

АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ K_2GeF_6

Заводяний В. В.

1. Вступ

Гексафторогерманід калію K_2GeF_6 утворюється в результаті нагрівання двоокису германію з фтористоводневою кислотою та фторидом калію, що приводить до осаду безкольорових слабо розчинних кристалів [1]. Дана сіль не розкладається до температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ та плавиться при $730\text{ }^\circ\text{C}$.

Дана сполука отримується з використанням методу хімічного осаду, створюючи оптимальні умови підготовки для червоних люмінофорів $K_2GeF_6:Mn^{4+}$. Отримана тригональна фаза з просторовою групою симетрії $P-3m1$ сполуки $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ показує ефективну червону емісію, колір високої чистоти, досить стабільну концентрацією Mn^{4+} та низьке термічне закалювання.

Також спостерігаються поліморфні перетворення при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в гексагональну сингонію з просторовою групою симетрії $P63mc$ та при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в кубічну сингонію з просторовою групою симетрії $Fm3m$. Дана сполука гексагональної сингонії має пік нульової червоної лінії з довжиною хвилі $\lambda=621\text{ нм}$. І в той же час в кубічній фазі немає емісії в червоній області спектру. Кристали $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ тригональної і гексагональної сингоній можуть бути перспективними матеріалами для комерційних червоних люмінофорів [2]. Тому дослідження кристалічної структури даної сполуки є актуальним.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є кристалічна структура сполуки K_2GeF_6 . Тригональна модифікація K_2GeF_6 синтезувалася шляхом додавання аквольного розчину MF до розчину гідрофлуоресцентної кислоти GeO_2 у молярному співвідношенні 1:1. Розчин випарювали на водяній бані, поки не утворився осад. Гексагональна модифікація K_2GeF_6 , була отримана шляхом нагрівання тригональної модифікації протягом 18 годин при температурі від $350\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Одним з найбільш проблемних місць є наявність великого числа дифракційних спектрів, відзнятих для даної сполуки, отриманих методом Брег-Бертрано на мідному фільтрованому випромінюванні. Так, в базі даних PDF-2 за 2004 р. [4] міститься сім дифракційних спектрів різної якості, отриманих для сполуки K_2GeF_6 , синтезованої різними методами.

3. Мета та задачі дослідження.

Мета роботи – запропонувати структурну модель для дифракційного спектру сполуки K_2GeF_6 під номером 00-037-11543 в базі даних PDF-2 за 2004 р.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Провести індексування дифракційного спектру досліджуваної сполуки та визначити періоди решітки, сингонію та просторову групу симетрії.

2. Провести уточнення мікроструктурних параметрів для обраної моделі методом Рітвельда.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Із аналізу літератури відомо про дві існуючі структурні моделі поліморфних модифікацій сполуки. А саме з [5] слідує, що сполука K_2GeF_6 має структуру типу $\beta\text{-Rb}_2\text{GeF}_6$ ПГС (просторова група симетрії) $R\bar{3}m$ (№ 186) з періодами решітки $a=5.7100 \text{ \AA}$, $b=5.7100 \text{ \AA}$, $c=9.2700 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Величини мікроструктурних параметрів приведені в табл. 1. Кристалічна структура зображена на рис. 1.

Таблиця 1

Мікроструктурні параметри сполуки K_2GeF_6 згідно з [5]

Атом	Правильна система точок	Коефіцієнт заповнення позицій	x	Y	z
Ge	2(b)	1	0.3333	0.6667	0.2500
K1	2(b)	1	0.3333	0.6667	0.8900
K2	2(a)	1	0.0000	0.0000	0.6100
F1	6(c)	1	0.1800	0.8200	0.3500
F2	6(c)	1	0.4900	0.5100	0.1500

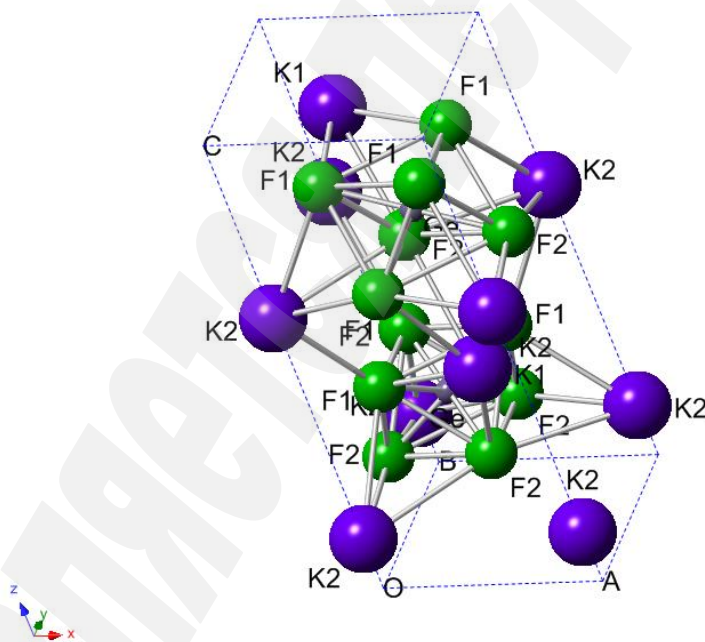


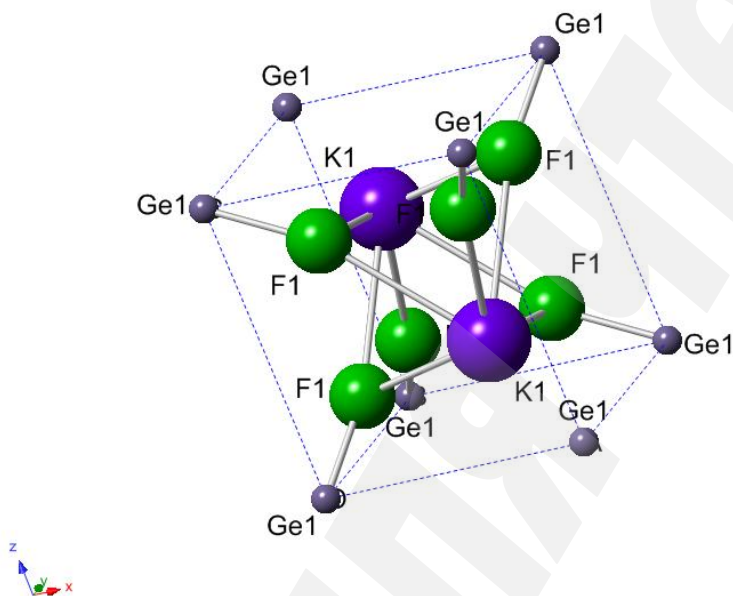
Рис. 1. Кристалічна структура K_2GeF_6 (тип $\beta\text{-Rb}_2\text{GeF}_6$ ПГС $R\bar{3}m$ (№ 186))

Згідно з [5] слідує, що сполука K_2GeF_6 має тригональну структуру ПГС $R\bar{3}m$ (№ 164) з періодами решітки $a=5.6200 \text{ \AA}$, $b=5.6200 \text{ \AA}$, $c = 4.6500 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Величини мікроструктурних параметрів приведені в табл. 2. Кристалічна структура зображена на рис. 2.

Таблиця 2

Мікροструктурні параметри сполуки K_2GeF_6 згідно з [5]

Атом	Правильна система точок	Коефіцієнт заповнення позицій	x	y	z
K	2(d)	1	0.3333	0.6667	0.300
Ge	1(a)	1	0.0000	0.0000	0.0000
F	6(i)	1	0.8520	0.1480	0.2200

Рис. 2. Кристалічна структура K_2GeF_6 (тригональна структура ПГС P-3m1 (№ 164))

В базі даних PDF-2 за 2004 рік [4] існує сім дифракційних спектрів зазначеної сполуки, отримані за допомогою рентгенівської порошкової дифракції (метод Брег-Бертрано) різної якості. Відомості про їх кристалічну структуру приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Відомості про кристалічну структуру K_2GeF_6

№ з/п	Сполука	Сингонія, ПГС	Періоди решітки, Å	№ картки в базі pdf-2	Якість дифракційного спектру
1	2	3	4	5	6
1	K_2GeF_6	Тригональна P-3m1	$a=5.632$ $b=5.632$ $c=4.668$	00-007-0241	Найвища якість дифракційного спектру [6]
2	K_2GeF_6	Гексагональна	$a=5.71$ $b=5.71$ $c=9.27$	00-031-1021	Низька точність спектру [7]
3	K_2GeF_6	Кубічна Fm-3m	$a=8.357$ $b=8.357$ $c=8.357$	00-037-1154	Чиста фаза [8]

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6
4	K_2GeF_6	Кубічна Fm-3m	$a=8.1673$ $b=8.673$ $c=8.673$	00-037-1155	Проіндексована [8]
5	K_2GeF_6	Гексагональна P63mc	$a=5.908$ $b=5.908$ $c=9.659$	00-038-0854	Проіндексована [8]
6	K_2GeF_6	Тригональна P-3m1	$a=5.62$ $b=5.62$ $c=4.65$	01-073-1531	Обчислений спектр за структурною моделлю [5]
7	K_2GeF_6	Гексагональна P63mc	$a=5.71$ $b=5.71$ $c=9.27$	01-075-0951	Обчислений спектр за структурною моделлю [4]

В роботі [7] приведений дифракційний спектр сполуки K_2GeF_6 високої якості і відповідає тригональній сингонії кристалу, модель структури якого була запропонована в роботі [6].

В роботі [8] запропоновано дифракційний спектр досліджуваної сполуки K_2GeF_6 , який проіндексований в гексагональній сингонії, однак низька якість спектру викликає сумніви щодо відповідності даного спектру кристалічній структурі сполуки. Слід зазначити що запропонований спектр не співпадає з моделлю, запропонованою в роботі [5].

Згідно з [9] дифракційний спектр 00-037-1155 в базі даних PDF-2 сполуки K_2GeF_6 отриманий при 500 °C, під номером 00-038-0854 – при 440 °C, а 00-037-1154 – при 25 °C.

Останній спектр заслуговує особливої уваги. Згідно з [9] даний дифракційний спектр індексується в кубічній сингонії і належить до просторової групи Fm3m. В [2] зазначено, що перехід до кубічної модифікації сполуки K_2GeF_6 відбувається при температурі 500 °C.

В роботі [3] зафіксовано інфрачервоний спектр поглинання кристалів K_2GeF_6 тригональної і гексагональної сингоній. Гексагональна модифікація характеризується низькою величиною інтегральної інтенсивності, що відповідає коливанням октаедричним іонам $[GeF_6]^{2-}$ (близько 20 %). Це пов'язано із збільшенням взаємодії і водночас зменшенням міжатомних відстаней метал-фтор. Про існування ще однієї структурної модифікації не зазначено.

Досліджувана сполука тригональної сингонії з просторовою групою симетрії P-3m1 спостерігається також авторами роботи [10]. Октаедри стискаються вздовж тригональної осі. Це приводить до виникнення місцевої симетрії, і впливає на спектри розсіювання даної сполуки, які викликані лазером Physics 165, і аналізувались за допомогою монохроматора та фотоприймача.

В роботах [11, 12] досліджуються оптичні властивості Mn^{4+} в деяких кристалах, зокрема і в K_2GeF_6 , які тісно пов'язані з типом кристалічної ґратки досліджуваних матеріалів.

Зокрема, в [13] для отримання $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ застосовано метод простого синтезу червоних фосфорів шляхом мокрого хімічного травлення Ge у змішаному розчині HF/KMnO₄. В результаті отримана тригональна сингонія сполуки

з просторовою групою симетрії $R\text{-}3m1$. Помічено, що розчеплення ліній випромінювання відбувається за рахунок тригонального спотворення кристалічної структури сполуки.

Таким чином, аналіз результатів літератури вказує на те, що досліджувана сполука може бути використана як червоні люмінофори, кристалічна структура якої впливає на її фотолюмінісцентні властивості. Окрім того, помічено два поліморфних перетворення із тригональної в гексагональну, а потім кубічну сингонії сполуки при її нагріванні.

5. Методи дослідження

Дифракційний спектр для дослідження генерували за допомогою програми *HipScorePlus 3.0* та приєднаної до неї бази даних PDF-2 за 2004 р. у форматі UDF.

Аналіз запропонованої структурної моделі даного спектру проводили також за допомогою програми *HipScorePlus 3.0* методом Рітвельда.

6. Результати досліджень

Дифракційний спектр сполуки індексується в орторомбічній сингонії з періодами решітки $a=5.929 \text{ \AA}$; $b=8.294 \text{ \AA}$; $c= 5.914 \text{ \AA}$. Можлива просторова група симетрії *Imma* (74).

Аналіз запропонованої структурної моделі даного спектру проводили також за допомогою програми *HipScorePlus 3.0* методом Рітвельда.

Правильна система точок та уточнені їх координати для даного спектру представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Мікроструктурні параметри K_2GeF_6

Атом	Правильна система точок	x	y	z	Коефіцієнт заповнення позицій	U_{iso}^a
K1	16j	0.316837	0.636701	0.134786	0.500000	7.565899
Ge	16j	0.172086	0.353968	0.291034	0.250000	0.000000
F1	16j	-0.087285	0.119218	0.783618	0.500000	0.000000
F2	16j	0.406830	-0.603655	0.376365	0.500000	0.000000
F3	8f	0.581125	0.000000	0.000000	1.000000	6.566590

Величини міжплощинних відстаней та інтенсивності, що спостерігаються та обчислені за даною моделлю, приведені в табл. 5.

Таблиця 5

Величини міжплощинних відстаней та інтенсивності, що спостерігаються та обчислені

$d_{cal}(A^\circ)$	$d_{obs}(A^\circ)$	I_{cal}	I_{obs}	H	K	L
1	2	3	4	5	6	7
4.85001	4.85394	100.00	100.00	1	0	1
4.19431	4.18895	0.21	50.29	0	1	1
4.18880	–	52.30	–	2	0	0
2.96527	2.96398	77.69	89.86	0	0	2

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6	7
2.95896	–	7.07	–	2	1	1
2.95657	–	6.18	–	0	2	0
2.52527	2.52099	9.96	59.83	1	1	2
2.52152	–	49.11	–	3	0	1
2.52123	–	9.76	–	1	2	1
2.41706	2.41399	24.69	49.98	2	0	2
2.41234	–	26.29	–	2	2	0
2.09115	2.08900	19.21	69.89	0	2	2
2.08841	–	52.74	–	4	0	0
1.92103	1.92100	3.53	5.13	1	0	3
1.91819	–	1.51	–	3	1	2
1.91641	–	2.35	–	3	2	1
1.87198	1.87399	4.52	5.14	0	1	3
1.86929	–	0.03	–	2	2	2
1.86782	–	3.48	–	4	1	1
1.86759	–	0.13	–	0	3	1
1.70776	1.70701	26.69	50.23	2	1	3
1.70580	–	6.40	–	4	0	2
1.70442	–	0.65	–	2	3	1
1.70414	–	0.55	–	4	2	0
1.60950	1.61001	24.51	50.22	3	0	3
1.60943	–	8.64	–	1	2	3
1.60768	–	3.57	–	1	3	2
1.60685	–	11.66	–	5	0	1
1.47949	1.47501	0.18	50.27	0	0	4
1.47635	–	1.05	–	4	2	2
1.47516	–	37.67	–	0	4	0
1.41417	1.41200	7.19	20.25	1	1	4
1.41256	–	1.71	–	3	2	3
1.41148	–	0.60	–	5	1	2
1.41138	–	0.25	–	3	3	2
1.41077	–	0.75	–	5	2	1
1.41062	–	2.59	–	1	4	1
1.39426	1.39000	0.02	5.11	2	0	4
1.39274	–	0.07	–	4	1	3
1.39265	–	0.58	–	0	3	3
1.39093	–	0.49	–	4	3	1
1.39082	–	0.52	–	6	0	0
1.39063	–	3.84	–	2	4	0
1.32219	1.32000	0.00	40.31	0	2	4
1.32085	–	5.33	–	2	3	3
1.31987	–	24.22	–	0	4	2
1.31947	–	12.82	–	6	1	1
1.27497	1.27400	8.30	30.31	3	1	4
1.27382	–	18.75	–	5	0	3
1.27236	–	3.19	–	3	4	1

Фактор розбіжності $R=8.65453\%$. Уточнені періоди решітки запропонованої структурної моделі $a=8.332702\text{ \AA}$; $b=5.891212\text{ \AA}$; $c=5.908473\text{ \AA}$.

У табл. 6 приведені міжатомні відстані сполуки K_2GeF_6 під номером 00-037-1154 в базі даних PDF-2 за 2004 р.

Таблиця 6

Міжатомні відстані досліджуваної сполуки

Atom1	Atom2	Distance, \AA	Atom1	Atom2	Distance, \AA
1	2	3	4	5	6
K1	F1	1.193	F2	Ge	1.214
–	K1	1.335	–	F1	1.424
–	F3	1.416	–	F2	1.553
–	Ge	1.725	–	F2	1.724
–	K1	1.759	–	Ge	1.893
–	F1	1.865	–	F2	1.904
–	F1	1.975	–	F1	2.012
–	Ge	2.034	–	Ge	2.035
–	F2	2.146	–	F1	2.070
–	K1	2.208	–	K1	2.146
–	Ge	2.254	–	F3	2.308
–	K1	2.265	–	F2	2.320
–	F2	2.342	–	K1	2.342
–	Ge	2.402	–	K1	2.417
–	F2	2.417	–	Ge	2.434
–	F1	2.421	–	F2	2.457
–	F3	2.437	–	Ge	2.501
–	F1	2.441	–	F1	2.511
–	F3	2.476	–	F1	2.589
–	Ge	2.791	–	F3	2.725
–	F1	2.814	–	Ge	2.835
–	F2	2.854	–	K1	2.854
–	Ge	2.925	–	F3	2.876
–	F2	2.990	–	F1	2.906
–	F1	3.004	–	Ge	2.932
–	F3	3.027	–	K1	2.990
–	Ge	3.034	–	F1	2.994
–	K1	3.052	–	F2	3.010
–	F2	3.057	–	K1	3.057
–	Ge	3.070	–	F1	3.087
–	F2	3.118	–	F1	3.116
–	F3	3.173	–	K1	3.118
–	F2	3.189	–	Ge	3.139
–	F1	3.200	–	K1	3.189
–	Ge	3.265	–	F3	3.226
–	F2	3.323	–	F1	3.272
–	K1	3.332	–	F2	3.288
–	K1	3.349	–	F2	3.288
–	K1	3.349	–	K1	3.323
–	F2	3.353	–	K1	3.353
–	Ge	3.363	–	F1	3.433

Продовження таблиці 6

1	2	3	4	5	6
–	F1	3.403	–	K1	3.467
–	Ge	3.425	–	F2	3.469
–	F2	3.467	F3	F3	1.352
Ge	F2	1.214	–	K1	1.416
–	Ge	1.225	–	K1	1.416
–	Ge	1.386	–	Ge	1.685
–	F3	1.685	–	Ge	1.685
–	K1	1.725	–	F1	1.818
–	F1	1.771	–	F1	1.818
–	Ge	1.850	–	F1	2.296
–	F2	1.893	–	F1	2.296
–	K1	2.034	–	F2	2.308
–	F2	2.035	–	F2	2.308
–	K1	2.254	–	K1	2.437
–	K1	2.402	–	K1	2.437
–	F2	2.434	–	K1	2.476
–	F2	2.501	–	K1	2.476
–	F3	2.539	–	Ge	2.539
–	F1	2.542	–	Ge	2.539
–	F3	2.592	–	Ge	2.592
–	F1	2.703	–	Ge	2.592
–	K1	2.791	–	F2	2.725
–	F3	2.815	–	F2	2.725
–	F2	2.835	–	F1	2.801
–	Ge	2.868	–	F1	2.801
–	F1	2.909	–	Ge	2.815
–	K1	2.925	–	Ge	2.815
–	F2	2.932	–	F2	2.876
–	F1	2.999	–	F2	2.876
–	Ge	3.010	–	F3	2.946
–	K1	3.034	–	F3	2.946
–	K1	3.070	–	K1	3.027
–	F1	3.084	–	K1	3.027
–	Ge	3.119	–	F1	3.124
–	F2	3.139	–	F1	3.124
–	F3	3.213	–	F1	3.132
–	F1	3.213	–	F1	3.132
–	F1	3.219	–	K1	3.173
–	K1	3.265	–	K1	3.173
–	F1	3.299	–	Ge	3.213
–	K1	3.363	–	Ge	3.213
–	F1	3.376	–	F2	3.226
–	F3	3.396	–	F2	3.226
–	K1	3.425	–	F3	3.241
–	F1	3.434	–	F3	3.241
–	F1	3.500	–	Ge	3.396
F1	K1	1.193	–	Ge	3.396
–	F2	1.424	–	–	–

Закінчення таблиці 6

1	2	3	4	5	6
–	F1	1.455	–	–	–
–	F1	1.541	–	–	–
–	Ge	1.771	–	–	–
–	F3	1.818	–	–	–
–	K1	1.865	–	–	–
–	K1	1.975	–	–	–
–	F2	2.012	–	–	–
–	F2	2.070	–	–	–
–	F1	2.119	–	–	–
–	F3	2.296	–	–	–
–	K1	2.421	–	–	–
–	K1	2.441	–	–	–
–	F2	2.511	–	–	–
–	Ge	2.542	–	–	–
–	F2	2.589	–	–	–
–	Ge	2.703	–	–	–
–	F1	2.741	–	–	–
–	F3	2.801	–	–	–
–	K1	2.814	–	–	–
–	F2	2.906	–	–	–
–	Ge	2.909	–	–	–
–	F1	2.917	–	–	–
–	F2	2.994	–	–	–
–	Ge	2.999	–	–	–
–	K1	3.004	–	–	–
–	Ge	3.084	–	–	–
–	F2	3.087	–	–	–
–	F2	3.116	–	–	–
–	F3	3.124	–	–	–
–	F3	3.132	–	–	–
–	F1	3.144	–	–	–
–	K1	3.200	–	–	–
–	Ge	3.213	–	–	–
–	Ge	3.219	–	–	–
–	F1	3.260	–	–	–
–	F2	3.272	–	–	–
–	Ge	3.299	–	–	–
–	Ge	3.376	–	–	–
–	K1	3.403	–	–	–
–	F2	3.433	–	–	–
–	Ge	3.434	–	–	–
–	Ge	3.500	–	–	–

А на рис. 3 приведена результуюча дифрактограма, згенерована та обчислена за запропонованими мікроструктурними параметрами сполуки K_2GeF_6 .

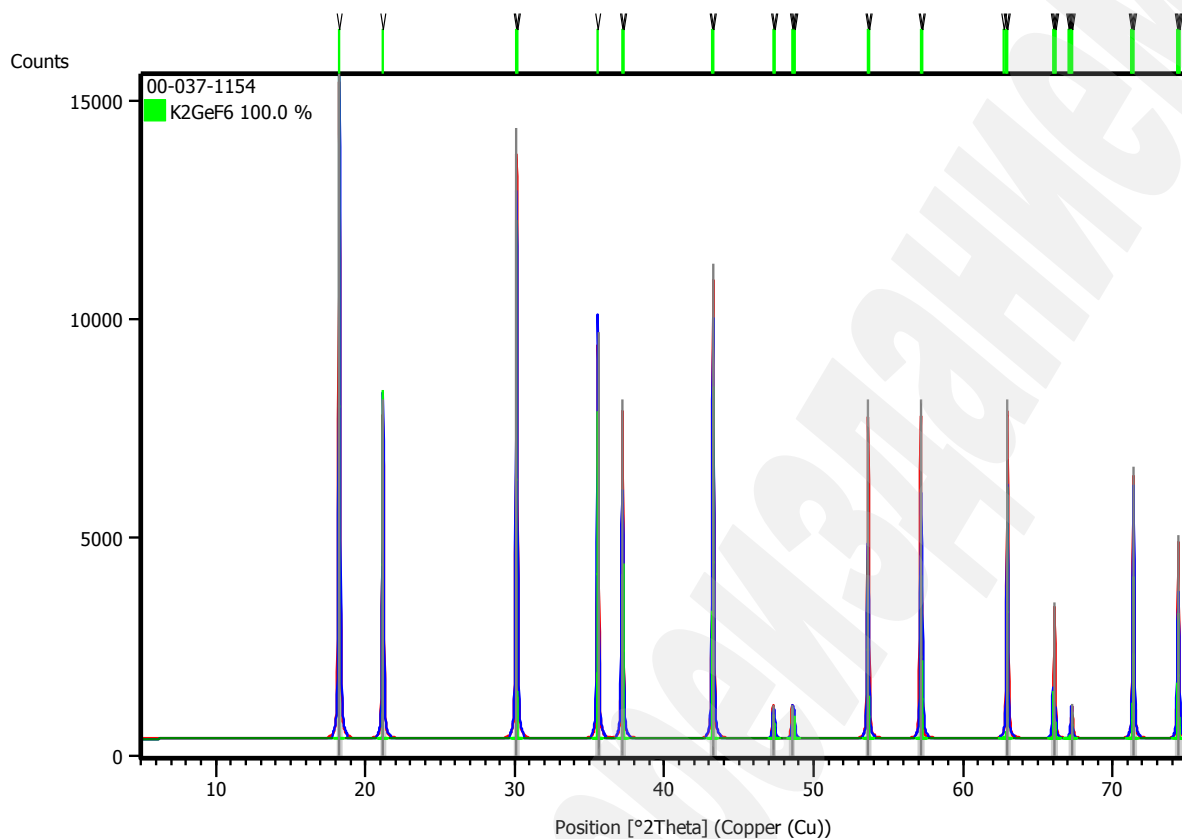


Рис. 3. Результуюча дифрактограма сполуки K_2GeF_6

На рис. 4 зображена кристалічна структура K_2GeF_6 орторомбічної сингонії просторової групи $Imma$, яка належить до власного типу структури.

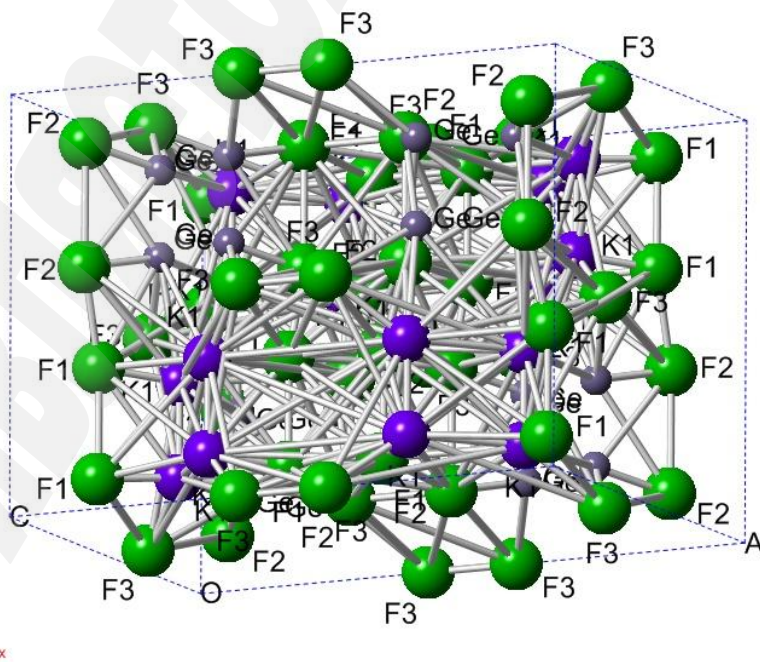


Рис. 4. Зображення кристалічної структури сполуки K_2GeF_6

Як видно із рис. 4 атоми фтору та калію утворюють неправильні шестикутники. Крім цього дані позиції атомів можуть бути не повністю заповненими, як і для атомів германію.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. В результаті проведеного дослідження запропоновану структурну модель для K_2GeF_6 дифракційного спектру під номером 00-037-1154 в базі даних PDF-2 за 2004 рік. Перевірка за базою даних COD 2014 не виявила подібної структури. Тому можна припустити, що дана структурна модель належить до нового структурного типу.

Weaknesses. В запропонованій структурній моделі правильні системи точок 16j мають вакансії для атомів германію, калію та фтору (табл. 4). Така ситуація може приводити до спотворення кристалічної ґратки досліджуваної сполуки.

Opportunities. В роботі [2] зазначено поліморфне перетворення при 400 °C з тригональної в гексагональну і при 500 °C з гексагональної в кубічну. Однак можна зазначити, що представлений досліджуваний дифракційний спектр не належить до кубічної сингонії, а має орторомбічну сингонію з вакансіями в правильній системі точок 16j. Дані вакансії можуть займати атоми Mn, домішки якого додають в дану сполуку для покращення емісії в світлодіодах [12].

Threats. Існуючі вакансії в запропонованій структурній моделі для правильної системи точок 16j можуть також свідчити про можливе зміщення стехіометричного складу досліджуваного спектру, отриманого для сполуки K_2GeF_6 . Тому кристалічна структура даної сполуки може потребувати більш детальнішого вивчення. Зокрема методом монокристалу або отриманням більшої кількості рефлексів з геометрією зйомки Брег-Бертрано.

8. Висновки

1. Проведений рентгенівський фазовий аналіз не виявив присутності в досліджуваній сполуці декількох фаз, представлених в табл. 1. Отже робимо висновок, що сполука однофазна.

За допомогою програми TREOR проведено індексування рентгенограми сполуки K_2GeF_6 під номером 00-037-1154 в базі даних PDF-2 за 2004 рік.

Дифракційний спектр сполуки індексується в орторомбічній сингонії з періодами решітки $a=5.929 \text{ \AA}$; $b=8.294 \text{ \AA}$; $c=5.914 \text{ \AA}$. Можлива просторова група симетрії $Imma$ (74).

2. За допомогою програми NiphScorePlus 3.0 методом Рітвельда досліджено дифракційний спектр сполуки під номером 00-037-1154. Запропоновано структурну модель: просторова група симетрії $Imma$ (74). Уточнені періоди решітки запропонованої структурної моделі $a=8.3327 \text{ \AA}$, $b=5.891212 \text{ \AA}$, $c=5.908473 \text{ \AA}$. Фактор розбіжності $R=8.65453 \%$. Мікроструктурні параметри приведені у табл. 4.

Кристалічна структура даної сполуки може належати до нового типу структури.

Література

1. Fluorine Chemistry. Vol. 2 / ed. by Simons J. H. Academic Press, 1954. 576 p.

2. Photoluminescent Evolution Induced by Structural Transformation Through Thermal Treating in the Red Narrow-Band Phosphor $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ / Wei L.-L. et. al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7, Issue 20. P. 10656–10659. doi: <http://doi.org/10.1021/acsami.5b02212>
3. Ignat'eva L. N., Sergienko V. I., Mirochnik A. G. The manifestation of polymorphism in the infrared absorption spectra of K_2GeF_6 and Rb_2GeF_6 // Journal of Structural Chemistry. 1980. Vol. 20, Issue 4. P. 573–577. doi: <http://doi.org/10.1007/bf00746337>
4. ICSD. URL: http://ec-ifas.waterunites-ca.org/aral_basin/institutions/mkur/175-icsd.html
5. Bode H., Brockmann R. Zur Kristallstruktur der Hexafluorogermanate // Zeitschrift Fuer Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1952. Vol. 269, Issue 4-6. P. 173–178. doi: <http://doi.org/10.1002/zaac.19522690403>
6. Hoard J. L., Vincent W. B. Structures of Complex Fluorides. Potassium Hexafluorogermanate and Ammonium Hexafluorogermanate // Journal of the American Chemical Society. 1939. Vol. 61, Issue 10. P. 2849–2852. doi: <http://doi.org/10.1021/ja01265a082>
7. Howard E. Swanson Circular of the Bureau of Standards // Standard X-ray Diffraction Powder Patterns No. 539. 1956. Vol. 6. P. 41. doi: <http://doi.org/10.6028/nbs.circ.539v2>
8. Soviet physics, crystallography / Tseitlin M. et. al. 1974. Vol. 18. 525 p.
9. Kolditz L., Wilde W., Hilmer W. Rontgenographische Phasenbestimmungen zur thermischen Dissoziation und das Hydrolyseverhalten von Alkalihexafluorogermanaten bei hohen Temperaturen // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1984. Vol. 512, Issue 5. P. 48–58. doi: <http://doi.org/10.1002/zaac.19845120507>
10. Polarized Raman spectra of the trigonal crystal K_2ReF_6 / Bettinelli M. et. al. // Inorganica Chimica Acta. 1987. Vol. 133, Issue 1. P. 7–9. doi: [http://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)84358-3](http://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)84358-3)
11. Study of multiplet structures of Mn^{4+} activated in fluoride crystals / Novita M. et. al. // Journal of Luminescence. 2016. Vol. 169. P. 594–600. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.067>
12. Novita M., Ogasawara K. Comparative Study of Multiplet Structures of Mn^{4+} in K_2SiF_6 , K_2GeF_6 , and K_2TiF_6 Based on First-Principles Configuration–Interaction Calculations // Japanese Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 51, Issue 2R. P. 022604. doi: <http://doi.org/10.7567/jjap.51.022604>
13. Adachi S., Takahashi T. Photoluminescent properties of $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ red phosphor synthesized from aqueous $HF/KMnO_4$ solution // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106, Issue 1. P. 013516. doi: <http://doi.org/10.1063/1.3160303>