

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.68.+n, 75.20.Ck, 76.80.+y, 81.07.Bc, 81.70.Pg, 82.47.Aa

Термоіндукований розклад гідратованого трифториду заліза в потоці аргону

В. В. Мокляк, В. О. Коцюбинський*, П. І. Колковський**,
А. Б. Груб'як*, Л. З. Збіглей

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ, Україна*

**ДВНЗ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна*

***Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок
Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та
ДВНЗ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна*

Роботу присвячено встановленню умов одержання безводного фториду заліза методом термічного розкладу тригідрату трифториду заліза. Уточнено базис кристалічної структури $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Встановлено температурні границі розкладу фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та продуктів її дегідратації. Одержано нанокристалічний трифторид заліза ромбоєдричної модифікації.

Работа посвящена установлению условий получения безводного фторида железа методом термического разложения тригидрата трифторида железа. Уточнен базис кристаллической структуры $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Установлены температурные пределы разложения фазы $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и продуктов её дегидратации. Получен нанокристаллический трифторид железа ромбоэдрической модификации.

The article deals with the conditions for anhydrous iron fluoride obtaining by thermal decomposition of iron trifluoride trihydrate. The basis of the $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal structure is outlined. Temperature limits of the $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ phase decomposition as well as products of its dehydration are established. Nanocrystalline iron trifluoride of rhombic modification is obtained.

Ключові слова: FeF_3 , кристалічна структура, термічний розклад, Мессбауєрівська спектроскопія, термогравіметричний аналіз.

(Отримано 28 січня 2015 р.; остаточн. варіант — 16 лютого 2015 р.)

1. ВСТУП

Інтенсивні дослідження умов одержання та контролю властивостей наноструктурованих фторидів $3d$ -металів зумовлюються широким спектром їх потенційного застосування як функціональних матеріалів для фотоніки, каталізу, наномедицини, енергетики. Зокрема, нанодисперсний трифторид заліза FeF_3 розглядається зараз як один з найбільш перспективних матеріалів для катодних композицій при створенні літій-іонних джерел струму. Як свідчать пілотні дослідження, завдяки низькій вартості та структурній стабільності, застосування цього матеріалу дозволить одержати оборотну питому місткість на рівні 450–850 мА·год/г [1]. Таким чином, на передній план висувається проблематика промислового одержання зразків FeF_3 з наперед заданим відтворюваним набором структурних, фазових та морфологічних характеристик за умови додержання технологічної ефективності. На сьогодні безводні форми трифторидів заліза з різними типами структурного впорядкування одержуються за допомогою однократного чи ступеневого газоадсорбційного фторування в газовому потоці молекулярного фтору від 150°C [2], однак метод є технологічно складним. Синтез трифторидів заліза гідрохімічними методами [3] є достатньо продуктивним, але при цьому утворюються гідратовані продукти, термічне зневоднювання яких супроводжується пірогідролізом з утворенням фази гематиту [4] і потребує додаткового фторування, що також ускладнює процес синтезу. Отже, простий та ефективний метод одержання безводного FeF_3 є актуальною проблемою, розв'язку якої і присвячено дану роботу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як вихідний матеріал для одержання безводного фториду заліза застосовувався $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ, порошок) (НПФ «Синбіас»). Дослідження фазового складу та кристалічної структури матеріалів, одержаних його термічним розкладом за різних умов, виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 у випроміненні мідного анода. Дериватографічні дослідження здійснювались із застосуванням термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER в потоці аргону ($0,4 \cdot 10^{-7}$ м³/с) при швидкості зміни температури 5°C/хв. Мессбауерівські дослідження виконано з використанням спектрометра MS-1104Em, ізомерні зсуви калібрували відносно α -Fe.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограма, одержана для вихідного матеріалу, повністю збі-

гається з результатами рентгеноструктурних досліджень фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 32-0464), здійсненими авторами [5] (рис. 1); проте інформація щодо кристалографічного базису (повна сукупність координат центрів атомів у симетрично незалежній області кристалічної структури) цієї структури в [5] відсутня. При використанні базису, наведеного в роботі [6] (PDF: 85-0404, ICSD No. 14134), на теоретично розрахованій дифрактограмі відсутній рефлекс (101) і перерозподілена інтенсивність решти рефлексів при збереженні їх кутових позицій. Задовільне наближення експериментальної і розрахункової дифрактограм було одержано нами при модифікації базису, а саме, зміні значення координат для йонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g) із (0,2754; 0,1025; 0,1394) на (0,2754; 0,1025; 0,8794) (табл. 1).

Порівнюючи моделі структур фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, одержаних при використанні базису [6], та запропонованого нами (рис. 2) можна зробити висновок, що виконана зміна координати по осі OZ усуває спотворення октаедричних позицій йонів Fe^{3+} , а саме зміщення екваторіяльної площини, яке має місце в структурі з базисом [6], що, згідно з [2], пов'язане з дезорієнтацією молекул води відносно екваторіяльної площини в чотирьох позиціях (8g).

В нашому випадку, ймовірно, має місце надструктурне впорядкування молекул води в позиціях (8g), що зумовлює зміну міжатомних відстаней (табл. 1) порівняно з результатами роботи [6], що узгоджується з даними [7]. Як наслідок, спостерігається поява рефлексу (101) та перерозподіл інтенсивності решти рефлексів на експериментальних дифрактограмах фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Параметри

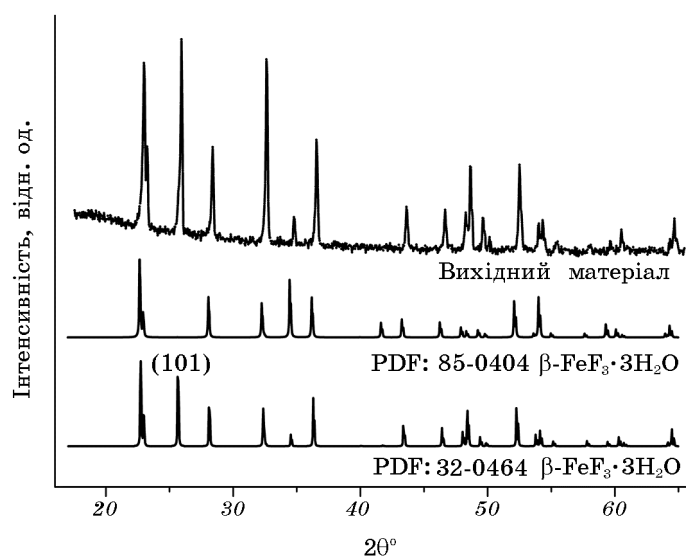
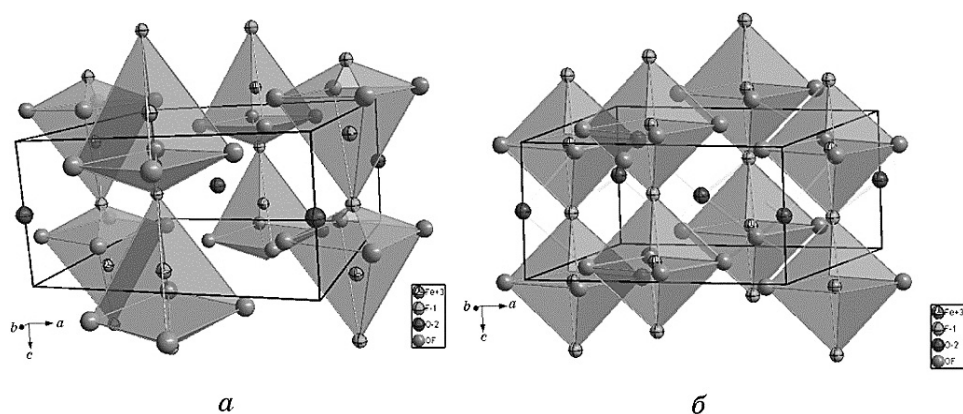


Рис. 1. Експериментальні та теоретична дифрактограми фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри базису кристалічної структури і міжатомні відстані у фазі $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (просторова група $P4/nS$, Федорівська група 85).

Атом	№	Ст.ок.	Позиція	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Fe	1	+3	2c	0	0,5	0,1453(12)	1	0	1,29
F	1	-1	2c	0	0,5	0,6421(42)	1	0	1,34
O	1	-2	2b	0	0	0,5	1	H2	1,75
O	2	-2	8g	0,2754(9)	0,1025(9)	0,8794(11)	0,5	0	2,08
F	2	-1	8g	0,2754(9)	0,1025(9)	0,8794(11)	0,5	0	2,08

Міжатомні відстані в $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Å					
Fe-(1) F	1,9509	(2) O, F-(1) F	2,8000	(1) O-(2) O, F	2,7349
Fe-(1) F	1,9261	(2) O, F-(1) F	2,6821	(1) O-(1) F	3,9615
Fe-(2) O, F	1,9394	(2) O, F-(2) O, F	2,7394	(1) O-(1) O	3,8770

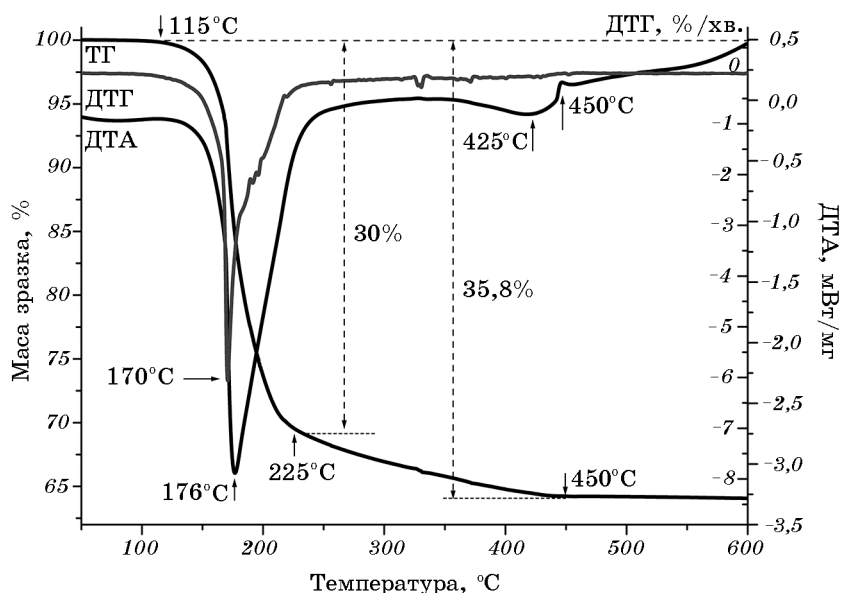
**Рис. 2.** Моделі кристалічних структур фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, одержаних при використанні базису з роботи [6] (а) та запропонованого в даній роботі (табл. 1) (б).

кристалічної структури $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ розраховані на основі дифрактометричних даних, одержаних нами, наведено в табл. 2. Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) в даному випадку становить близько 50 нм.

Термічний розклад атестованого $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ досліджувався методом термоаналізу в діапазоні температур 20–600°C в потоці аргону (рис. 3). В температурному інтервалі 20–115°C зміна маси матеріалу не перевищує похибки вимірювання. Різку втрату маси зафіксовано в температурному інтервалі 115–225°C, швидкість її зменшення має максимум при 170°C. В цьому температурному інтервалі спостерігається також інтенсивний ендопік з максимумом при

ТАБЛИЦЯ 2. Фазовий склад та кристалографічні параметри вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу (дані РФА).

Зразок	Фазовий склад	Вміст, %	Параметри ґратниці		
			a, Å	b, Å	c, Å
Вихідний	$\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	7,821	7,821	3,871
400°C	$\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5	7,825	7,825	3,877
	НТВ- FeF_3 + НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$	81	7,388	12,743	7,539
	r- FeF_3	14	5,261	5,269	13,371
425°C	НТВ- FeF_3 + НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$	77	7,401	12,759	7,557
	r- FeF_3	23	5,260	5,2600	13,366
450°C	r- FeF_3	98	5,206	5,206	13,281
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	5,034	5,034	13,753
500°C	r- FeF_3	97	5,203	5,203	13,271
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3	5,021	5,021	13,795
600°C	r- FeF_3	97	5,200	5,200	13,262
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3	5,009	5,009	13,854


Рис. 3. Результати термогравіметричного аналізу фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

176°C.

Спостережувані ефекти відповідають фазовому переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (структура є ізоморфною до гексагональної вольфрамової бронзи — НТВ) з втратою великої кількос-

ти гідратованої води ($2,67\text{H}_2\text{O}$ на формульну одиницю $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), причому зменшення маси повинно становити $28,8\%$ [7–9]. Ця величина дуже близька до одержаного експериментального значення 30% . Водночас, як показують результати рентгеноструктурних досліджень, має місце паралельний перебіг фазового перетворення $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$, і остаточний розклад $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ завершується тільки при досягненні температури відпалу 450°C (рис. 4, табл. 2). Кристалогідрат $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ має просторову групу симетрії $Stct$ та є структурним аналогом гексагональної вольтфрамкової бронзи. Результатом його дегідратації є формування НТВ-FeF_3 без зміни кристалічної структури та її параметрів [2]. Фаза НТВ-FeF_3 є метастабільною і необоротно перетворюється в ромбоєдричний $r\text{-FeF}_3$ (просторова група симетрії $R-3cR$).

Для одержання додаткової інформації про кристалічну і магнетну структури одержаних відпалом матеріалів застосовувалася Мессбауерівська спектроскопія. За її результатами, матеріал, одержаний відпалом при температурі 400°C , містить близько 5% гідратованих форм трифторидів заліза ($\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ або $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$). Домінуючими в даному матеріалі є ядра Fe^{57} , результатом резонансного поглинання γ -квантів якими є формування дублетної компоненти спектра, що характеризується ізомерним зсувом $I_S = 0,469$ мм/с і квадрупольним розщепленням $Q_S = 0,116$ мм/с (табл. 3).

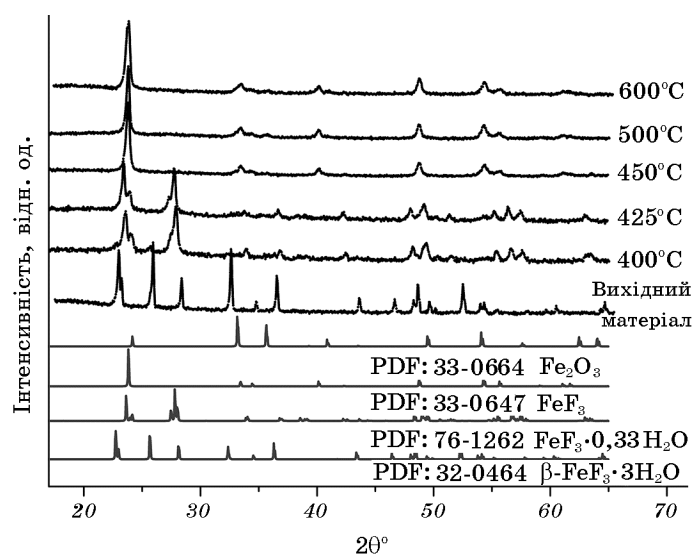


Рис. 4. Дифрактограми вихідного матеріалу і проб, відібраних в процесі одержання ТГ-кривих, та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

ТАБЛИЦЯ 3. Фазовий склад та параметри Мессбауерівських спектрів вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу.

Зразок	Фазовий склад	Вміст, %	I_S , мм/с	Q_S , мм/с	H , кЕ	ω , мм/с
Вихід	$\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	0,42	0,62	–	0,37
400°C	$(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$	5	0,40	0,61	–	0,30
	$(\text{НТВ-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$	95	0,47	0,12	–	0,60
425°C	$(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$	4	0,40	0,62	–	0,22
	$(\text{НТВ-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$	96	0,47	0,12	–	0,60
450°C	$r\text{-FeF}_3$ (секстет 1)	53	0,46	-0,01	393,0	0,45
	$r\text{-FeF}_3$ (секстет 2)	36	0,47	-0,01	404,5	0,24
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7	0,37	-0,18	492,6	0,28
	Fe (+2...+3)	4	0,46	1,97	–	0,20
500°C	$r\text{-FeF}_3$ (секстет 1)	53	0,46	-0,01	392,8	0,45
	$r\text{-FeF}_3$ (секстет 2)	36	0,48	-0,01	404,8	0,25
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7	0,38	-0,17	492,2	0,28
	Fe (+2...+3)	4	0,45	1,97	–	0,20
600°C	$r\text{-FeF}_3$ (секстет 1)	42	0,47	0,01	400,2	0,38
	$r\text{-FeF}_3$ (секстет 2)	43	0,47	0,02	409,5	0,25
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	12	0,36	-0,21	502,3	0,36
	Fe (+2...+3)	3	0,46	2,02	–	0,19

Мессбауерівський спектр безводного НТВ- FeF_3 при температурах вищих за Неєлеву температуру ($T_N = 97$ К) представляє собою суперпозицію двох дублетних компонентів з квадрупольним розщепленням 0,22 та 0,55 мм/с та значеннями ізомерного зсуву 0,45–0,48 мм/с (калібрування відносно металічного Fe^{57}) [10]. Для $r\text{-FeF}_3$ температура Неєля становить 363 К, і при кімнатній температурі матеріал повинен перебувати в магнетовпорядкованому стані зі значенням квадрупольного розщеплення близьким до нуля. Водночас, серед авторів відзначалося зниження Неєлевої температури при зменшенні структурного впорядкування $r\text{-FeF}_3$. Зокрема, згідно з [11], при переході від об'ємного кристалічного до нанодисперсного матеріалу T_N зменшується в кілька разів. При цьому матеріал формується топологічно випадковою сіткою з октаєдрів $[\text{FeF}_6]$, які формують 3, 4, 5 та 6 ланкові кільця, і для нього характерні значення квадрупольного розщеплення 0,55–0,60 мм/с [12]. Для НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ при кімнатній температурі Мессбауерівський спектр є симетричним дублетом з квадрупольним розщепленням 0,64 мм/с [10]. Виходячи з цих даних, можна стверджувати, що складова спектра матеріалу, одержаного відпалом при температурі 400°C з $Q_S = 0,116$ мм/с, відповідає ядрам Fe^{57} , які знаходяться в структурі слабкокристалічної фази $r\text{-FeF}_3$ та в складі метастабільної фази НТВ- FeF_3 , утворених

при розкладі гідратованих форм трифторидів заліза (рис. 5, табл. 3). Цей результат загалом узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу, який уможливив чітко ідентифікувати гідратовану фазу як $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\cong 5\%$), а також розділити вміст безводних фаз трифторидів заліза НТВ- FeF_3 та $\gamma\text{-FeF}_3$, який складає відповідно 81% та 14% (рис. 4, табл. 2).

Для матеріалу, одержаного при температурі відпалу у 425°C , спостерігається ріст вмісту фази $\gamma\text{-FeF}_3$ до 23% при вмісті фази із структурою НТВ близько 77%. На ДТА-кривій при даній температурі присутній ендопік, що свідчить про завершення фазового переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Результати Мессбауерівської спектроскопії підтверджують наявність $\cong 4\%$ гідратованої фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Фаза $\gamma\text{-FeF}_3$, сформована при температурі 425°C , також знаходиться в суперпарамагнетному стані. Розмір частинок фази $\gamma\text{-FeF}_3$ в цьому випадку не перевищує 16 нм [13], що узгоджується з результатами розрахунку середнього розміру ОКР для цієї фази за формулою Дебая–Шеррера, який дає значення близько 17 нм.

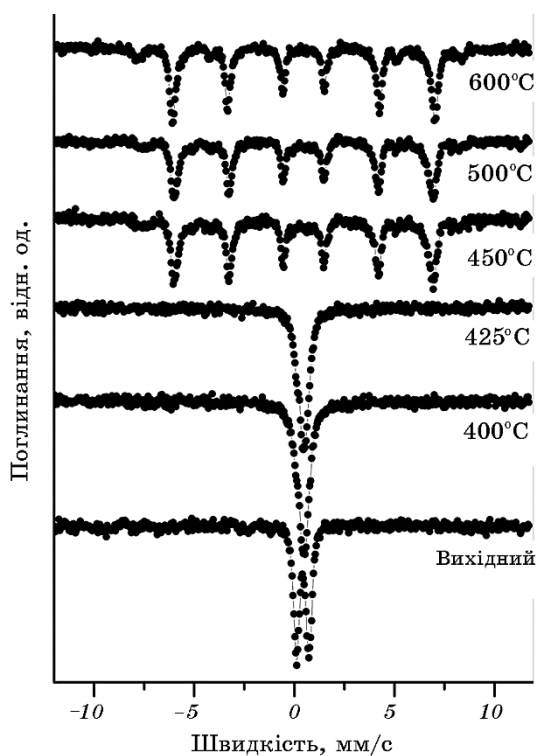


Рис. 5. Мессбауерівські спектри вихідного матеріалу і продуктів його дегідратації.

При температурі 450°C на кривій ДТА спостерігається незначний екзопік, який, згідно даних РФА і Мессбауерівської спектроскопії, вказує на формування зародків фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), відносний вміст якої становить близько 7%. Частинки цієї фази, сформованої внаслідок пірогідролізу $r\text{-FeF}_3$ у водяній парі, знаходяться як у рентгенокристалічному, так і в рентгеноаморфному стані. Водночас завершуються фазові переходи $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$ та $\text{НТВ-FeF}_3 \rightarrow r\text{-FeF}_3$. Окрім того, зафіксовано наявність іонів заліза із ступенем окиснення, що приймає проміжні значення між +3 і +2, відносний вміст яких становить 4%, що перевищує похибку реєстрації. Цей факт може бути свідченням формування зародків фази FeF_2 [7], або фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в суперпарамагнетному стані [14], причому другий варіант є ймовірнішим, оскільки він узгоджується з результатами термогравіметричного аналізу. Для цього матеріалу зафіксовано перехід фази $r\text{-FeF}_3$ в магнетовпорядкований стан, що є наслідком росту розмірів частинок [13]. Середній розмір ОКР в даному випадку становить близько 25 нм.

При подальшому підвищенні температури, на відміну від даних [7] та [8], втрат маси не фіксується. Матеріали, одержані при температурах 500°C та 600°C, характеризуються близьким фазовим складом. Порівняно з матеріалом, одержаним при температурі 450°C, зафіксовано ріст відносного вмісту фази гематиту в рентгеноаморфному стані та зменшення параметрів сталих ґратниць фази $r\text{-FeF}_3$ (рис. 6). Останнє свідчить про релаксацію напруг у частинках матеріалу та ріст ступеня їх структурної досконалості. Незмінним

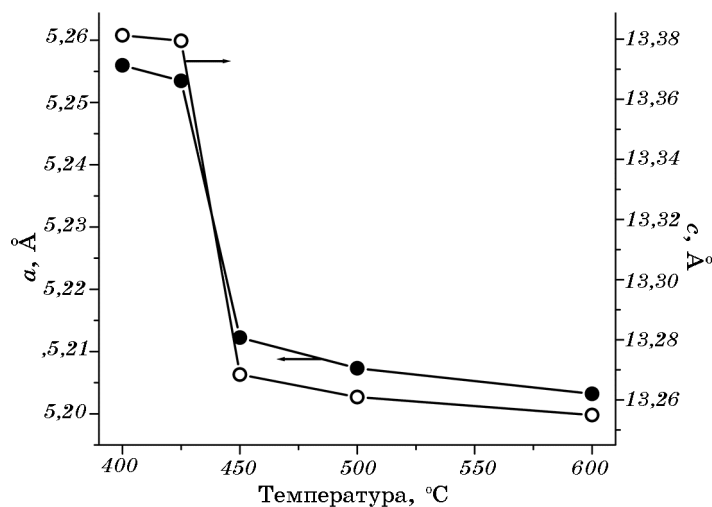
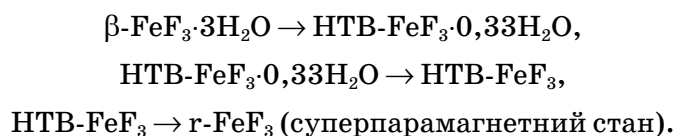


Рис. 6. Динаміка зміни параметрів ґратниці утвореної фази $r\text{-FeF}_3$ в пробах, відібраних в процесі одержання ТГ-кривих.

залишається середній розмір ОКР фази $r\text{-FeF}_3$, який для обох зразків становить близько 25 нм.

4. ВИСНОВКИ

Досліджено процес термічного розкладу фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в потоці аргону в температурному діапазоні 20–600°C. Виявлено, що базис кристалічної структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, наведений в PDF No. 85-0404 та ICSD No. 14134, є помилковим та запропоновано нові значення координат йонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g). Встановлено, що в діапазоні температур 115–425°C при термоіндукованому розкладі фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ має місце одночасний перебіг фазових переходів:



При підвищенні температури відпалу до 450°C ці перетворення повністю завершуються з утворенням фази $r\text{-FeF}_3$, яка знаходиться в магнетовпорядкованому стані при розмірі частинок близько 25 нм. Водночас, внаслідок пірогідролізу $r\text{-FeF}_3$ в присутності водяних парів, формуються зародки гематиту, які знаходяться як у рентгенокристалічному, так і в рентгеноаморфному та суперпарамагнетному станах. Підвищення температури до 600°C не вносить суттєвих змін у фазовий склад матеріалу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Ting Li, Lei Li, Yu L. Cao, Xin P. Ai, and Han X. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 7: 3190 (2010).
2. N. Louvain, A. Fakhry, P. Bonnet, M. El-Ghozzi, K. Guerin, M. T. Sougrati, J. C. Jumas, and P. Willmann, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, No. 18: 3664 (2013).
3. S. Rüdiger, U. Grob, and E. Kemnitz, *J. Fluorine Chem.*, **128**: 353 (2007).
4. E. G. Rakov and V. V. Teslenko, *Pirogidroliz Neorganicheskikh Ftoridov* (Moscow: Energoatomizdat: 1987) (in Russian).
5. M. C. Morris, F. H. McMurdie, H. Eloise, and B. Paretzkin, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Monograph 25—Section 17* (Washington, DC: National Bureau of Standards: 1980), p. 114.
6. G. Teufer, *Acta Crystallogr.*, **17**: 1480 (1964).
7. Li Liu, Haipeng Guo, Meng Zhou, Qiliang Wei, Zhenhua Yang, Hongbo Shu, Xiukang Yang, Jinli Tan, Zichao Yan, and Xianyou Wang, *J. Power Sources*, **238**: 501 (2013).
8. S. T. Myung, S. Sakurada, H. Yashiro, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **223**: 1 (2013).
9. I. Dézsi, P. J. Ouseph, and P. M. Thomas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**: 833 (1974).

10. Y. Calage, M. Leblanc, G. Ferey, and F. Varret, *J. Magn. Magn. Mater.*, **43**: 195 (1984).
11. J. M. Greneche, *J. Non-Cryst. Solids*, **287**: 37 (2001).
12. M. Eibschütz, M. E. Lines, L. G. Van Uitert, H. J. Guggenheim, and G. J. Zydzik, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 5: 2343 (1981).
13. H. Guérault, M. Tamine, and J. M. Greneche, *J. Phys. Condensed Matter*, **12**: 9497 (2000).
14. V. P. Ivanitskiy, *Mineralogicheskii Zhurnal*, **34**, No. 1: 35 (2012) (in Russian).