответствующую долю атомов железа в зависимости от параметра x (рис. 3).

Из полученных зависимостей следует, что доли атомов в различных окружениях сложным образом зависят от степени замещения. Например, для атомов железа в концевом октаэдре (позиция “I”), начиная с $x = 1.25$, число атомов, связанных с алюмосодержащим полиэдром, становится больше числа атомов в “обычном” окружении. Для атомов железа в “срединном” октаэдре (позиция “III”) влияние соседних атомов алюминия становится значимым уже при $x > 0.7$, а при $x > 1.8$ основную долю составляют атомы железа, окруженные атомами алюминия. В целом полученные зависимости коррелируют с характером описанных выше изменений мёсбауэровских параметров дублетов. Однако даже при такой упрощенной модели становится ясно, что для корректного описания экспериментальных спектров для атомов в позиции “I” необходимо применять модель, содержащую не один, а два дублета. А для атомов в позиции “II” и “III” – минимум по три дублета. В действительности же, понимая, что, например, варианты $Fe^{II}-Fe^{III}-Al^{III}$ и $Al^{III}-Fe^{II}-Fe^{III}$ различны, для описания состояний атомов Fe^{II} и Fe^{III} требуется использование моделей с четырьмя дублетами¹. Отсюда следует, что, так как вариативность состояний атомов железа в октаэдрическом окружении в позиции “III” больше, чем в октаэдрической позиции “I”, а для описания состояния атомов в каждой позиции мы использовали по одному дублету, то атомам Fe^{III} должен соответствовать дублет с большей шириной линий, т.е. средним значением квадруполь (DЗ, табл. 1).

Рассматривая статистическую модель, мы исходили из предположения, что вероятность распределения атомов различной природы по различным кристаллографическим пустотам одинакова. Однако, учитывая, что внутренний объем всех трех кислородных полиэдров различается, следует допустить отклонение реального распределения от статистического. Действительно, энергетические состояния атомов железа в каждом из кристаллографических положений должны значительно различаться. Следовательно, в условиях

¹ Очевидно, это является причиной возрастания критерия χ^2 для спектров образцов со средними значениями x (табл. 1).

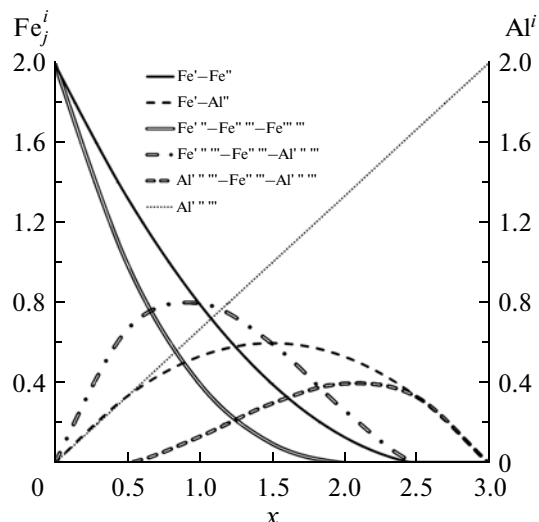


Рис. 2. Зависимость числа атомов железа Fe_j^i и алюминия Al^i в i -ой позиции и соответствующем окружении j от степени замещения x в $Al_xFe_{3-x}V_3O_{12}$.

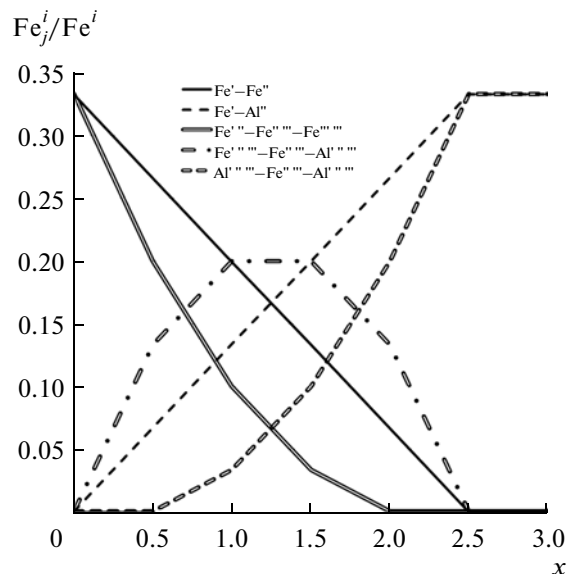


Рис. 3. Зависимость доли атомов железа Fe_j^i/Fe^i в i -ой позиции и соответствующем окружении j от степени замещения x в $Al_xFe_{3-x}V_3O_{12}$.

изоморфного замещения атомами другой природы и иного электронного строения можно ожидать избирательного замещения атомов железа в только определенных кристаллографических позициях в соответствии с законами термодинамики. Данное явление хорошо изучено на примере соединений со структурой типа шпинели, где расположение атомов переходных элементов различной природы в двух октаэдрических и одной тетраэдрической пустотах хорошо предсказывается в рамках теории кристаллического поля [14] и определяется выигрышем в энергии стабилизации кристаллическим полем. В случае, если атомы металла не относятся к d -элементам, то большее значение в распределении атомов приобретает размерный фактор. Радиус иона алюминия значительно меньше радиуса иона железа(III), причем эта разница превышает общепринятые для условий изоморфизма 15% [15], поэтому можно было бы ожидать, что при замещении атомы алюминия должны прежде всего занимать самые малые полости тригональной бипирамиды – позицию “II”. Объемы же октаэдрических пустот близки, поэтому для них можно было бы ожидать относительно равномерного распределения атомов алюминия.

Легко показать связь регистрируемых в мёссбауэровских спектрах площадей дублетов – $S(D_i)$ и степени замещения – x с содержанием атомов алюминия в i -ой кристаллографической позиции: $n_i = 1 - S(D_i)(3 - x)/100$. Вычисленные из экспериментальных данных значения долей замещения атомами алюминия для различных кристаллографических позиций представлены в табл. 1 и на

рис. 4. Видно, что полученные значения значительно отклоняются от ожидаемых для рассмотренных выше статистической и термодинамической моделей. Так, только при $x > 1$ доля атомов алюминия в тригонально-бипирамидальном окружении превышает статистически ожидаемую. Для $x < 1.5$ атомы алюминия в основном располагаются в позиции “III” (рис. 4). Позиция же “I” концево-

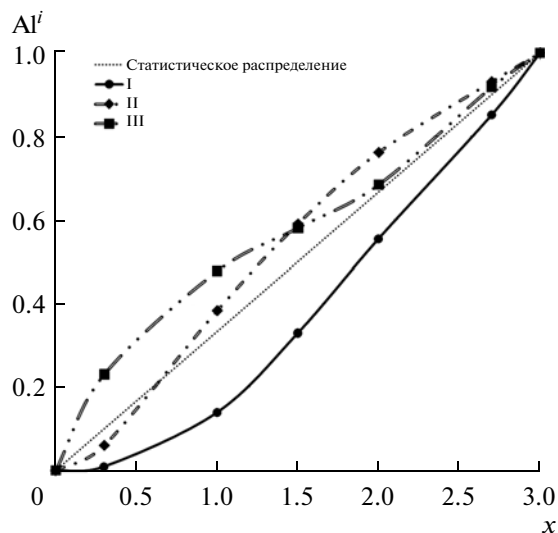


Рис. 4. Определенное из данных мёссбауэровской спектроскопии при 78 К содержание атомов Al в i -ой кристаллографической позиции в $Al_xFe_{3-x}V_3O_{12}$ при различных x .

го октаэдра на всем протяжении параметра x оказывается занятой преимущественно атомами железа. Причем отклонения от статистически ожидаемого распределения при $x < 1.5$ достаточно велики (табл. 1).

Таким образом, в работе рассмотрена возможная связь изменений параметров мёссбауэровских спектров с распределением атомов алюминия в триклинных ортованадатах состава $\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}_3\text{O}_{12}$, при x , равных 0, 0.3, 1.0, 1.5, 2.0, 2.7, 3. Показано, что распределение атомов алюминия по различным кристаллографическим позициям отличается от ожидаемого для статистической и термодинамической моделей. В шестиядерных кластерах, составляющих основу структуры ортованадата, атомы алюминия преимущественно располагаются во второй и в третьей позициях, избегая конечного положения. Проведено отнесение наблюдаемых на спектрах дублетов к атомам железа в различных кристаллографических положениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Häggblad R., Wagner J.B., Hansen S., Andersson A. // *J. Catalysis*. 2008. V. 258. Is. 2. P. 345.
2. Gabr R.M., El-Awad A.M., Girgis M.M. // *Mater. Chem. Physics*. 1991. V. 30. P. 69.
3. Wei Jin, Baitao Dong, Wen Chen et al. // *Sensors and Actuators*. B. 2010. V. 145. P. 211.
4. Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D., Tcheboukov D.E. et al. // *Mendeleev Commun.* 1999. V. 5. P. 211.
5. Burzo E., Stănescu L. // *Solid State Commun.* 1976. V. 20. P. 653.
6. Fotiev A.A., Cheshnitskii S.M., Surat L.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1983. V. 28. P. 560.
7. Oka Y., Yao T., Yamamoto N. et al. // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 123. P. 54.
8. Robertson B., Kostiner E. // *J. Solid State Chem.* 1972. V. 4. P. 29.
9. Li Zhaoa, Martin P.Y. Wub, Kuo-Wei Yeha, Maw-Kuen Wu // *Solid State Commun.* 2011. V. 151. P. 1728.
10. Levinson L.M., Wanklyn B.M. // *J. Solid State Chem.* 1971. V. 3. P. 131.
11. Truflandier L., Paris M., Payen C., Boucher F. // *J. Phys. Chem. Lett.* B. 2006. V. 110. № 43. P. 21403.
12. Hansen M.R., Madsen G.K.H., Jakobsen H.J., Skibsted J. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 5975.
13. Arisi E., Sánchez S.A.P., Leccabue F. et al. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2107.
14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. 698 с.
15. Pankratov D.A., Kiselev Y.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 9. P. 1451.