

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.226.4; 543.442.3

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ГЕРМАНАТА СВИНЦА $Pb_5Ge_3O_{11}$ © 2022 г. С. А. Иванов¹, А. И. Сташ^{2,*}, Т. А. Сорокин³¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: astas@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 14.11.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

Методом из раствора в расплаве получены совершенные стехиометрические монокристаллы $Pb_5Ge_3O_{11}$. Проведенный химический анализ подтвердил их катионную и анионную стехиометрию. Методы диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения использованы для определения специфики сегнетоэлектрического фазового перехода при 450 К. С помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа изучено изменение структуры и сегнетоэлектрических свойств в зависимости от температуры. Впервые построены разностные карты остаточной электронной плотности, указаны возможные положения неподеленных пар электронов для некоторых катионов Pb^{+2} . Проведены расчеты величин полярных смещений и оценена их зависимость от температуры. Проанализированы специфические особенности полиэдров для всех симметрично-независимых катионов в структуре, включая расчет их искажений и валентного состояния. На основании полученных данных выделен набор сегнетоактивных катионов. Дополнительно обсуждаются важные аспекты проблемы структурной обусловленности сегнетоэлектрических свойств в $Pb_5Ge_3O_{11}$.

DOI: 10.31857/S0023476122030092

ВВЕДЕНИЕ

Среди имеющихся классов оксидных сегнетоэлектриков германату свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ (PГО) не случайно уделяется повышенное внимание. С момента открытия этого соединения в 1971 г. опубликовано множество работ, посвященных детальным исследованиям его диэлектрических и электрооптических свойств [1–14]. Уникальный набор важных для практических задач свойств (особенно реверсивная оптическая активность, высокий пирозэффект и интересные особенности кристаллической структуры) лишь подчеркивает актуальность всестороннего изучения данного кристалла в настоящее время. Тригональный кристалл PГО является перспективным одноосным сегнетоэлектрическим материалом кислородно-тетраэдрического типа со спонтанной поляризацией ~ 4.8 мкКл/см² [15] (при 295 К), точкой Кюри T_C , равной 450 К [16–18] и ярко выраженным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода $P3 \rightarrow P\bar{6}$ [16–20], лежащим в удобной для изучения температурной области. Кристалл PГО – один из редких кристаллических материалов, который не имеет центра сим-

метрии ни в сегнетоэлектрической (P3), ни в параэлектрической фазе (P $\bar{6}$). Основными элементами кристаллической структуры параэлектрической фазы являются одинарные $[GeO_4]$ и sdвоенные $[Ge_2O_7]$ тетраэдры, между которыми расположены катионы свинца Pb^{2+} ($Pb_5Ge_3O_{11} = Pb_5[GeO_4][Ge_2O_7]$).

Несмотря на большой экспериментальный материал, описанный в литературе, до сих пор недостаточно изучен вопрос о структурном механизме сегнетоэлектрического фазового перехода в обсуждаемом кристалле. Полученные ранее закономерности и тенденции, набор эмпирических фактов и обоснование сделанных выводов нуждаются в дополнительном уточнении. Информация о структуре данного кристалла впервые появилась в [21], где была предложена пр. гр. $P\bar{6}$. Дебаты относительно пространственной группы продолжались в [22–25], предпочтение было отдано пр. гр. P3. Возникшая неопределенность связана с тем, что инверсионная ось шестого порядка равносильна поворотной оси третьего порядка и плоскости, нормальной к ней; центра инверсии в этом случае тоже нет. Поэтому вопрос определения пространственной группы на основе рентге-

новских данных требует особого внимания. Специально проведенное исследование повторно подтвердило пр. гр. $P3$ для PGO [22, 23]. При комнатной температуре эти кристаллы являются сегнетоэлектриками, однако выше температуры Кюри (450 К) предложенный вариант изменения структуры предполагал, что при переходе в параэлектрическую фазу происходит превращение $P3 \rightarrow P\bar{6}$, что впоследствии подтвердилось результатами нейтронного исследования [24, 25]. Переход от тригонального к гексагональному варианту структуры был объяснен лишь качественно: поворотом и перемещением двойных тетраэдров Ge_2O_7 .

Наблюдение многочисленных особенностей различных физических свойств германата свинца в зависимости от температуры позволило в ряде работ сделать предположение о существовании в PGO дополнительных структурных фазовых переходов [26–32]. В связи с этим тщательный поиск структурных особенностей, отвечающих температурам предполагаемых фазовых превращений, представляет отдельную актуальную задачу. Стремление к ясному пониманию связи между кристаллической структурой и практически важными свойствами германата свинца обусловлено как фундаментальным интересом к изучению широкого спектра сегнетоэлектрических соединений, так и разработкой современных технологий, ориентированных прежде всего на получение новых функциональных материалов с определенными заданными свойствами. До сих пор продолжаются споры о природе фазового сегнетоэлектрического перехода и структурном механизме (типа смещения или порядок–беспорядок) его реализации в германате свинца [33–36]. Несмотря на то что эта проблема достаточно широко изучена, современное ее осмысление требует проведения более точных дополнительных исследований.

Сделано несколько экспериментально обоснованных предположений [33–36] о том, что наблюдаемый сегнетоэлектрический фазовый переход является промежуточным между переходом типа смещения сегнетоактивных катионов и явлениями “порядок–беспорядок” вследствие упорядочения имеющихся в кристалле дипольных моментов. В основе каждого из этих подходов лежат принципиально разные механизмы реализации фазового перехода. Косвенным подтверждением промежуточного характера перехода может служить тот факт, что кристалл PGO является единственным известным диэлектрическим материалом, у которого значение постоянной Кюри находится между величинами, характерными для фазовых переходов типа “порядок–беспорядок” (10^3) и “смещения” (10^5).

Понимание истинных структурных изменений, происходящих в германате свинца, имеет большое значение для создания точных численных моделей, описывающих возникновение спонтанной поляризации в PGO. Несмотря на многообразие научной литературы, посвященной германату свинца, ряд вопросов, связанных со структурным механизмом возникновения сегнетоэлектричества, остается до конца невыясненным. Так, при общем понимании наблюдаемых структурных изменений в точке фазового перехода величины атомных смещений либо отсутствуют, либо отличаются противоречивостью, и не ясны причины именно таких значений и направлений сдвигов. Важно отметить, что приводимые в литературе структурные данные о кристаллической структуре PGO немногочисленны и получены в основном 50 лет назад, когда измерения были недостаточно точны.

В данной работе впервые проведены прецизионные рентгенодифрактометрические исследования при 85, 293 и 480 К (выше и ниже температуры сегнетоэлектрического перехода) на одном и том же стехиометрическом монокристаллическом образце с целью уточнения связи структурных характеристик кристаллов PGO с температурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллические образцы PGO размером до нескольких кубических сантиметров выращены в направлении [001] методом Чохральского из расплава стехиометрического состава $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ на воздухе по методике, подробно описанной в [37, 38]. Светло-коричневые кристаллы были прозрачны и проявляли характерные формы роста {1010}. Ориентация кристаллов проверена с использованием стандартного рентгеновского метода Лауэ. Аттестация катионного и анионного составов образцов методом электронно-зондового микроанализа (JEOL-7500F) с использованием рентгеновского микроанализатора INCA и йодометрического титрования подтвердила соответствие элементного состава предложенной в предыдущих исследованиях структуры PGO [21–25] формуле. Результаты термогравиметрического анализа показали, что относительные изменения массы кристаллических образцов при нагреве до 720°C не превышают 0.04%. Это свидетельствует об отсутствии в составе исследуемых кристаллов заметного количества включений H_2O , CO_2 и т.п. Сегнетоэлектрические фазовые переходы исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлектрические свойства изучали с использованием метода диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц и интервале температур 300–1000 К (автоматический мост

Agilent 4284). Величина температуры Кюри (T_C), определенная из данных диэлектрических измерений, составила 450(1) К.

Исследования методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проводили на порошках и монокристаллах PGO на лазерной установке по схеме “на отражение”. В качестве источника излучения использовали импульсный YAG : Nd-лазер Minilite с длиной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса ~0.5 МВт и длительностью ~10 нс. В качестве эталона использовали измельченный до дисперсности 3–5 мкм порошок α -кварца.

Рентгеноструктурное исследование оксидов Pb является довольно сложной задачей ввиду целого ряда факторов, включая сильное поглощение тяжелых катионами Pb^{2+} с диффузными электронными оболочками, сильную псевдосимметрию таких соединений, наличие слабых сверхструктурных рефлексов и проблемы с двойникованием. Таким образом, выбор кристалла для прецизионного рентгеноструктурного исследования является весьма ответственной задачей для соединений этого класса. В рамках данной работы исследованы три кристалла с использованием разного типа излучений. Результаты, представленные ниже, получены с самого лучшего из них.

Интенсивности дифракционных отражений от кристаллов PGO измеряли при 85, 293 и 480 К на рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-DW HyPix Arc 150° (AgK_{α} , $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$). Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы CrysAlisPro [39]. Поглощение в кристаллах учитывали аналитически по огранке [40]. Структурные исследования выполнены с помощью программного обеспечения SHELX-2014 [41, 42] с использованием утилиты XPREP для точного определения пространственной группы, а также программ XT и XL соответственно для решения структуры и ее дальнейшего уточнения. Структуры кристаллов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по $F^2(hkl)$ с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов структуры. На начальном этапе уточнение структуры проводили в предположении однодоменного кристалла. Установлено, что во всех случаях для предварительно не поляризованных внешним электрическим полем кристаллов уточняемый параметр абсолютной конфигурации (x_{Flack}) близок к 0.5, что указывает на присутствие в кристалле дополнительно и второго типа доменов с инвертированной структурой. Поэтому окончательные структурные модели были уточнены как двухкомпонентные инверсионные двойники с матрицей инверсии $[1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, 0\ 0\ -1]$.

Поскольку кристаллы обладают высокими коэффициентами поглощения ($\mu = 39.23 \text{ мм}^{-1}$, $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$), особое внимание уделяли качеству и форме исследуемых кристаллов, отбираемых для рентгеноструктурного анализа. Выбирали образцы с минимальными линейными размерами (от 0.035 до 0.15 мм), позволяющие правильно описать грани кристаллов кристаллографическими индексами. Впоследствии поправку на поглощение вводили по габитусу кристалла, что является наиболее точным методом введения поправки на поглощение рентгеновских лучей в интегральные интенсивности. Это позволило на заключительных этапах структурного анализа минимизировать появление дополнительных пиков, связанных с обрывом ряда Фурье и ошибками в поправках на поглощение. Кроме того, после проведения рентгенодифракционного эксперимента качество кристаллов контролировали на предмет двойникования. Контроль проводили путем анализа расположения дифракционных пиков в обратном пространстве.

Анализ координационных полиэдров катионов в структуре PGO проводили с помощью программы IVTON [43]. Визуализацию структуры и ее наглядное представление в виде полиэдров проводили с использованием программы VESTA [44]. Предполагая, что структурный фазовый переход при 450 К в PGO определяется смещениями атомов, сравнение высоко- и низкотемпературных структур проводили с использованием возможностей Кристаллографического сервера Бильбао [45, 46] с помощью программы AMPLIMODES [47, 48]. С учетом структурных данных, полученных при температурах выше и ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, проведен расчет амплитуд и векторов смещения, приводящих к наблюдаемому изменению симметрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На зависимости $\varepsilon(T)$ при 450 К для образца PGO (рис. 1а) проявляется выраженный максимум, соответствующий точке Кюри. Заметных различий между зависимостями для поляризованных и неполяризованных нагревом до 720 К кристаллов не наблюдается. При этой же температуре наблюдается незначительное ступенчатое уменьшение сигнала ГВГ, величина которого остается характерной для нецентросимметричных кристаллов (рис. 1б). Наблюдаемые нелинейно-оптические свойства являются результатом несимметричного расположения высокополяризуемых связей в структуре PGO. В качестве структурных предпосылок для возникновения высоких значений нелинейно-оптической восприимчивости в данном кристалле можно назвать наличие в их составе катионов с неподелен-

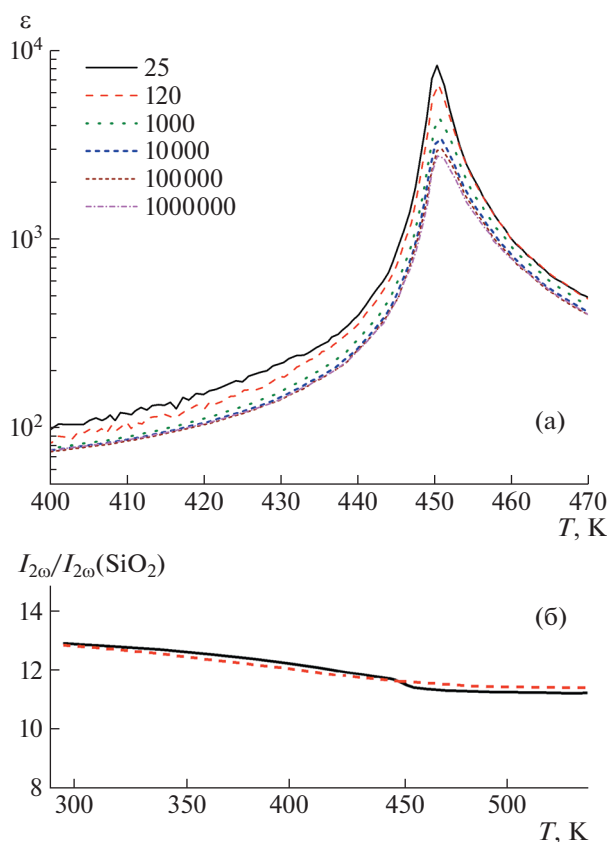


Рис. 1. Температурная и частотная зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (а) и величины сигнала второй гармоники лазерного излучения (б) для монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. На рис. б сплошной линией показан нагрев образца, пунктирной — охлаждение.

ной электронной парой — Pb^{2+} . Для таких катионов характерны асимметричное координационное окружение и высокая поляризуемость. Кроме того, в кристалле имеются нецентросимметричные структурные фрагменты (тетраэдры GeO_4). Ранее сообщалось об использовании ГВГ в качестве метода прямого определения степени вращения тетраэдров GeO_4 в кристалле РГО в зависимости от температуры [49]. На основании результатов, полученных в [49], сделан вывод, что по мере приближения к точке Кюри тетраэдр GeO_4 поворачивается как единое целое на 8° вокруг оси a .

Кристаллическая структура однодоменного кристалла РГО в двух проекциях приведена на рис. 2. Как и в исследованиях [21–25], положение катиона $\text{Pb}5$ зафиксировано для определения начала координат по оси z . В результате получено разумное согласие с предложенными ранее моделями структуры [21–25] (координаты атомов, межатомные расстояния и углы).

Основные структурные параметры, полученные при 85, 293 и 480 К, собраны в табл. 1 и 2.

Данные о длинах связей приведены в табл. 3. Точность определения параметров решетки и атомных координат заметно превышает точность значений, опубликованных в [21–25]. Возможной причиной подобных расхождений может являться разная методика получения кристаллов, приводящая к составам, отличающимся друг от друга по катионной и анионной стехиометрии. Отметим, что пр. гр. $P3$ и $P\bar{6}$ не различаются по законам погасания. Поэтому необходимо было проверить соответствие структурной модели при 293 К той или иной группе симметрии. Использование пр. гр. $P\bar{6}$ для катионов Ge и O приводило к более высоким значениям R -фактора и давало либо отрицательное, либо необоснованно большое значение параметров изотропного смещения и укороченную длину связи Ge—O. Это послужило основанием выбора пр. гр. $P3$ для описания структуры РГО при 293 К.

При 293 К структура РГО содержит три формульные единицы и принадлежит симметрии $P3$. Каждая формульная единица состоит из одного тетраэдра GeO_4 и двойного тетраэдра Ge_2O_7 , связанных между собой через один из атомов кислорода и расположенных попеременно вдоль оси c , и образует структуру слоистого типа в оставшемся свинцовом каркасе (рис. 2б). Катионы Pb имеют различное координационное кислородное окружение. Соответствующие координационные полиэдры представлены на рис. 3. Одной из основных особенностей структуры РГО является возможность расположения девяти катионов свинца в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях: $1b$ (Pb32, Pb4), $1c$ (Pb5, Pb61 и Pb62) и $3d$ (Pb1, Pb21, Pb22, Pb31). При этом все катионы германия распределены по позициям $3d$. Отметим (табл. 3), что у катионов Pb1, Pb21 и Pb22 средняя связь Pb—O значительно короче, чем у других катионных позиций, возможных для Pb. Все атомы свинца демонстрируют разную степень искажения координационных полиэдров с образованием до четырех коротких и прочных связей Pb—O в одной координационной полусфере (Pb1, Pb21, Pb22). В другой полусфере для большей части атомов свинца наблюдается образование дополнительных длинных и слабых связей Pb—O (табл. 3). Все катионные и анионные позиции полностью заселены без заметного отклонения от стехиометрии.

В основе структуры РГО лежит последовательность чередующихся слоев одиночных GeO_4 и двойных Ge_2O_7 тетраэдров вдоль оси c , координированных заметно искаженными полиэдрами катионов свинца (рис. 1б). Тетраэдры Ge объединяются с полиэдрами Pb через общие вершины. Тетраэдры слабо искажены с расстояниями Ge—O, изменяющимися в пределах 1.73–1.80 Å. Катионы Pb связаны сильной ковалентной свя-

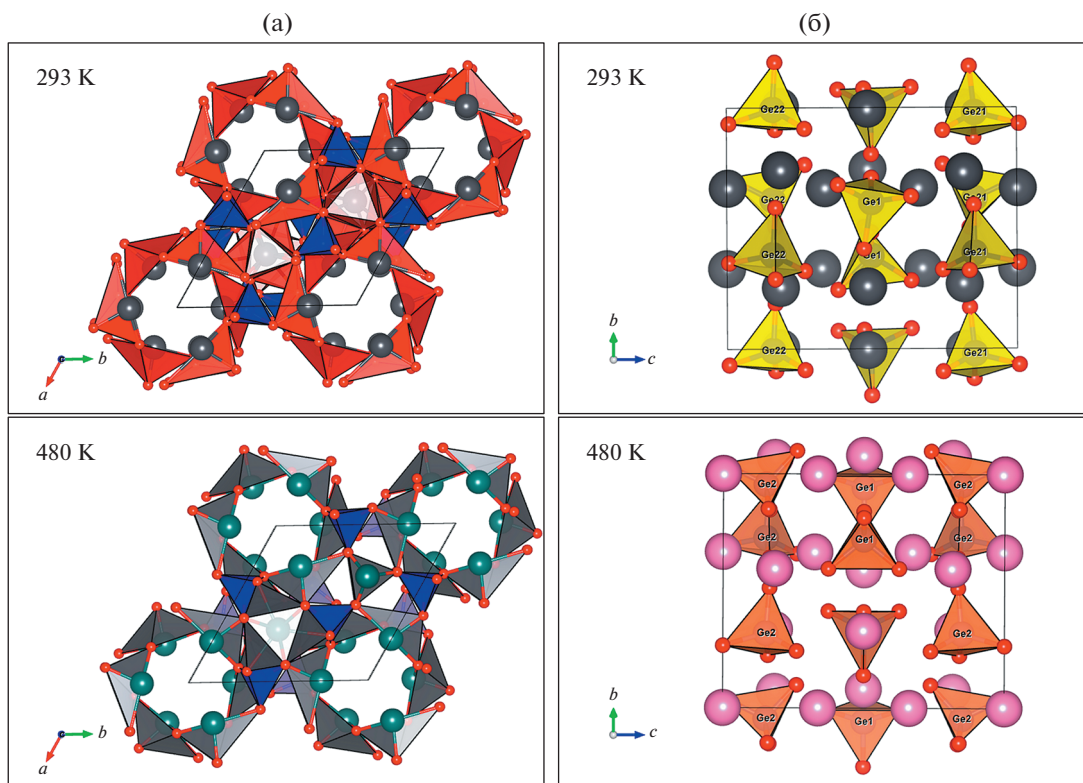


Рис. 2. Проекция структуры $Pb_5Ge_3O_{11}$ вдоль полярной оси c (а) и вдоль оси a (б) при 293 (сегнетоэлектрическая фаза) и 480 К (параэлектрическая фаза).

зью с кислородным окружением и имеют несколько предельно укороченных связей $Pb-O$. В структуре присутствуют связанные гранями цепи различного призматического типа полиэдров PbO_6 , параллельные $[001]$ (рис. 2а). В некоторых

случаях катионы свинца имеют дополнительные более длинные связи, обеспечивающие координацию из девяти анионов кислорода. Цепочки, разделяющие грани полиэдров $Pb-O$, связаны как группами GeO_4 , так и Ge_2O_7 и образуют кар-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и опубликованные результаты уточнения структуры $Pb_5Ge_3O_{11}$

Параметр	Результаты настоящего исследования			[23]	[21]	[24, 25]	[22]	[50]
	$P3$	$P3$	$P\bar{6}$	$P3$	$P\bar{6}$	$P\bar{6}$	$P3$	$P3$
Пр. гр.	Монокристалл			Монокристалл			Поликристалл	Монокристалл
Исследованный образец								
T, K	85	293	480	298	298	473	298	298
$a, \text{Å}$	10.2019(1)	10.2280(1)	10.2315(1)	10.190	10.190(6)	10.26	10.22887(1)	10.251
$c, \text{Å}$	10.6381(1)	10.6617(1)	10.6674(1)	10.624	10.624(5)	10.696	10.66337(2)	10.685
$V, \text{Å}^3$	958.86(1)	965.91(1)	967.09(2)	955.36	956.98	975.09	966.23(1)	972.35
$\lambda, \text{Å}$	0.56087 (AgK_{α})			Нейтронное излучение	0.71073 (MoK_{α})	Нейтронное излучение		
R	0.0170	0.0192	0.0229		0.053	0.093	0.1	0.036
N_{uniq}	10767	10843	5620		463		4540	1688
Соотношение доменов, S_1/S_2	0.52/0.48	0.5/0.50						

Примечание. Матрица преобразования структуры для доменов S_2 в настоящем исследовании $[1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, 0\ 0\ -1]$.

Таблица 2. Координаты атомов в структуре $Pb_5Ge_3O_{11}$ при различных температурах

Атом			Гексагональная, $P\bar{6}$	Тригональная, $P3$	
			Температура, К		
$P\bar{6}$	$P3$		480	85	293
Pb1	Pb1	x	0.40919(4)	0.25259(3)	0.25317(3)
		y	0.08037(4)	0.99429(3)	0.99513(3)
		z	1/2	0.48270(6)	0.48581(7)
Pb2	Pb21	x	0.40455(3)	0.26730(2)	0.26744(3)
		y	0.33478(3)	0.27040(2)	0.26940(3)
		z	0.81642(2)	0.81881(5)	0.81892(7)
	Pb22	x		0.25712(3)	0.25833(3)
		y		0.25205(2)	0.25401(3)
		z		0.18433(6)	0.18504(7)
Pb3	Pb31	x	0	1/3	1/3
		y	0	2/3	2/3
		z	0.66221(4)	0.66159(5)	0.66288(6)
	Pb32	x		1/3	1/3
		y		2/3	2/3
		z		0.33738(7)	0.33850(9)
Pb4	Pb4	x	0	1/3	1/3
		y	0	2/3	2/3
		z	1	1.00346(6)	1.00365(8)
Pb5	Pb5	x	1/3	2/3	2/3
		y	2/3	1/3	1/3
		z	0	0.000000	0.000000
Pb6	Pb61	x	1/3	2/3	2/3
		y	2/3	1/3	1/3
		z	0.32562(4)	0.32793(8)	0.32776(10)
	Pb62	x		2/3	2/3
		y		1/3	1/3
		z		0.67741(7)	0.67681(9)
Ge1	Ge1	x	0.28027(9)	0.39236(8)	0.39208(8)
		y	0.33871(9)	0.38680(7)	0.38643(7)
		z	1/2	0.49687(10)	0.49812(12)
Ge2	Ge21	x	0.04565(7)	0.02139(7)	0.02045(8)
		y	0.31896(7)	0.39791(7)	0.39698(8)
		z	0.84808(5)	0.85514(8)	0.85425(10)
	Ge22	x		0.00565(9)	0.00714(10)
		y		0.38901(9)	0.38979(10)
		z		0.15932(8)	0.15819(10)
O1	O1	x	0.1863(7)	0.2912(6)	0.2909(6)
		y	0.1402(7)	0.4850(5)	0.4835(6)
		z	1/2	0.4971(6)	0.4979(7)
O2	O2	x	0.1603(10)	0.5841(6)	0.5845(7)
		y	0.4111(10)	0.5042(6)	0.5053(7)
		z	1/2	0.4646(5)	0.4725(8)

Таблица 2. Окончание

Атом			Гексагональная, $P\bar{6}$	Тригональная, $P3$	
			Температура, К		
$P\bar{6}$	$P3$		480	85	293
O3	O31	x	0.4048(8)	0.3141(6)	0.3199(9)
		y	0.4142(7)	0.2415(6)	0.2449(7)
		z	0.3742(5)	0.3840(5)	0.3833(6)
	O32	x		0.3750(7)	0.3678(10)
		y		0.2906(7)	0.2832(10)
		z		0.6373(5)	0.6354(6)
O4	O41	x	0.1495(8)	0.1246(5)	0.1235(7)
		y	0.2245(8)	0.5974(5)	0.5963(6)
		z	0.8402(6)	0.8551(5)	0.8513(7)
	O42	x		0.0866(6)	0.0910(9)
		y		0.5850(6)	0.5858(8)
		z		0.1696(5)	0.1673(7)
O5	O51	x	-0.0983(6)	0.0955(6)	0.0945(8)
		y	0.2433(7)	0.3292(7)	0.3282(9)
		z	0.7384(5)	0.7450(5)	0.7447(7)
	O52	x		0.0875(6)	0.0872(8)
		y		0.3235(7)	0.3235(9)
		z		0.2692(5)	0.2684(6)
O6	O61	x	0.1536(7)	0.8292(5)	0.8285(6)
		y	0.5122(6)	0.3272(5)	0.3244(7)
		z	0.8351(5)	0.8370(6)	0.8366(7)
	O62	x		0.8109(7)	0.8119(8)
		y		0.2865(7)	0.2889(9)
		z		0.1677(5)	0.1668(6)
O7	O7	x	-0.0433(7)	0.0660(5)	0.0665(6)
		y	0.2661(7)	0.3558(6)	0.3563(6)
		z	1	1.0088(6)	1.0073(6)

кас с большими каналами вдоль [001] (рис. 2а). Несколько катионов Pb с односторонней координацией из четырех анионов кислорода (рис. 3) расположены по периферии канала. Односторонняя координация этих катионов может быть истолкована как возможное присутствие стереоактивной неподеленной пары $Pb^{2+} (6s^2)$.

Для подтверждения данной гипотезы были построены карты остаточной электронной плотности PGO в плоскости, перпендикулярной оси *c* (рис. 4). При интерпретации этих карт не следует забывать, что наличие большого числа тяжелых атомов в независимой части структуры (9 атомов Pb и 3 атома Ge) и высокий коэффициент поглощения рентгеновских лучей кристаллом накладывают существенные ограничения на точность

экспериментальных структурных амплитуд, приводя к заметному влиянию обрыва ряда и, как следствие, появлению дополнительных ложных пиков на указанных картах. Тем не менее пики остаточной электронной плотности $\sim 1 \text{ э \AA}^{-3}$ в основном концентрируются на расстоянии $\sim 0.8\text{--}0.9 \text{ \AA}$ вокруг катионов Pb с необычными координационными полиэдрами (координационное число (КЧ) = 4) и заметным асимметричным кислородным окружением. Данные полиэдры равноудаленно ориентированы вокруг оси, проходящей через центры каналов в структуре, что хорошо видно на рис. 2а и 3. В открытых каналах структуры PGO, которые показаны на рис. 2а, небольшие по величине пики остаточной электронной плотности обозначены точками (рис. 4). Это

Таблица 3. Длины связей $M-O$ в полиэдрах $Pb_5Ge_3O_{11}$ при различных температурах

Катион	Гексагональная, $P\bar{6}$		Тригональная, $P3$	
	Температура, К			
	480	85	293	
$P\bar{6}$	$P3$	Длины связей $M-O$, Å		
Pb1	Pb1	2.167(9)	2.189(5)	2.176(7)
		2.640(7)	2.397(5)	2.443(6)
		2.666(5), ×2	2.505(5)	2.538(6)
		2.751(7), ×2	2.668(5)	2.674(5)
Pb2	Pb21	2.190(5)	2.180(6)	2.182(7)
		2.281(7)	2.258(5)	2.276(7)
		2.324(5)	2.302(5)	2.311(6)
		2.817(7)	3.000(5)	2.973(6)
		3.282(5)	3.294(6)	3.298(6)
	Pb22	2.219(5)	2.221(6)	2.221(6)
		2.236(6)	2.255(8)	2.255(8)
		2.366(5)	2.367(7)	2.367(7)
		2.616(6)	2.647(8)	2.647(8)
		3.237(5)	3.253(6)	3.253(6)
Pb3	Pb31	2.440(4), ×3	2.426(5), ×3	2.445(6), ×3
		2.776(7), ×3	2.787(5), ×3	2.759(8), ×3
		3.221(8), ×3	3.189(6), ×3	3.202(8), ×3
	Pb32	2.390(6), ×3	2.402(6), ×3	2.402(6), ×3
		2.849(6), ×3	2.848(8), ×3	2.848(8), ×3
		3.208(6), ×3	3.222(8), ×3	3.222(8), ×3
Pb4	Pb4	2.647(7), ×6	2.454(5), ×3	2.493(7), ×3
		2.969(7), ×3	2.838(6), ×3	2.797(8), ×3
			2.975(5), ×3	2.977(5), ×3
Pb5	Pb5	2.463(5), ×6	2.422(5), ×3	2.436(6), ×3
			2.505(6), ×3	2.499(7), ×3
Pb6	Pb61	2.431(5), ×3	2.450(5), ×3	2.456(7), ×3
		2.967(7), ×3	2.708(6), ×3	2.768(7), ×3
		3.060(8), ×3	3.286(6), ×3	3.246(8), ×3
	Pb62	2.396(5), ×3	2.409(6), ×3	2.409(6), ×3
		2.815(6), ×3	2.869(8), ×3	2.869(8), ×3
		3.216(6), ×3	3.166(8), ×3	3.166(8), ×3
Ge1	Ge1	1.722(9)	1.742(5)	1.742(7)
		1.742(5), ×2	1.747(5)	1.748(7)
		1.760(6)	1.759(5)	1.752(6)
			1.761(4)	1.756(4)
Ge2	Ge21	1.722(5)	1.723(5)	1.722(7)
		1.731(5)	1.728(4)	1.727(5)
		1.760(6)	1.763(5)	1.766(6)
		1.804(3)	1.805(6)	1.804(6)
	Ge22	1.724(6)	1.724(6)	1.732(7)
		1.743(5)	1.743(5)	1.745(7)
		1.752(5)	1.752(5)	1.750(6)
		1.807(6)	1.807(6)	1.811(7)

Примечание. (× n) — количество связей одинаковой длины. Длины связей за границей первой координационной сферы выделены жирным шрифтом.

согласуется с теоретическими вычислениями [51–53] положения и величины неподеленной пары электронов (0.86 Å от катиона Pb^{+2}). Объем, занимаемый стереохимически активной неподеленной парой в пространстве, приблизительно равен объему аниона кислорода [52, 53]. Из-за сравнительно больших требований в пространстве для неподеленной пары меньшие КЧ для катионов (в данном случае катионы Pb1, Pb21 и Pb22 с резко асимметричной координацией) являются предпочтительными. В случае стереохимической активности координация катионов сильно искажена из-за наличия нескольких коротких связей в одной полусфере и длинных слабых связей в другой полусфере. Важно отметить, что для оставшихся катионов свинца их координация по кислороду является более симметричной с приблизительно равными по расстоянию длинами связей с анионами, что может свидетельствовать о стереохимической пассивности неподеленной пары. Однозначно определить положения неподеленных пар для этих катионов свинца в данной работе не удалось.

Для того чтобы количественно оценить координационные сферы катионов свинца и германия, а также их искажение в структуре PGO при 293 К проведено вычисление координационных полиэдров при помощи программы IVTON [43]. Для всех катионов в структуре рассчитаны такие параметры, как значения КЧ, их смещения из центра полиэдра, средняя длина связи и пределы ее изменения, объем и искажение полиэдра, валентность (табл. 4). Учитывались все сильные связи $Pb-O < 3.0$ Å. Координационные полиэдры Pb демонстрируют значительное разнообразие и различную степень искажения. Наибольшее искажение и смещение из центра полиэдра выявлены лишь для катионов Pb1, Pb21 и Pb22, различающихся заметно асимметричным кислородным окружением. Нецентросимметричность структуры, по-видимому, является в большей степени результатом асимметричной координации катионов Pb. Низкие КЧ являются предпочтительными для катионов Pb с более высокой степенью проявления стереохимической активности неподеленной электронной пары, что в свою очередь уменьшает объем полиэдров PbO_n по сравнению с катионами с симметричной координацией по кислороду (табл. 4).

Три симметрично независимых катиона Ge образуют слабо искаженные тетраэдры GeO_4 . Величины длин связей $Ge-O$ не выходят за пределы стандартных расстояний $Ge-O$ в ранее уточненных структурах германатов [5]. Дополнительно рассчитаны суммы валентностей связей для всех катионов в структуре PGO при 293 К согласно [54–56]. При подсчете валентностей стало очевидным, что все связи в пределах 3.5 Å также

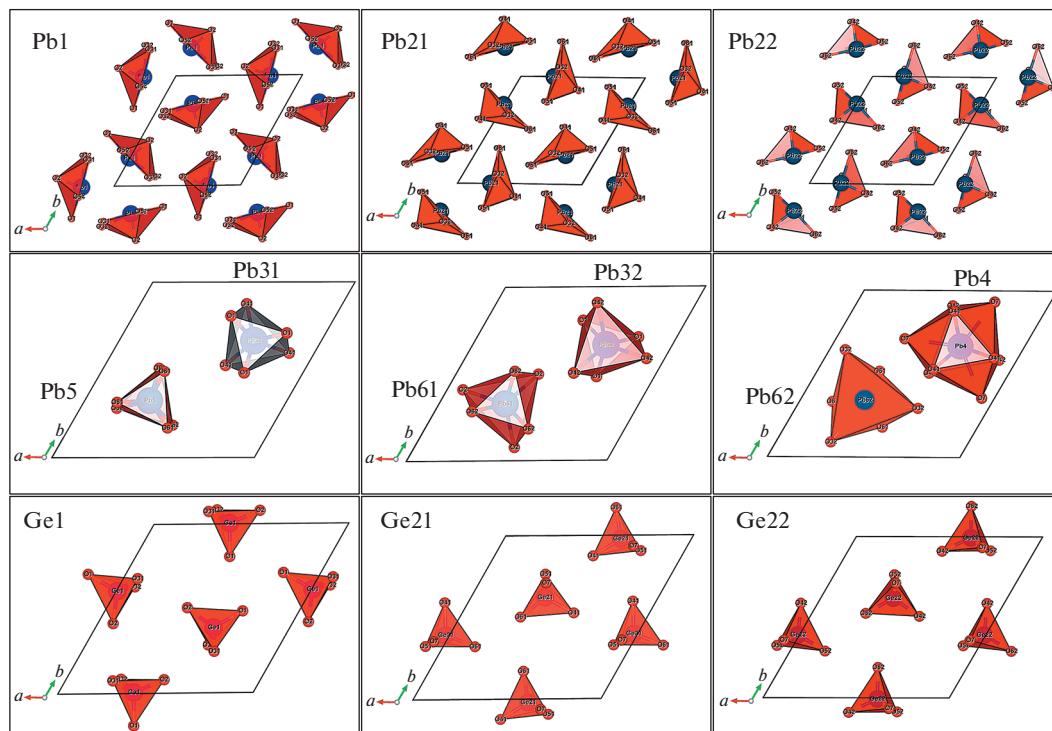


Рис. 3. Независимые координационные полиэдры катионов Pb и Ge в структуре $Pb_5Ge_3O_{11}$ вдоль [100] при 293 К.

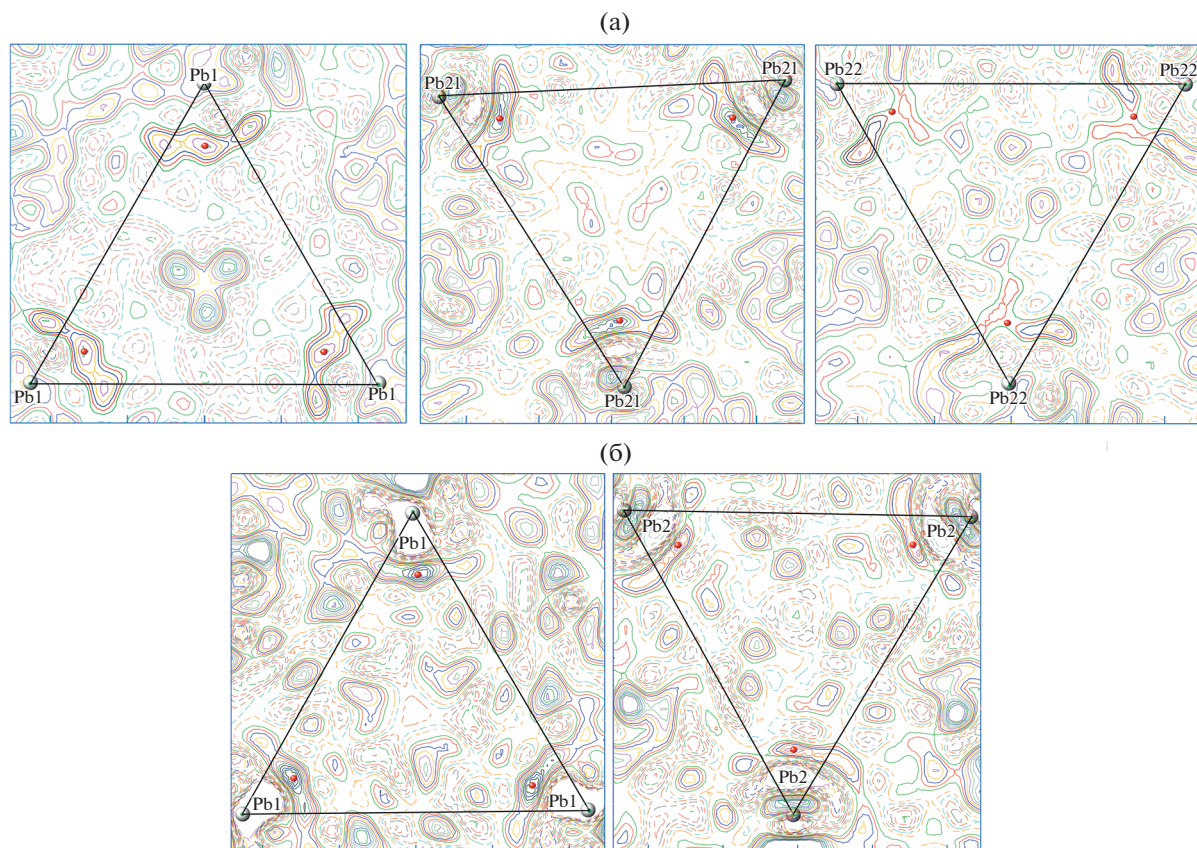


Рис. 4. Остаточная электронная плотность, вычисленная вокруг некоторых катионов свинца в структуре $Pb_5Ge_3O_{11}$ при 293 (а) и 480 К (б). Вероятные положения неподеленной пары электронов указаны точками.

Таблица 4. Полиэдрический анализ кристаллических структур $Pb_5Ge_3O_{11}$, исследованных при 293 и 480 К

Катион	сн	$x, \text{Å}$	$\xi, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	ω	Валентность
Пр. гр. $P3$, 293 К						
Pb1	6	1.034	2.623 ± 0.307	12.6(1)	0.5621	1.99
Pb21	4	1.591	2.435 ± 0.363	3.7(1)	0.6688	2.15
Pb22	4	1.452	2.372 ± 0.193	3.3(1)	0.6506	2.16
Pb31	6	0.092	2.602 ± 0.172	19.8(1)	0.1604	1.84
Pb32	6	0.269	2.625 ± 0.244	21.7(1)	0.1232	1.87
Pb4	9	0.183	2.756 ± 0.212	40.8(1)	0.055	1.84
Pb5	6	0.027	2.468 ± 0.035	15.0(1)	0.2507	2.13
Pb61	6	0.336	2.612 ± 0.171	21.8(1)	0.1074	1.89
Pb62	6	1.198	2.639 ± 0.252	18.9(1)	0.3786	1.83
Ge1	4	0.070	1.750 ± 0.006	2.7(1)	0.0062	3.98
Ge21	4	0.049	1.755 ± 0.038	2.8(1)	0.0034	3.94
Ge22	4	0.044	1.760 ± 0.035	2.8(1)	0.0030	3.89
Пр. гр. $P\bar{6}$, 480 К						
Pb1	6	1.093	2.607 ± 0.220	11.9(1)	0.5889	1.93
Pb2	4	1.532	2.403 ± 0.282	3.5(1)	0.6609	2.16
Pb3	6	0.146	2.608 ± 0.184	20.8(1)	0.1277	1.83
Pb4	9	0	2.755 ± 0.161	40.8 (1)	0.0442	1.79
Pb5	6	0	2.463 ± 0.000	13.6(1)	0.3181	2.23
Pb6	6	0.3314	2.699 ± 0.293	23.1(1)	0.1505	1.86
Ge1	4	0.0844	1.742 ± 0.016	2.7(1)	0.0086	4.06
Ge2	4	0.0424	1.754 ± 0.037	2.8(1)	0.0025	3.95

Примечание. сн – координационный номер, x – смещение из центра полиэдра, ξ – средняя длина связи и пределы ее изменения, V – объем полиэдра, ω – искажение полиэдра.

должны быть рассмотрены при расчете значений валентного состояния Pb^{2+} . Полученные значения находятся в хорошем соответствии с ожидаемыми степенями окисления катионов Pb^{+2} и Ge^{+4} . Отметим, что удивительной особенностью сложных оксидов, содержащих Pb^{+2} , является наличие слабых взаимодействий $Pb \cdots Pb$ с энергией, близкой по значению к энергии водородной связи [57].

Сравнение атомных координат и длин связей показывает, что при приближении к температуре фазового перехода полиэдры катионов свинца и тетраэдры германия испытывают характерные полярные смещения и небольшие повороты по направлению позиций, характерных для параэлектрической фазы (пр. гр. $P\bar{6}$) (рис. 2). Результаты сравнения двух структур при 293 и 480 К представлены в табл. 5. Максимальные смещения в результате фазового перехода испытывают атомы Pb1 и O2 (вдоль полярной оси), анионы O31, O32, O41, O42, O61 и O62 (в гексагональной плоскости). Указанные атомы, вероятно, можно считать сегнетоактивными и вносящими определяющий вклад в возникновение спонтанно поляри-

зованного состояния кристалла PGO. Подвижки остального набора катионов и анионов также не являются нулевыми, но не столь существенны, как для перечисленных выше атомов, и могут быть связаны с определенным влиянием теплового расширения.

Поскольку положения всех атомов в сегнетофазе (пр. гр. $P3$) близки к соответствующим позициям в парафазе (пр. гр. $P\bar{6}$), а фазовый переход сопровождается лишь определенным набором атомных смещений разной величины, то представляется возможным проведение оценки температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, исходя из найденной максимальной величины полярного катионного смещения δZ по методу, предложенному в [58, 59]. Величина T_C связана с величиной максимального смещения вдоль полярной оси соотношением

$$T_C (\text{K}) = 2.00(9) \times 10^4 (\delta Z)^2.$$

Использование максимальной величины такого смещения для катионов Pb1 приводит к значению $T_C = 556 \pm 90$ К, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным результатом, по-

Таблица 5. Температурная эволюция атомных смещений в структуре $Pb_5Ge_3O_{11}$

Кристалло- графическая позиция		Атом	293 → 480 К				85 → 293 К			
			атомные смещения				атомные смещения			
			u_x	u_y	u_z	$ u $	u_x	u_y	u_z	$ u $
3d	(x, y, z)	Pb1	-0.0002	0.0004	0.0160	0.1710	0.0006	0.0008	0.0031	0.0339
3d	(x, y, z)	Pb21	-0.0039	-0.0073	-0.0007	0.0649	0.0001	-0.0010	0.0001	0.0110
3d	(x, y, z)	Pb22	0.0052	0.0081	0.0004	0.0729	0.0012	0.0020	0.0007	0.0190
1b	(1/3, 2/3, z)	Pb31	0.0000	0.0000	0.0012	0.0125	0.0000	0.0000	0.0013	0.0137
1b	(1/3, 2/3, z)	Pb32	0.0000	0.0000	0.0011	0.0121	0.0000	0.0000	0.0011	0.0119
1b	(1/3, 2/3, z)	Pb4	0.0000	0.0000	-0.0018	0.0193	0.0000	0.0000	0.0002	0.0020
1c	(2/3, 1/3, z)	Pb5	-0.0000	0.0000	0.0018	0.0197	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1c	(2/3, 1/3, z)	Pb61	-0.0000	0.0000	-0.0003	0.0032	0.0000	0.0000	-0.0002	0.0018
1c	(2/3, 1/3, z)	Pb62	-0.0000	0.0000	-0.0006	0.0062	0.0000	0.0000	-0.0006	0.0064
3d	(x, y, z)	Ge1	-0.0003	-0.0000	0.0037	0.0398	-0.0003	-0.0004	0.0013	0.0137
3d	(x, y, z)	Ge21	-0.0061	-0.0036	-0.0043	0.0711	-0.0009	-0.0009	-0.0009	0.0134
3d	(x, y, z)	Ge22	0.0072	0.0036	-0.0044	0.0796	0.0015	0.0008	-0.0011	0.0178
3d	(x, y, z)	O1	-0.0037	-0.0031	0.0039	0.0548	-0.0003	-0.0015	0.0008	0.0164
3d	(x, y, z)	O2	-0.0004	0.0011	0.0293	0.3131	0.0004	0.0011	0.0079	0.0846
3d	(x, y, z)	O31	0.0228	0.0170	-0.0073	0.2239	0.0058	0.0034	-0.0007	0.0520
3d	(x, y, z)	O32	-0.0251	-0.0213	-0.0078	0.2534	-0.0072	-0.0074	-0.0019	0.0772
3d	(x, y, z)	O41	-0.0147	-0.0046	-0.0093	0.1655	-0.0011	-0.0011	-0.0038	0.0420
3d	(x, y, z)	O42	0.0178	0.0059	-0.0057	0.1719	0.0044	0.0008	-0.0023	0.0481
3d	(x, y, z)	O51	-0.0045	-0.0031	-0.0045	0.0625	-0.0010	-0.0010	-0.0003	0.0107
3d	(x, y, z)	O52	0.0028	0.0016	-0.0050	0.0585	-0.0003	0.0000	-0.0008	0.0090
3d	(x, y, z)	O61	-0.0074	-0.0163	0.0003	0.1450	-0.0007	-0.0028	-0.0004	0.0261
3d	(x, y, z)	O62	0.0092	0.0192	-0.0001	0.1698	0.0010	0.0024	-0.0009	0.0234
3d	(x, y, z)	O7	0.0007	0.0010	-0.0055	0.0589	0.0005	0.0005	-0.0015	0.0168

Примечание. Значения u_x , u_y и u_z даны в относительных единицах, $|u|$ – в Å.

лученным из диэлектрических измерений ($T_C = 450$ К). Следовательно, наблюдаемый сегнето-электрический фазовый переход можно отнести к типу “смещения”. Однако существует и другой подход к описанию структуры PGO, который рассматривает данное соединение как производное от структурного типа апатита [50]. Некоторые сложные структуры, такие как PGO, могут рассматриваться как наложение химически или топологически дискретных структурных блоков. Когда пропорции этих компонентов систематически меняются, создается полисоматическая серия, структура которой обеспечивает основу для понимания изменений симметрии и особенностей физических свойств. Применительно к данному исследованию важно описать полисоматическое семейство $A_{5N}B_{3N}O_{9N+6}X_N$ ($2 \leq N \leq \infty$), созданное N -конденсационными модулями из апатита ($A_5B_3O_{18}X$) в конфигурациях для создания тетраэдрических цепочек B_nO_{3n+1} ($1 \leq n \leq \infty$).

Случай для $N = 3$ соответствует структуре минерала ганомалита $Pb_9Ca_5Mn^{2+}Si_9O_{33}$ [60, 61] и является классом, которому принадлежит PGO. Модули апатита часто являются топологически идентичными, часто бывают композиционно или симметрично различны с ограничением, что соотношение катионов $A : B = 5 : 3$ должно быть сохранено. Структура апатита имеет общую формулу $A_4^F A_6^T (BO_4)_6 X_2$ (A – большой катион, B – металлы или металлоиды, X – анион), где A_4^F -каркас (F) создает туннели (T), диаметр которых регулируется в зависимости от характеристик наполнения $A_6^T X_2$ -компонента [50]. Рассматриваемые структурные модули можно разделить на каркас, состоящий из тетраэдров GeO_4 , соединенных с треугольными призмами $Pb^F O_6$, а также из изолированных атомов Pb^T . В случае PGO катионы свинца полностью заполняют A^F - и A^T -позиции. Путем объединения этих структур в слой и нало-

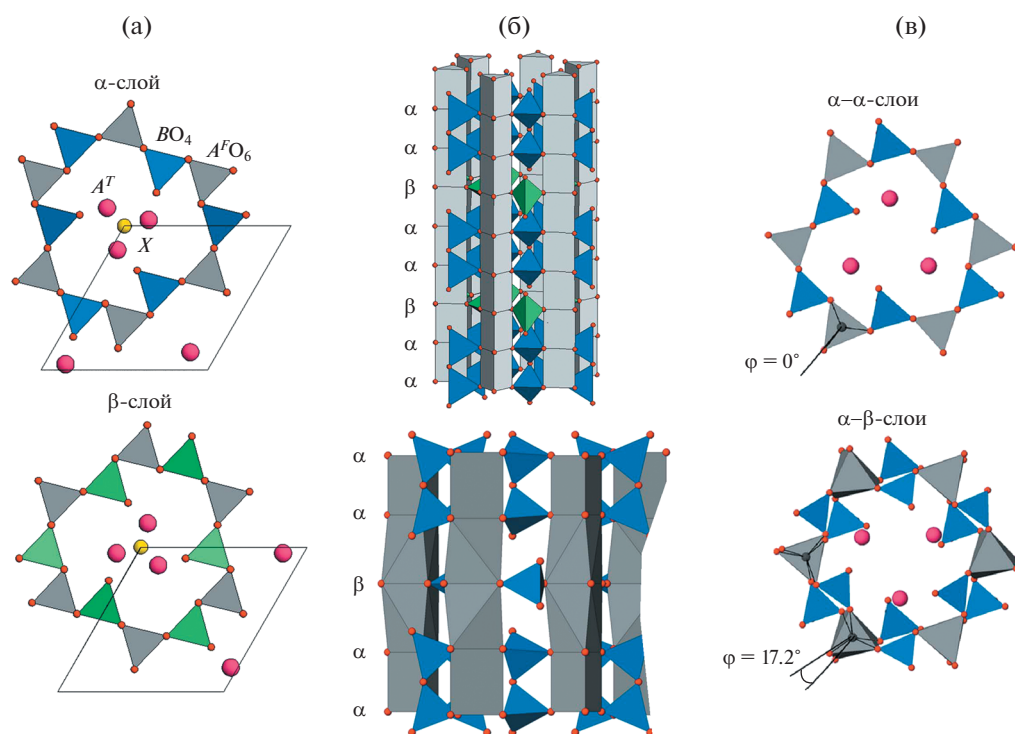


Рис. 5. Два типа слоев α и β (а, в), составляющих структуру $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, φ – угол поворота слоев друг относительно друга. Для полиэдров $A^F\text{O}_6$ углы поворота на границе ($\alpha\alpha$) всегда меньше, чем в случае ($\alpha\beta$). Полиэдрическое представление вдоль [100] (сверху) и [001] (снизу) для $N = 3$ (б) [50].

жения их друг на друга вдоль оси c образуется структурный каркас. В гексагональной ячейке существуют два возможных способа объединения модулей в слой (α и β), как показано на рис. 6, где в идеальном случае единственная разница заключается в их ориентации друг относительно друга.

Минерал ганомалит [60, 61] является примером $N = 3$ полисома с модульной последовательностью $\beta(\alpha\beta)\alpha$ и может быть представлен идеальной формулой $[A^F]_6[A^T]_9[(B_2O_7)_3(BO_4)_3]X_3$. Отсутствие анионов X приводит к тому, что неподеленные пары электронов Pb^{2+} занимают освобожденное пространство, образуя открытые каналы. На рис. 5. показана реальная структура с границами раздела и результирующим поворотом слоев $\beta(\alpha\beta)\alpha$, которая реализуется в случае PGO.

Результаты высокотемпературного исследования структуры PGO выше T_C представлены в табл. 1–3. При фазовом переходе при 450 К ионы Pb^{2+} смещаются вдоль оси c кристалла, и симметрия кристалла изменяется от $P3$ в сегнетоэлектрической фазе до $P6$ в параэлектрической фазе. Ниже 450 К тетраэдры германия поворачиваются с формированием правосторонней или левосторонней спиральных структур, что приводит к образованию двух энантиоморфных доменов [62]. Структура в параэлектрической фазе имеет дополнительную зеркальную плоскость, проходя-

щую через вершины тетраэдра GeO_4 . Этот элемент симметрии пропадает ниже 450 К в сегнетоэлектрической фазе, и структура может принимать как левую, так и правую конфигурации в зависимости от того, в каком направлении осуществляется поворот тетраэдра GeO_4 . Группа Ge_2O_7 состоит из двух частей GeO_3 , соединенных кислородом, причем эти две части GeO_3 связаны плоскостью симметрии выше 450 К.

При детальном изучении кристаллов PGO методом диэлектрической спектроскопии в [29] были выявлены дополнительные особенности. Диэлектрические характеристики кристаллов помимо выраженной аномалии в области точки Кюри $T_C = 450$ К проявляют менее выраженную аномалию релаксационного характера в области 230–260 К. В качестве возможных причин такого поведения в [32] было предложено рассматривать эту особенность как проявление дополнительного структурного превращения. Согласно предложенной в [32, 63] последовательности структурных переходов симметрия кристаллов PGO должна измениться от пр. гр. $P3$ при комнатной температуре до пр. гр. $P31m$ при охлаждении до температуры ниже 250 К. При этом никаких структурных данных в пользу подобного заключения представлено не было. Чтобы подтвердить или опровергнуть рассматриваемую гипотезу, был

проведен прецизионный рентгеноструктурный эксперимент на том же образце при 85 К (табл. 2 и 3). Результаты сравнения двух структур при 85 и 293 К приведены в табл. 5. Незначительные смещения катионов и анионов в PGO в этом температурном интервале могут быть обусловлены влиянием теплового расширения.

Таким образом, наблюдаемая аномалия при 250 К не сопровождается структурным фазовым переходом с изменением симметрии, и пр. гр. $P3$ сохраняется при охлаждении кристалла до 85 К.

На основе полученных данных о влиянии на низкотемпературные аномалии различных факторов (степени поляризации кристаллов, их обжига при разных температурах в различных средах и др.) в [38] сделано заключение, что причиной низкотемпературных аномалий являются процессы термолокализации носителей заряда на дефектных уровнях в запрещенной зоне с образованием локальных поляризованных состояний. Таким образом, низкотемпературные аномалии могут быть объяснены без допущения существования дополнительных структурных превращений. Проведенное сравнение структурных параметров при 85 и 293 К для PGO также не выявило каких-либо аномальных смещений для катионов и анионов, что является дополнительным подтверждением отсутствия скачкообразных изменений структуры в окрестности 250 К.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований стехиометрических монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ детально изучены условия их получения, кристаллохимические особенности эволюции структуры с температурой и характер сегнетоэлектрических свойств.

Прецизионным рентгенодифракционным методом при 85, 293 и 480 К исследован структурный механизм сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что фазовая перестройка может быть обусловлена смещениями отдельных катионных и анионных подрешеток.

В области низких температур проведен поиск структурных особенностей, которые могли бы быть связаны с возможным дополнительным структурным фазовым переходом при 250 К. Показано, что поведение спонтанной поляризации в PGO может быть описано только единственным изменением структуры $P3 \rightarrow P\bar{6}$ при 450 К без допущения дополнительных фазовых превращений.

К основным движущим силам, способствующим сегнетоэлектрическому фазовому переходу с повышением симметрии от $P3$ к $P\bar{6}$, можно отнести сложный химический состав, обуславливающий наличие нескольких неэквивалентных пози-

ций для высокополяризуемых катионов Pb^{2+} с неподеленной парой электронов и катионов Ge. Кроме того, это и заметная деформация химических связей с анионами, вызванная слабо связанными между собой сильно искаженными катионными полиэдрами. Переход от пр. гр. $P\bar{6}$ к $P3$ существенно увеличивает количество уникальных кристаллографических позиций, что приводит к сопутствующему повышению кристаллохимической гибкости структуры.

Показано, что стереохимическая активность неподеленных электронных пар катионов Pb^{2+} является одним из наиболее важных факторов, контролирующих основные особенности структурной архитектуры и способствующих возникновению спонтанно поляризованного состояния в $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Полученные данные заметно расширяют представления о кристаллохимии сегнетоэлектрических соединений кислородно-тетраэдрического типа с катионами Pb^{2+} с неподеленной парой электронов. Экспериментальные данные дают дополнительную информацию о природе и механизмах возникновения спонтанно поляризованного состояния в сложных оксидах металлов и являются важным дополнением справочников и баз данных (ICSD и ICDD).

Представленные новые научные результаты, основанные на проведенном детальном анализе прецизионных рентгеноструктурных данных монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, несомненно, носят доказательный характер, свидетельствуют о достоверности полученных результатов и логичности выводов. Все это может служить важными “дополнительными штрихами” к имеющемуся “портрету”, описывающему структурные и сегнетоэлектрические особенности кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Авторы выражают благодарность А.А. Бушу за предоставленные монокристаллы $Pb_5Ge_3O_{11}$ и за помощь в проведении диэлектрических измерений, С.Ю. Стефановичу за помощь в проведении нелинейно-оптических измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (А.И. Сташ и Т.А. Сорокин) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00337). Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otto H.H., Loster L.* // *Ferroel. Lett.* 1993. V. 16. P. 81.
2. *Strukov B.A., Siniakov Ye.V., Maishtchik Ye.P. et al.* // *Izv. AN SSSR. Ser. Fiz.* 1977. V. 41. P. 692.

3. Burns G., Dacol F.H., Taylor W. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 253.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.2531>
4. Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Soviet Physics Crystallography. 1978. V. 23. P. 110.
5. Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Single Crystals with Ferroelectric and Related Properties in PbO–GeO₂ System and Their Possible Applications. Moscow: Niitechim, 1981. P. 78. [in Russian].
6. Chulghule J.R., Katpatal A.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 425.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00285-6)
7. Vlasov M.Y., Merkulova I.E., Nikolaev N.A. // Mater. Today. 2017. V. 4. P. 11327.
8. Vazhenin V.A., Rumyantsev E.L., Artyomov M.Y. et al. // Phase Transitions. 2016. V. 89. P. 547.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1075246>
9. Srinivasan M.R. // Bull. Mater. Sci. 1984. V. 6. P. 319.
<https://doi.org/10.1007/BF02743905>
10. Jones C.R., Show N., Vere A.W. // Electronics Lett. 1972. V. 8. P. 346.
11. Watton R., Smith C., Jones C.R. // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 719.
<https://doi.org/10.1080/00150197608236709>
12. Li T., Hsu S.T. // Integrated Ferroelectrics. 2001. V. 34. P. 1495.
13. Mendricks S., Yue X., Pankrath R. et al. // Appl. Phys.: Lasers and Optics. 1999. V. 68. P. 887.
<https://doi.org/10.1007/s003400050719>
14. Newnham R.E., Gross L.E. // Endeavour. 1974. V. 23. P. 18.
15. Iwasaki H., Sugii K., Yamada T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. P. 444.
<https://doi.org/10.1063/1.1653487>
16. Nanamatsu S., Sugiyama S., Doi K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1971. V. 31. P. 616.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.31.616>
17. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 771.
<https://doi.org/10.1063/1.1661278>
18. Iwasaki H., Sugii K. // Appl. Phys Lett. 1971. V. 19. P. 92.
<https://doi.org/10.1063/1.1653848>
19. Vinnik D., Zhivulin V., Gudkova S. // Solid State Phenomena. 2018. V. 284. P. 194.
20. Whatmore R. // Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / Eds. Kasap S. Capper P. Ch. 26. Ferroelectric Materials. Springer International Publishing AG, 2017. P. 589.
21. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N.W. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 378.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90226-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90226-0)
22. Iwata Y., Koizumi H., Koyano N. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V. 35. P. 314.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.35.314>
23. Kay M.I., Newnham R.E., Wolfe R.W. // Ferroelectrics. 1975. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/00150197508240073>
24. Iwata Y.J. // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V. 43. P. 961.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.43.961>
25. Iwata Y.J., Koyano N., Shibuya I. // Ann. Res. Reactor. Inst. Kyoto Univ. 1973. V. 3. P. 86.
26. Gavrilov V.N., Zakhar'yants E.V., Zolotoyabko E.V. // Sov. Phys. Solid State. 1983. V. 25. P. 4.
27. Rumyantsev E.L., Vazhenin V.A., Goldshtein M.S. // Sov. Phys. Solid State. 1979. V. 21. P. 1457.
28. Dem'yanov V.V., Sal'nikov V.D. // Fiz. Tverd. Tela Sov. Phys. Solid State. 1974. V. 16. P. 2353.
29. Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 1981. V. 17. P. 302.
30. Malinowski M., Pietraszko A., Polomska M. // Phys. Status Solidi. A. 1977. V. 41. P. K55.
31. Germann K.H., Mueller-Lierheim W., Otto H.H. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1976. V. 35. P. K165.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210350264>
32. Бабушкин А.Н. “Теоретический анализ колебательных спектров низкосимметричных ионно-ковалентных кристаллов” Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск. 1986.
33. Hatano J., Kojima T., Matsui Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1997. V. 36. P. 6155.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.6155>
34. Lockwood D.J., Hosea T.J., Taylor W. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. 1539.
35. Cowley R.A., Shapiro S.M. // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. P. 111001.
36. Avalos C.E., Walder B.J., Viger-Gravel J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 1100.
<https://doi.org/10.1039/C8CP06507A>
37. Bush A.A., Venevtsev Yu.N. // Soviet Physics Crystallography. 1981. V. 26. P. 198.
38. Bush A.A., Kamentsev K.E., Provotorov M.V. et al. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. P. 1722.
<https://doi.org/10.1134/1.1799193>
39. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46. 2018. Rigaku Corporation, Oxford, UK.
40. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 887.
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>
41. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
42. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
43. Balic Zunic T., Vickovic I. // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 305.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895015081>
44. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
45. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Capillas C. et al. // Z. Kristallogr. 2006. B. 221. S. 15.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.15>
46. Aroyo M.I., Kirov A., Capillas C. et al. // Acta Cryst. A. 2006. V. 62. P. 115.
<https://doi.org/10.1107/S0108767305040286>
47. Orobengoa D., Capillas C., Aroyo M.I. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 820.
<https://doi.org/10.1107/S0021889809028064>

48. *Perez-Mato J.M., Orobengoa D., Aroyo M.I.* // Acta Cryst. A. 2010. V. 66. P. 558.
<https://doi.org/10.1107/S0108767310016247>
49. *Bergman L.G., Crane G.R.* // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. P. 133.
50. *Baikie T., Pramana S.S., Ferraris C. et al.* // Acta Cryst. B. 2010. V. 66. P. 1.
<https://doi.org/10.1107/S0108768109053981>
51. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 210 с.
52. *Matar S.F., Galy J.* // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001>
53. *Andersson S., Aström A.* "Solid State Chemistry" Proc. 5th Material Research Symposium, NBS special publication 1972. V. 364. P. 3.
54. *Brese N., O'Keeffe M.* // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
55. *Brown I.D.* Structure and Bonding in Crystals. V. 2 / Eds. O'Keeffe M., Navrotsky A. New York: Academic Press, 1981. P. 49.
56. *Brown I.D., Altermatt D.* // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
57. *Pyykkö P.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 597.
<https://doi.org/10.1021/cr940396v>
58. *Abrahams S.C., Kurtz S.K., Jamieson P.B.* // Phys. Rev. 1968. V. 172. P. 61.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.551>
59. *Abrahams S.C.* // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 793.
<https://doi.org/10.1107/S0108768100007849>
60. *Dunn P.J., Peacor D.R., Valley J.W. et al.* // Mineral. Mag. 1985. V. 49. P. 579.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1985.049.353.12>
61. *Carlson S., Norrestam R., Holstam D. et al.* // Z. Kristallogr. 1997. B. 212. S. 208.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.3.208>
62. *Otto H.H.* // Z. Kristallogr. 1982. B. 160. S. 93.
63. *Черепанов В.И., Румянцев Е.Д., Бабушкин А.Н. и др.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 3. С. 595.
64. *Vazhenin V.A., Guseva V.B., Shur V.Ya.* // Phys. Solid State. 2001. V. 43. P. 1952.
<https://doi.org/10.1134/1.1410637>