

УДК 546.538.226

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ И $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M – Mg, Zn, Cd) СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

© 2013 г. Д. В. Дейнеко, С. Ю. Стефанович, А. В. Мосунов, О. В. Барышникова, Б. И. Лазорьяк

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: stefan@tech.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2012 г.

Получены твердые растворы $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M – Mg, Zn, Cd) и $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$. Полярная кристаллическая структура типа витлокита (пр. гр. $R3c$) существует для $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ при $0 \leq x \leq 1.5$ для всех M, а для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ – при $0 \leq x \leq 2.5$. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа на порошках $\text{Ca}_{8.5}\text{PbCd}(\text{PO}_4)_7$ установлено, что мелкие двухвалентные катионы M локализуются преимущественно в октаэдрической позиции M5 структуры витлокита, катионы кальция – в позициях M1–M3, а ионы свинца в первую очередь заполняют позицию M4. Методами ДСК, ГВГ и диэлектрической спектроскопии показано, что все полученные фосфаты являются высокотемпературными сегнетоэлектриками. Наиболее высокие точки Кюри 880–950°C имеют составы с $x = 0.5$, у которых свинец находится в объемных кислородных полиэдрах M4 и лишь в минимальном количестве входит в более тесные полиэдры вокруг M1–M3. Нелинейно-оптическая активность максимальна в средней части области твердых растворов и более чем на порядок выше по сравнению с исходными бессвинцовыми фазами.

DOI: 10.7868/S0002337X13080046

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($Z = 21$) в структурном типе витлокита допускает ограниченное замещение атомов кальция на одно-, двух- и трехвалентные катионы [1–3]. Такие замещения интересны в кристаллохимическом отношении, а также позволяют целенаправленно изменять ценные свойства этого соединения – сегнетоэлектрические, ионно-проводящие, люминесцентные [4], нелинейно-оптические [5].

Многобразию замещений благоприятствует наличие в структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ шести различных по размерам и координационному окружению катионных позиций M1–M6, четыре из которых заселяются полностью (M1–M3 и M5). Наиболее крупная позиция M4 заселена частично или свободна, а позиция M6 всегда вакантна. Позиции M4–M6 находятся на тройной оси симметрии (пр. гр. $R3c$). Позиции M1–M3 находятся в общем положении. Описанному строению фосфата кальция отвечает формула $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$ ($Z = 6$), где дробное катионное содержание отражает статистически половинное заселение позиции M4 кальцием.

Введение различных катионов-наполнителей по-разному влияет как на строение, так и на свойства витлокитоподобных фаз. Трехвалентные катионы малого размера (M^{3+} – Fe, Cr, Al, Ga, In) в $\text{Ca}_9\text{M}^{3+}(\text{PO}_4)_7$ [2] полностью занимают единственную октаэдрическую позицию M5, при этом

электронейтральность анионно-катионного каркаса достигается благодаря отсутствию катионов кальция в позиции M4. В ряду $\text{Ca}_{9.5}\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)_7$ катионы-заместители M^{2+} – Mg, Zn, Cd могут частично занимать октаэдрическую позицию M5, распределяясь и по остальным позициям (кроме M4 и M6). В настоящей работе предметом исследования являются фосфаты $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)_7$ (M^{2+} – Mg, Zn, Cd). Определение влияния высокополяризуемых ионов Pb^{2+} на фазовые переходы указанных фосфатов в centrosymmetric состояние важно для установления их сегнетоэлектрической природы. Представляют интерес также концентрационные пределы катионных замещений и корреляции между катионным составом, сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфаты $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M – Mg, Zn, Cd) при $0 \leq x \leq 3$ получали твердофазным методом в виде порошков из $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и MO, взятых в стехиометрических количествах, и спекали в алундовых или платиновых тиглях при 1000°C в течение 100 ч с перетиранием в агатовой ступке через каждые 20 ч. Однофазность использованных реактивов и прекурсоров проверяли методом РФА. Керамику получали из перетертого и спрессованного в таблет-

ки порошка путем спекания при 1100–1150°C и выдержки при этой температуры в течение 4 ч. Спекание сопровождалось линейной усадкой образцов на 5–10% и приводило к получению керамики плотностью до 85%.

Рентгенограммы полученных порошков получали на дифрактометре Termo ARL ($\text{CuK}_{\alpha_1+\alpha_2}$ -излучение, геометрия съемки на отражение, интервал углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом 0.02°) и сравнивали с описанными в [6] для соединений $\text{Ca}_{9.5}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M – Mg, Zn, Cd). За область существования твердого раствора принимали концентрационный интервал, в котором на порошковыхogramмах отсутствовали дополнительные пики по отношению к витлокитоподобным составам $\text{Ca}_{9.5}\text{M}(\text{PO}_4)_7$. По данным РФА, полученные твердые растворы с M – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} кристаллизуются в характерной для минерала витлокита полярной пр. гр. $R3c$, что также подтверждается наличием эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ) при комнатной температуре. Съемку образцов для уточнения структур проводили на порошковом дифрактометре SIEMENS D500, оборудованном позиционно-чувствительным детектором BRAUN (геометрия Брега–Брентано, SiO_2 -монокроматор CuK_{α_1} , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 10^\circ\text{--}110^\circ$ с шагом 0.01°).

Тестирование веществ на нецентросимметричность проводили методом ГВГ на лазерной установке на мелкодисперсных порошках по методике [7, 8]. В качестве источника излучения использовали импульсный YAG:Nd-лазер Minilite с длиной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности. Измерения интенсивности второй гармоники проводили в функции от температуры на длине волны 0.532 мкм по схеме “на отражение” как для порошкообразных, так и для керамических образцов. Оптическую нелинейность веществ оценивали по величине сигнала второй гармоники $I_{2\omega}$ по отношению к эталонному порошку α -кварца дисперсностью 3–5 мкм. В случае порошковых образцов такой дисперсности получаемая величина $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ квадратично связана с тензором оптической нелинейности d [7] и может служить ее количественной мерой [8], особенно при изучении температурных и концентрационных зависимостей.

Для изучения электрофизических свойств использовали образцы в виде керамических таблеток площадью от 20 до 60 мм², толщиной 1–5 и высотой 2–4 мм. На плоские поверхности таблеток наносили электроды путем вжигания (750°C, 1 ч) пасты, содержащей коллоидную платину. Проводимость и емкость измеряли двухконтактным методом с помощью LCR-измерителя Agilent

4284A на частотах от 20 Гц до 1 МГц в температурном интервале 20–1200°C.

Термографические исследования проводили в интервале температур 40–1200°C со скоростью 10°C/мин в токе воздуха 100 мл/мин на синхронном термическом анализаторе NETZCH STA 449C Jupiter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическое строение. Данные РФА для образцов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) свидетельствуют об их однофазности и принадлежности к структурному типу витлокита (пр.гр. $R3c$) при $0 \leq x \leq 2.5$ в случае $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ и $0 \leq x \leq 1.5$ для всех M в $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$. В указанных диапазонах изменения x параметр a и объем гексагональной элементарной ячейки закономерно возрастают при увеличении содержания свинца в твердом растворе, однако зависимость $c(x)$ не является монотонной (рис. 1).

При замещении одного иона Ca^{2+} ($r_{\text{VI}} = 1.00 \text{ \AA}$ по Шеннону) на более мелкие ионы Mg^{2+} ($r_{\text{VI}} = 0.72 \text{ \AA}$), Zn^{2+} ($r_{\text{VI}} = 0.74 \text{ \AA}$) или Cd^{2+} ($r_{\text{VI}} = 0.95 \text{ \AA}$) размер элементарной ячейки закономерно уменьшается. Наиболее сильно сокращается ячейка при замене кальция на магний, самый маленький ион в этом ряду. Замещение кальция на кадмий, радиус которого слабо отличается от радиуса кальция, приводит к пропорционально меньшему сокращению ячейки. Можно предположить, что относительно мелкие ионы магния, цинка и кадмия занимают в структуре единственную октаэдрическую позицию M5, которая слишком мала для иона кальция. Кристаллохимическая формула такой структуры для $Z = 1$ имеет вид: $\text{Ca}(1)_{18}\text{Ca}(2)_{18}\text{Ca}(3)_{18}\text{Ca}(4)_3\Box(4)_3\text{M}^{\text{II}}(5)_6\Box(6)_6(\text{PO}_4)_{42}$.

Поскольку позиция M4 в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ может заселяться не более чем наполовину, то при $x > 0.5$ входящим в структуру ионам свинца остается замещать кальций в позициях M1–M3. Этому соответствует формула $\text{Ca}(1-3)_{57-6x}\text{Pb}(1-3)_{6x-3}\text{Pb}(4)_3\Box(4)_3\text{M}^{\text{II}}(5)_6\Box(6)_6(\text{PO}_4)_{42}$.

Форма кислородного полиэдра вокруг M4 сильно вытянута вдоль оси третьего порядка (ось c в гексагональной установке). Поэтому заселение ее крупными ионами свинца сопровождается расширением кислородного полиэдра и увеличением параметра a во всем диапазоне существования твердого раствора. При $x > 0.5$ параметр c линейно увеличивается с ростом x подобно a . Уменьшение параметра c вблизи $x = 0.5$ (рис. 1) является необычным. Оно может быть отнесено за счет электрострикции в том случае, если локализация Pb^{2+} в указанной полости сопровождается образова-

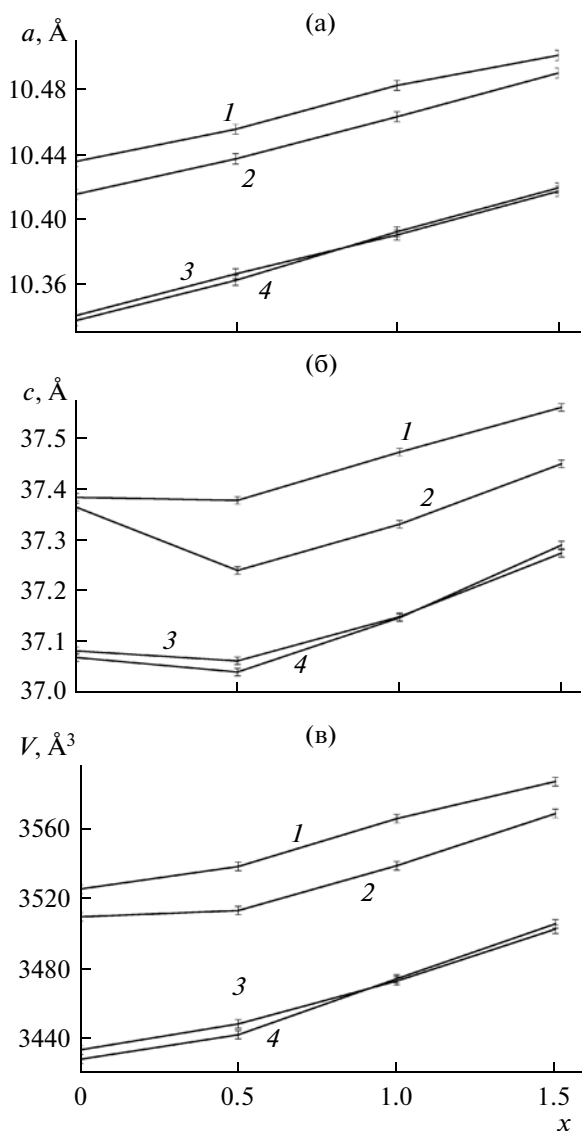


Рис. 1. Зависимости параметров a , c и объема элементарной ячейки от x в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$, где M – Mg (2), Zn (3), Cd (4).

нием сильного электрического диполя за счет неподеленной пары электронов.

Наличие свинца преимущественно в позиции M4 при $x = 1$ подтверждается структурными данными, полученными при изучении состава $\text{Ca}_{8.5}\text{PbCd}(\text{PO}_4)_7$ методом полнопрофильного анализа [9]. Анализ рентгеновской порошкограммы проводили с помощью программы RIETAN-2000 [10] в рамках пр. гр. $R3c$ (No. 161). В качестве исходных параметров для уточнения структуры использовали координаты атомов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из работы [11].

Из данных таблицы следует, что в анионной части $\text{Ca}_{8.5}\text{PbCd}(\text{PO}_4)_7$ все атомы находятся в по-

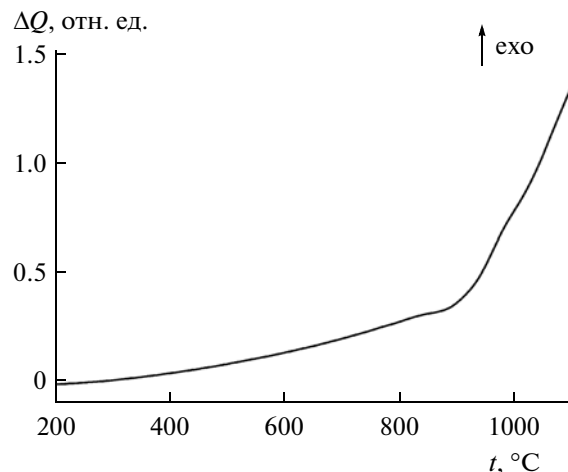


Рис. 2. Кривая теплосодержания для керамики $\text{Ca}_{8.5}\text{PbMg}(\text{PO}_4)_7$.

зициях, занимаемых ими в витлокитоподобной структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В катионной части наблюдается значительное замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ в октаэдрической позиции M5. Почти полное замещение кальция на свинец произошло в M4, кроме того, небольшое количество свинца имеется в позиции M3, наиболее крупной из позиций M1–M3. Подтвердилось полное отсутствие свинца в позиции M5, что и следовало ожидать из-за слишком большого для кислородного октаэдра M5O₅ размера Pb^{2+} .

Фазовые переходы. Обратимые переходы в centrosymmetric состояние обнаружены методами ДСК, ГВГ и с помощью диэлектрических измерений во всех соединениях $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{9.5}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (M – Mg, Zn, Cd) и твердых растворах на их основе. Если в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ переход имеет место при 920°C, что совпадает с данными [6], то замещение $\text{Ca} \rightarrow \text{M}$ в $\text{Ca}_{9.5-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_7$ понижает температуру этого перехода до 890, 850 и 880°C для M = Mg, Zn, Cd соответственно. При указанных температурах на кривых ДСК в режиме нагрева получен эндотермический эффект, отвечающий превращению первого рода. Аналогичные эффекты обнаружены и в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$, однако здесь этот эффект сильно размыт (рис. 2), а величина энтальпии фазового перехода мала. Так, для состава $\text{Ca}_{8.5}\text{PbMg}(\text{PO}_4)_7$ она составляет $\Delta H = 3.82$ Дж/г.

Отчетливо обратимые фазовые переходы из полярной в centrosymmetric фазу детектируются методом ГВГ (рис. 3) [12]. Постепенное ослабление сигнала ГВГ при приближении к точке перехода (t_c) свидетельствует о переходе II рода или переходе I рода, близкого ко второму.

Координаты атомов и тепловые параметры для $\text{Ca}_{8.5}\text{PbCd}(\text{PO}_4)_7$ ($a = 10.469(7) \text{ \AA}$, $c = 37.362(1) \text{ \AA}$, $Z = 6$)

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{изо}}$	g^*
M1	18b	0.7288(3)	0.8583(4)	0.4321(1)	4.51(6)	1
M2	18b	0.6197(3)	0.8216(5)	0.2330(1)	4.15(7)	1
M3	18b	0.1255(3)	0.2726(2)	0.3266(1)	5.29(5)	0.85*/0.15**
M4	6a	0.0	0.0	0.1789(1)	6.34(7)	0.07*/0.43**
M5	6a	0.0	0.0	0.0	4.28(5)	0.33*/0.67***
P1	6a	0.0	0.0	0.2671(2)	5.5(1)	1
P2	18b	0.6874(4)	0.8614(6)	0.1345(2)	6.0(1)	1
P3	18b	0.6545(5)	0.8443(5)	0.0325(1)	4.1(1)	1
O11	6a	0.0	0.0	0.3090(3)	2.8(3)	1
O12	18b	0.998(1)	0.8582(7)	0.2541(4)	6.2(2)	1
O21	18b	0.7253(7)	0.9058(8)	0.1738(2)	3.4(2)	1
O22	18b	0.763(1)	0.772(1)	0.1233(2)	4.0(2)	1
O23	18b	0.728(1)	0.012(1)	0.1127(3)	6.6(3)	1
O24	18b	0.5222(8)	0.770(2)	0.1287(2)	4.3(2)	1
O31	18b	0.6016(9)	0.9455(9)	0.0474(3)	2.8(2)	1
O32	18b	0.567(1)	0.695(1)	0.0528(3)	5.6(2)	1
O33	18b	0.8245(8)	0.921(1)	0.0435(2)	4.4(2)	1
O34	18b	0.6318(6)	0.826(1)	0.9929(2)	4.9(2)	1

Примечание. g — заселенность позиции.

* Для катионов кальция.

** Для катионов свинца.

*** Для катионов кадмия.

Величина сигнала ГВГ относительно кварцевого эталона $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ составляет 3–6 для образцов, не содержащих свинец, и возрастает более чем на порядок по мере замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Pb}$ (рис. 4). Данные рис. 4 демонстрируют немоно-

тонный характер поведения сигнала ГВГ, что может быть связано с особенностями размещения высокополяризуемых ионов свинца по различным кристаллографическим позициям.

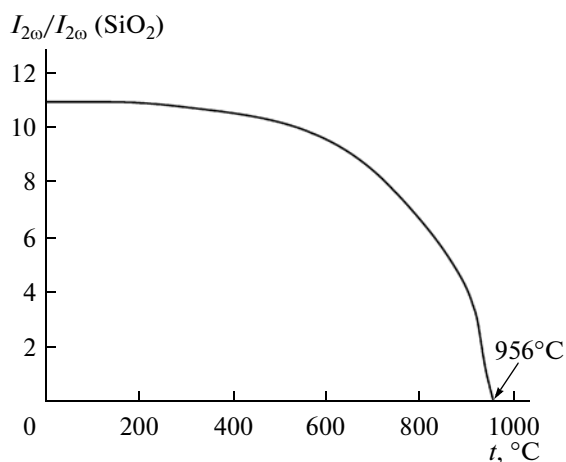


Рис. 3. Температурная зависимость сигнала второй гармоники для порошка $\text{Ca}_9\text{MgPb}_{0.5}(\text{PO}_4)_7$ дисперсностью 2–5 мкм.

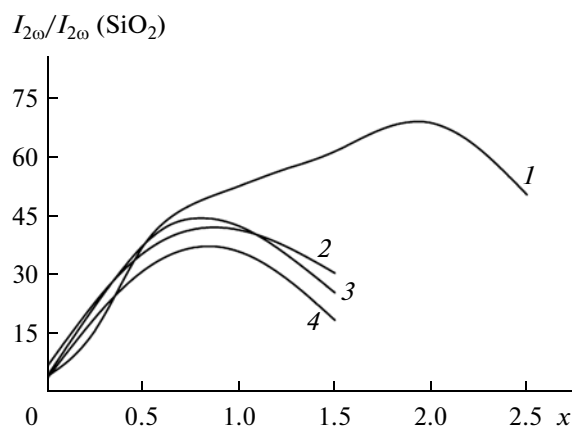


Рис. 4. Интенсивность сигнала второй гармоники, измеренной по схеме “на отражение”, керамики $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$, где М – Mg (2), Zn (3), Cd (4).

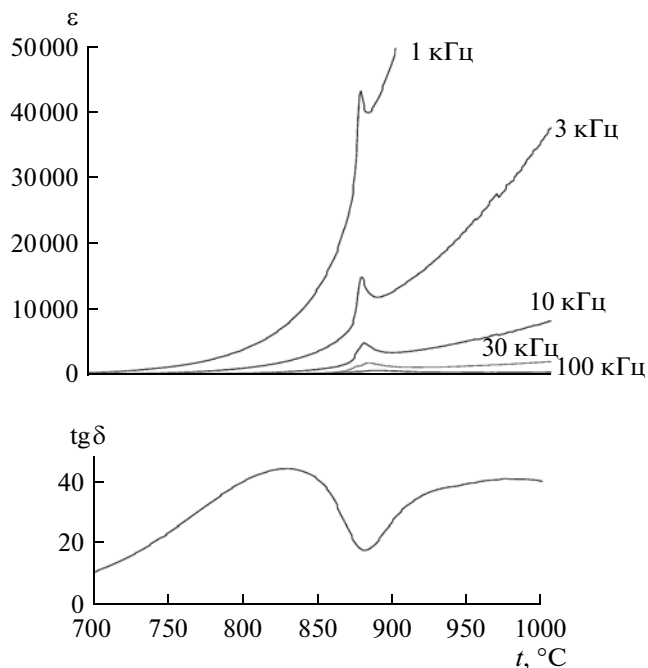


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на различной частоте и тангенса угла диэлектрических потерь (30 кГц) для керамики $\text{Ca}_{9.5}\text{Cd}(\text{PO}_4)_7$.

Диэлектрическая проницаемость. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости фазовые переходы в $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{9.5}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ (М – Mg, Zn, Cd) проявляются в виде максимумов $\varepsilon(t)$, положение которых не зависит от частоты измерения. При этом фазовому переходу предшествует характерный максимум тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Показанные на рис. 5 на примере $\text{Ca}_{9.5}\text{Cd}(\text{PO}_4)_7$ перечисленные аномалии диэлектрических характеристик указывают на сегнетоэлектрическую природу фазовых превращений. Значительный рост диэлектрической проницаемости выше t_c отвечает резкому возрастанию ионной проводимости по калцию в витлокитоподобных фосфатах и ванадатах [5, 13, 14] при высокой температуре.

В твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ максимумы диэлектрической проницаемости вблизи t_c становятся шире и в определенной мере теряют характерную для классических сегнетоэлектриков форму. Тем не менее, как видно из рис. 6 для $\text{Ca}_8\text{Pb}_{2.5}(\text{PO}_4)_7$, положение максимума $\varepsilon(t)$ не зависит от частоты измерительного поля и отвечает температуре перехода, определенной методами ДТА и ГВГ (рис. 7).

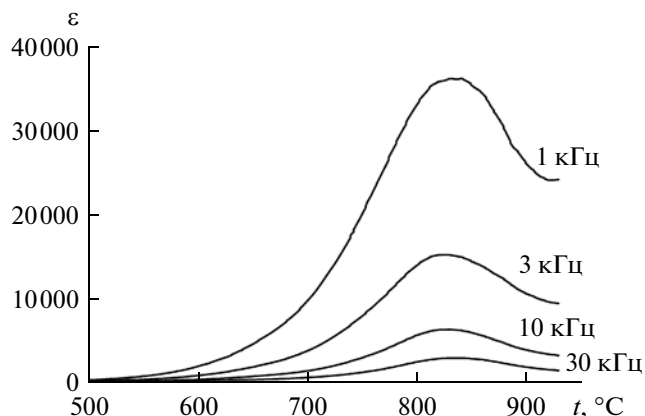


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для керамики $\text{Ca}_8\text{Pb}_{2.5}(\text{PO}_4)_7$ при различной частоте измерительного поля.

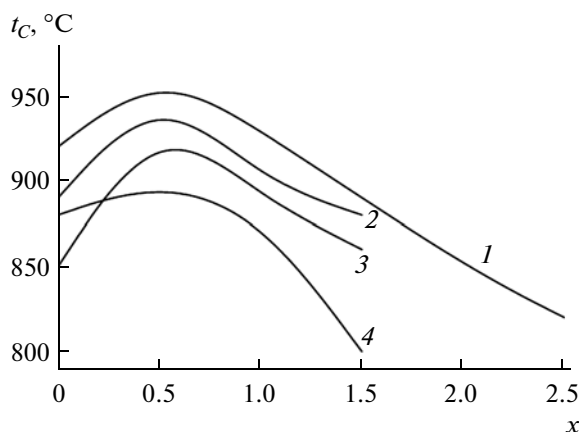


Рис. 7. Зависимости температуры фазового перехода в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$, где М – Mg (2), Zn (3), Cd (4), от состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о температурной зависимости сигнала ГВГ и результаты calorimetricких и диэлектрических измерений свидетельствуют о наличии в исследованных фосфатах высокотемпературных фазовых переходов сегнетоэлектрического типа, подобных переходу в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ при 1110°C [15].

По мере замещения калция на свинец наблюдается общая тенденция понижения температуры Кюри, как это происходит и в других витлокитоподобных фосфатах и ванадатах при замещении ионов калция на более крупные катионы стронция [16]. Возрастанию t_c вблизи $x = 0.5$ отвечает преимущественное вхождение ионов свинца в позицию М4. В этой, самой объемной, позиции, по-видимому, реализуется наиболее высокая по-

ляризуемость ионов свинца, связанная со стереохимической активностью неподеленной пары электронов.

Как известно, именно стереохимическая активность неподеленной пары Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} , I^{5+} обеспечивает рекордные значения оптической нелинейности таких материалов, как $PbTiO_3$, $Pb_2V_5O_9Br$, BiB_3O_6 , KIO_3 [17]. Кристаллохимическим условием для этого служит достаточный объем анионного полиэдра, обеспечивающий формирование резко асимметричного пространственного распределения заряда внешней электронной оболочки Pb^{2+} и ее нелинейную поляризацию электрическим полем световой волны. Согласно полученным данным, этому условию в структуре витлокита удовлетворяет только позиция М4, в то время как в остальных позициях ионы свинца имеют низкую поляризуемость, не превышающую поляризуемости ионов кальция. Последнее объясняет относительное ослабление эффекта ГВГ и снижение t_C в твердых растворах $Ca_{9.5-x}Pb_xM(PO_4)_7$ при больших x . Со структурной точки зрения в этой связи показательно сравнение $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ [11] и $Ca_{8.5}PbCd(PO_4)_7$. При близких параметрах c и почти одинаковых размерах полости М4 (7.84 Å у первого соединения и 7.86 Å — у второго) эти соединения заметно различаются по координате z катиона в М4. Если Ca^{2+} в $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ находится на оси третьего порядка на расстоянии 2.67 Å до ограничивающих полость атомов кислорода О12, то Pb^{2+} в $Ca_{8.5}PbCd(PO_4)_7$ — на расстоянии 2.79 Å, т.е. удален от них дополнительно на 0.12 Å. Освободившегося пространства достаточно для размещения в нем неподеленной пары электронов иона свинца.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 11-03-01164а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nord A.G. Incorporation of Divalent Metals in Whitlockite-Related $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1983. V. 11. P. 489–497.
2. Голубев В.Н., Витинг Б.Н., Догадин О.Б. и др. О двойных фосфатах $Ca_9M(PO_4)_7$ ($M = Al, Fe, Cr, Ga, Sc, Sb, In$) // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 12. С. 3037–3041.
3. Lazoryak B.I., Strunenkov T.V., Golubev V.N. et al. Triple Phosphates of Calcium, Sodium and Trivalent Elements with Whitlockite-Like Structure // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. P. 207–216.
4. Huang Y., Zhao W., Cao Y. et al. Photoluminescence of Eu^{3+} -Doped Triple Phosphate $Ca_8MgR(PO_4)_7$ ($R = La, Gd, Y$) // Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2161–2164.
5. Тетерский А.В., Морозов В.А., Стефанович С.Ю., Лазорак Б.И. Диэлектрические и нелинейно-оптические свойства фосфатов $Ca_9R(PO_4)_7$ ($R = P3Э$) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1072–1076.
6. Powder Diffraction File. Cards: 77-692, 48-1196, 9-169. International Center for Diffraction Data. 1601 Park Lane. Swarthmore. PA 19081.
7. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813.
8. Стефанович С.Ю. Исследования в материаловедении сегнетоэлектриков с помощью второй гармоники “на отражение” // Тр. 2 Междунар. конф. “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров: ВНИСИМС, 1995. С. 48–65.
9. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 151.
10. Izumi F. Rietveld Analysis Programs RIETAN and PREMOS and Special application // The Rietveld Method / Ed. Young R.A. Ch. 13. N.Y.: Oxford Univ., 1993.
11. Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E. The Crystal Structure of Pure $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. P. 232–248.
12. Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Yu. et al. High-Temperature Phase Transition in the Whitlockite-Like Phosphate $Ca_9In(PO_4)_7$ // J. Solid State Chem. 2002. V. 165. № 3. P. 278–288.
13. Belik A.A., Izumi F., Stefanovich S.Yu. et al. Polar and Centrosymmetric Phase in Solid Solution $Ca_{3-x}Sr_x(PO_4)_2$ ($0 \leq x \leq 16/7$) // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 7. P. 3197–3205.
14. Леонидов И.А., Белик А.А., Леонидова О.Н., Лазорак Б.И. Структурные аспекты переноса ионов кальция в $Ca_3(VO_4)_2$ и твердых растворах $Ca_{3-x}Nd_{2x/3}(VO_4)_2$ // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 3. С. 357–364.
15. Glass A.M., Abrahams S.C., Ballman A.A. Calcium Orthovanadate, $Ca_3(VO_4)_2$ — a New High-Temperature Ferroelectric // Ferroelectrics. 1978. V. 17. P. 579–582.
16. Малахо А.П., Кобылецкий К.К., Барышникова О.В. и др. Твердые растворы в системе $Ca_9Bi(VO_4)_7-Sr_9Bi(VO_4)_7$: строение, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1851–1864.
17. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V. New Non-Linear Optical Potassium Iodate $K[IO_3]$ and Borates $K_3[B_6O_{10}]Br$, $KTa[B_4O_6(OH)_4](OH)_2 \cdot 1.33H_2O$. Synthesis, structures and relation to the properties // Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 79–85.