

ВОЗМОЖНОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В КЛАСТЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ МОДЕЛИ ИЗИНГА ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

© 2022 г. С. П. Долин^а, Т. Ю. Михайлова^{а, *}, Н. Н. Бреславская^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tttat@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 17.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Для дигидрофосфата калия и его дейтероаналога предложены и проанализированы пробные варианты модельных кластеров для анализа влияния доменных границ на термодинамические свойства этих сегнетоэлектрических материалов. На основании результатов квантово-химических расчетов энергетики этих систем, представленных в виде пентамерных кластеров с 16 сильными Н-связями, сформулированы основные причины возможного влияния подобных неоднородностей. Несмотря на искусственный характер предложенных кластеров и упрощенный способ их квантово-химического моделирования с учетом только псевдоспиновых конфигураций, отвечающих правилу льда, можно предположить три основных фактора влияния доменной структуры на термодинамику. Важными оказываются нарушение (или сохранение) основных особенностей симметрии кристаллической решетки, сохранение геометрических параметров водородных связей и относительная концентрация этих связей в доменных границах по сравнению с доменами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, домены, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X22080086

ВВЕДЕНИЕ

При теоретическом изучении структурных фазовых переходов (СФП) в Н-связанных сегнетоэлектриках (СЭ) типа дигидрофосфата калия (KDP) и родственных им материалах несомненно важным, однако крайне непростым является вопрос о влиянии доменной структуры на макроскопические свойства образца. Установлено, что доменная структура KDP определяет его электростатические свойства — аномально высокая диэлектрическая проницаемость ниже точки Кюри и резкое падение диэлектрической проницаемости при понижении температуры связаны с особенностями строения и динамикой доменной структуры KDP [1–4].

Настоящая работа посвящена анализу возможного влияния развитой доменной структуры на параметры псевдоспинового гамильтониана и тем самым на наблюдаемые на опыте термодинамические свойства, в первую очередь на критическую температуру фазового перехода T_c [5–9].

Здесь возникает ряд вопросов, ответы на которые в имеющейся литературе не являются однозначными. Первый сводится к тому, насколько необходимым для описания термодинамики

СФП в общем случае является переход к многодоменному подходу, хотя, согласно литературе и нашему опыту, применение обычного однодоменного способа описания СФП приводит к разумной картине фактически для всех изученных материалов этого типа [6–12]. Важен также вопрос о возможности кластерного моделирования доменных границ, который в нашем теоретическом подходе с независимым нахождением из квантово-химических (КХ) расчетов необходимых оценок параметров псевдоспинового гамильтониана является определяющим [11–13]. Фактически ставится задача понять, в какой степени в рамках модели молекулярных кластеров (МК) учет или неучет доменной структуры образца может повлиять на результаты моделирования, в первую очередь на оценки критической температуры T_c .

В настоящей работе предпринята попытка поиска на молекулярном уровне разумных МК для описания доменных стенок и их границ с учетом развитого [13] упрощенного подхода, где для каждого модельного кластера помимо упорядоченной сегнетоэлектрической конфигурации, обычно отвечающей не меньшему по энергии состоянию, рассматриваются только слейтеровские

конфигурации, которые отвечают правилу льда (СКПЛ) [14–16]. Этот подход включает в себя рассмотрение и классификацию как обычных СКПЛ для упорядоченных структур (как в однодоменном случае), так и возможно “новых” СКПЛ для описания нежестких структур, которые могут возникать при рассмотрении различных нестандартных кластеров.

Здесь на примере KDP и его дейтероаналога, которые среди различных Н-связанных СЭ обладают наиболее выраженной доменной структурой, обсуждаются первые результаты КХ-моделирования влияния учета доменной границы на термодинамику СФП.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Переходя к возможности рассмотрения этого непростого вопроса в рамках нашего подхода, обратимся к литературе, посвященной Н-связанным СЭ и родственным материалам [5–7, 17–19], включая цитируемые там работы, где главным образом представлены экспериментальные результаты по структуре доменов. Несомненно, что важную роль (с учетом различных точек зрения, включая применение КХ-подхода) играет анализ результатов структурных нейтронографических работ, которые для обеих фаз в каждой рассматриваемой системе были получены при различных температурах и давлениях [20–22]. Очевидно, что с указанной точки зрения необходимым является анализ пространственного строения доменной структуры в каждой системе. По данным разных авторов, она характеризуется наличием регулярных параллельных пластин, вытянутых вдоль всего объема кристалла, доменные стенки которых совпадают с тетрагональными плоскостями (100) и (010) [3, 4, 23]. Сегнетоэлектрическое упорядочение внутри соседних доменов имеет разнонаправленную поляризацию. Ширина доменов, по опытным данным разными методами, составляет не менее 1 мк и увеличивается с понижением температуры ниже критической. Толщина доменной стенки (ДС) составляет $\sim 25 \text{ \AA}$ (при $T = T_c - 10 \text{ K}$), при этом ее эффективная ширина с учетом небольших искажений границ может возрастать примерно в 2–4 раза. Толщина доменной стенки при удалении от T_c заметно уменьшается и, по данным изучения оптических спектров (при 80–100 K), становится малой, не превышая двух параметров решетки, т.е. $< 15 \text{ \AA}$ [4, 17]. Указанные выше особенности доменных границ в KDP относятся к их поведению в сегнетофазах. Из опытных данных известно, что при повышении температуры выше критической доменная структура перестает быть выраженной, это и привело к формулировке наиболее распространенного однодоменного подхода [24].

Выделим один из основных, на наш взгляд, выводов из литературы, который в дальнейшем повлиял на конкретный выбор ряда пробных МК для расчетов различных молекулярных структур упорядоченных подрешеток (доменов) и доменных стенок на примере KDP. Из него следует, что тетраэдры PO_4 в ДС, несмотря на ее нежесткий, особенно с учетом динамического поведения, характер, остаются Н-связанными не только внутри объема ДС, но и сохраняют сильный характер этих связей на границах, т.е. в контактах с обеими упорядоченными подрешетками (Д1 и Д2). Это приводит к простейшей структурной модели вида Д1–ДС–Д2. Отметим, что не последнюю роль в выборе указанных МК сыграла предложенная Блохом схема встречных доменов [6, 7].

С точки зрения кластерного подхода само по себе сосуществование в образце разнонаправленных протяженных доменов ничего не меняет в параметрах псевдоспинового гамильтониана, поскольку внутри каждого домена неизменны и структурные параметры, и параметры водородных связей, и сегнетоэлектрический тип упорядочения протонов. Существенным для кластерного подхода является возникновение размерной ДС на границе доменных областей, поскольку в такой ДС резко меняется симметрия и поляризация упорядочения протонов вокруг тетраэдрических элементарных структурных единиц.

Напомним кратко основную схему оценки T_c – критической температуры СФП – в рамках модели Изинга в кластерном приближении с учетом окружения методом молекулярного поля. Величина T_c определяется из условия самосогласования, т.е. требования, чтобы среднее значение псевдоспина кластера с полным гамильтонианом Изинга, учитывающим парные взаимодействия псевдоспинов внутри кластера и взаимодействие с окружением посредством среднего поля, совпало со средним значением любого псевдоспина системы, находящегося в этом среднем поле. Для простейшего четырехспинового кластера KDP без учета туннелирования и дальнего действия условие самосогласования тогда определяется трансцендентным уравнением для T_c вида $1 = \sum \exp(-e_k/T_c)$, где e_k – разностные оценки энергий всех возможных k -конфигураций по сравнению с энергией основного состояния. В самом простом случае, когда рассматриваются только конфигурации, отвечающие правилу льда (т.е. в пренебрежении однозарядными и двухзарядными возбуждениями по отношению к сегнетоэлектрическим состояниям), это соотношение приводит к формуле Слейтера: $T_c = e1/\ln 2$ [6]. В этом случае задача сводится к рассмотрению двухуровневой модели, где $e1$ имеет смысл разности энергий между конфигурацией основного сегнетоэлектрического состояния (точнее пары таких вырожденных со-

стояний) и ближайшей к ней по энергии конфигурацией (также вырожденных) антисегнетоэлектрических состояний, по-прежнему отвечающих наличию двух протонов в минимумах вблизи центрального тетраэдра, но в другом упорядочении.

В нашей работе [13] подробно обсуждаются использование подобного подхода для кластеров с различным числом Н-связей и оценка приведенного параметра $e1$ для кластеров из трех тетраэдров с учетом десяти псевдоспинов. В настоящей работе основные КХ-расчеты проведены для расширенных МК с числом PO_4 -тетраэдров, равным пяти, где число учитываемых в них Н-связей, как и в стандартном кластерном приближении Бете, равно 16, а не 20, как в реальной решетке KDP для кластера из пяти тетраэдров. Структурные параметры и данные о положении минимумов потенциала на водородных связях взяты из экспериментальных работ [20, 21]. Следует отметить, что используемый подход предполагает отбор конфигураций для учета их энергий при оценке параметров Изинга. Полное рассмотрение всех возможных конфигураций потребовало бы проведения расчетов для 2^{16} структур пентатетраэдрического кластера. Если ограничиться, как в [13], лишь конфигурациями, соответствующими правилу льда, число рассчитываемых структур для каждого МК уменьшится до 2×3^5 , но и это нереализуемо на практике. В данной работе в двух крайних тетраэдрах для простейшего моделирования упорядоченного основного СЭ-состояния псевдоспинов в соседних доменах их конфигурации были зафиксированы, но с противоположным 180° -направлением поляризации вдоль оси z (рис. 1). При этом в остальных структурных единицах, представляющих модель самой доменной стенки, рассматривались допустимые со структурной точки зрения бездефектные конфигурации, отвечающие правилу льда и иной, чем в граничащих с ними доменах, поляризации – антисегнетоэлектрическому упорядочению вдоль одной из осей x и y . На рис. 1 и рис. 2а показаны четыре типа таких МК, имеющих тип $F + AAAF-$ ($A = X, Y$): линейные (ЛМК), угловые (УМК), Т-образные (ТМК) и крестообразные (КМК). Здесь через $F+$, $F-$ и A обозначены элементарные тетраэдры, отвечающие сегнетоэлектрической (F) либо антисегнетоэлектрической (A) конфигурации упорядочения окружающих этот тетраэдр протонов. Отметим, что выбор указанных МК соответствует духу блоховской схемы встречных доменов [6, 7]. Сильное отличие симметрии и формы большинства пробных МК от произвольно выбранного фрагмента монокристаллической области упорядоченного кристалла призвано ответить на вопрос, в какой степени важно нарушение или сохранение симметрии решетки в моделях ДС, и может быть полезным для анализа ситуации бокового или продольного динамического смещения доменной

границы [23–26]. Используя результаты проведенных ранее расчетов, в каждом из указанных пробных МК терминальные Н-связи моделировали в упрощенном виде с учетом только различий в их соответствующих межатомных расстояниях O_t-H , где O_t – один из атомов PO_4 -тетраэдра. Проверка этого дополнительного упрощения расчетной схемы для значительного сокращения расчетного времени была проведена с учетом заметно более сложного моделирования этих терминальных связей.

Отметим, что для получения собственно разностных энергетических оценок для каждого МК рассчитывали также полностью упорядоченные сегнетоэлектрические конфигурации (обе такие конфигурации в случае низкосимметричных МК) и в отдельной серии расчетов для сравнительных целей были рассчитаны также энергии СКПЛ с конфигурациями типа (AAAA) для ЛМК и с конфигурациями вида ($F+F+AF-F-$) для ЛМК и КМК. Это позволило высказать предположения об изменении энергетики доменной границы при увеличении ширины ДС.

Необходимо, как отмечено в [13], усреднение энергетических оценок внутри каждой группы конфигураций. Может показаться, что вместо усреднения необходим отбор для рассмотрения лишь тех конфигураций, которые отвечают наперед выбранному контакту рассматриваемой пары доменов ($F+ \rightarrow F-$ или наоборот), и что именно такой подход подразумевает последовательное представление о рассматриваемой ДС как при построении исходных МК, так и при обработке результатов неэмпирического расчета. Но при таком отборе не ясно, какую именно (из двух возможных) энергетическую оценку полностью упорядоченной в сегнетоэлектрическом упорядочении конфигурации выбирать в качестве нулевой энергии отсчета. Очевидно, что различие тех и других оценок может быть очень заметным при рассмотрении существенно несимметричных по отношению к осям поляризации x и y групп отдельных кластеров и, как и следовало ожидать, в существенной мере сглаживается с ростом симметрии МК по отношению к этим осям. Кроме того, усреднение по всем возможным конфигурациям ДС обеспечивает выполнение принципа Кюри.

Самостоятельный интерес связан с результатами расчетов наиболее важных СКПЛ в случае КМК, где все терминальные Н-связи представлены в виде $\dots O_t-H-OH_2$. В ней, как и в минимальном 4-псевдопиновом МК, сохраняется гораздо более высокая симметрия решетки в параэлектрической фазе и повышается степень эквивалентности псевдоспинов, позволяющая лишней раз проверить разумность применяемого нами

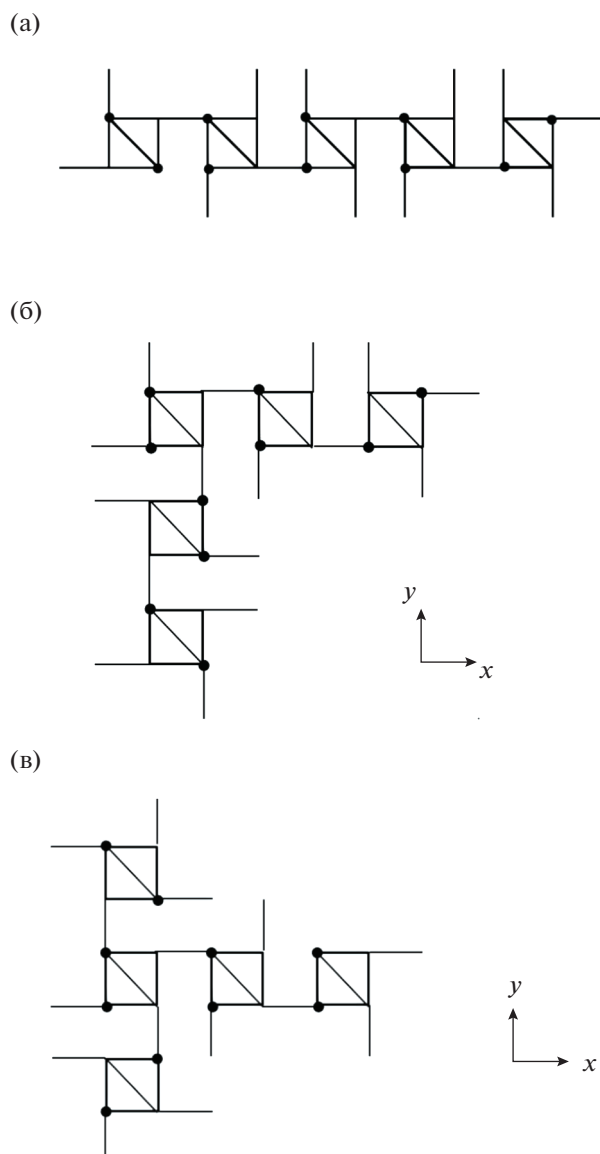


Рис. 1. Схема строения модельных кластеров линейного (а), углового (б), Т-образного (в) типа. Квадратами на этом и следующих рисунках обозначены элементарные тетраэдры PO_4 , выделенные вершины квадратов на рисунке отвечают положительному псевдоспину, т.е. положению протона в ближайшем к этой вершине минимуме двухъямного потенциала.

подхода. Аналогичные расчеты были проведены и для дейтероаналога.

Конкретные КХ-расчеты всех модельных систем проведены с помощью программного комплекса Gaussian 09 в основном методом функционала плотности (DFT) в варианте B3LYP с базисом 6-311+G(d,p). Ряд СКПЛ для кластеров КМК типа был также рассчитан методом теории возмущений Меллера–Плессе (MP4) в том же базисе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для КХ-расчетов необходимых конфигураций на первом этапе для моделирования ДС и их границ была выбрана полностью упорядоченная линейная система типа Д1АААД2, где $A = x$ или y (рис. 1а). Причина такого выбора очевидна, поскольку расширение указанной системы вдоль соответствующей оси способно описывать ДС любой толщины. Будучи наиболее устойчивой среди СКПЛ в изолированном линейном тримере [13], она сохраняет свою стабильность и в этом кластере, что соответствует выводам в [18].

Аналогичное рассмотрение угловых и Т-образных МК этого же типа Д1АААД2 приводит к качественно похожей, но количественно иной картине. Здесь, как и ожидалось из симметричных соображений, начинается выравнивание энергий всех СКПЛ указанного типа, а наблюдаемые различия между энергиями отдельных конфигураций обусловлены различием в контактах с терминальными Н-связями. Тем не менее для всех перечисленных МК любой из упомянутых форм основным (т.е. наиболее выгодным по энергии) состоянием остается не сегнетоэлектрически упорядоченная, а полярная конфигурация типа Д1АААД2 (табл. 1). Таким образом, можно сделать вывод, что неоднородность, моделирующая доменную стенку, критически сильно влияет на энергетику для МК этой формы.

Следует отметить, что эта особенность может быть связана не только с сильным нарушением симметрии МК по сравнению с симметрией образца, но и со слишком условным моделированием граничащей со стенкой области домена ровно одним элементарным тетраэдром. Так, если расширить ЛМК, рассмотрев окаймление пентатетраэдрического линейного кластера одним или двумя элементарными тетраэдрами в сегнетоэлектрическом упорядочении (рис. 3), видно, что разность энергий основного состояния и сегнетоэлектрически упорядоченной конфигурации падает с ростом числа тетраэдров в кластере, т.е. для сильно асимметричных моделей смена основного состояния с СЭ на тип Д1АААД2 связана с отношением количества в каждом МК тетраэдров в F-упорядочении по сравнению с количеством тетраэдров в А-упорядочении в том же МК (табл. 2).

Лишь для кластера КМК крестовидной формы (рис. 2), хорошо передающей не только геометрию Н-связей, но и вторую координационную сферу центрального тетраэдра по сравнению с этими характеристиками в кристаллической решетке, расчет сразу воспроизводит СЭ основное состояние, а наличие неоднородностей, моделирующих доменную границу, сказывается на небольшом уменьшении параметра $e1$, т.е. на критической температуре T_c , давая разумные количественные оценки. Для МК этой формы

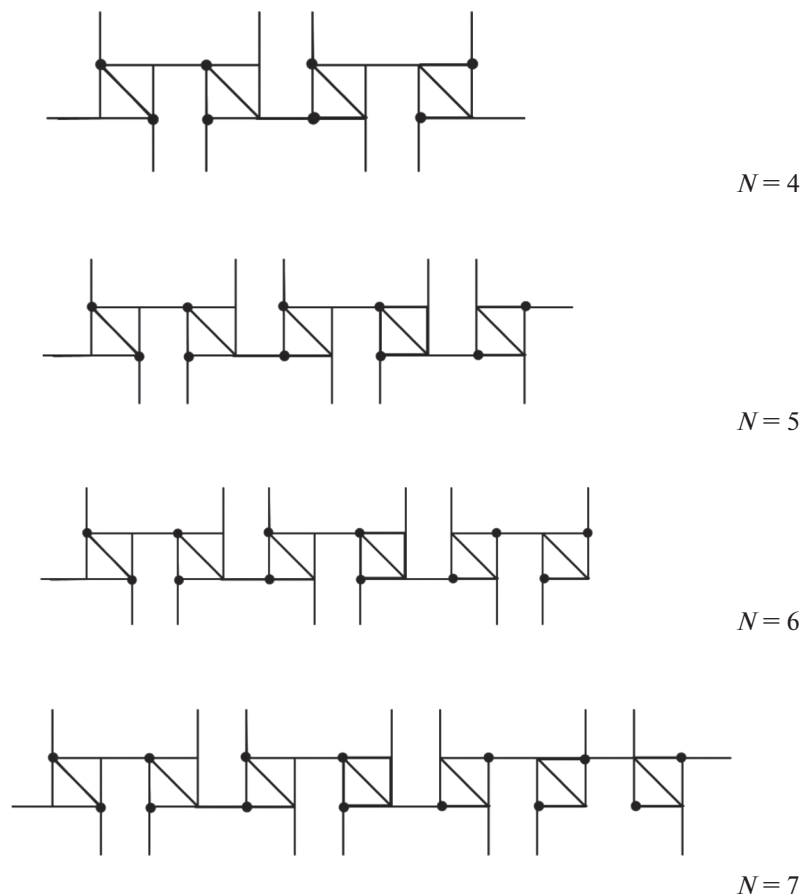


Рис. 2. Схема строения линейных модельных кластеров с числом N элементарных тетраэдров от 4 до 7. $N = 4$ – тип FXXF, $N = 5$ – тип FXXXXF, $N = 6$ – тип FXXXXFF, $N = 7$ – тип FXXXXFFF.

результаты КХ-расчетов фактически не изменяются при разных способах моделирования терминальных псевдоспинов (КМК1, КМК2 в табл. 3) и крайне мало зависят от методики расчета. Приведенные результаты были получены в основном в рамках DFT, но для проверки основных выводов в серии МК крестовидного типа были проведены расчеты MP4, и хотя оценки энергии основного электронного состояния для каждой рассмотренной конфигурации в каждом МК сильно зависят от метода расчета, полученный на их основе параметр $e1$ варьируется мало и обеспечивает фактически ту же картину, что и метод DFT. Полученные в расчетах численные энергетические оценки представляются разумными, поскольку в рамках нашего упрощенного подхода рассчитанная величина приведенного параметра Слейтера уменьшается по сравнению с монокристаллическими расчетами [12] на 30–60 К, способствуя естественному понижению T_c , т.е. фактически заменяя учет параметра дальнего действия [8]. Для дейтерированного кластера той же формы все указанные особенности остаются верными, в том числе понижение критической температуры относительно ее

известного опытного значения для дейтерированного образца. Это, в частности, подтверждает важность сохранения экспериментальных параметров водородных связей при моделировании. В отличие от ЛМК, расширение КМК окаймлением одним или двумя элементарными тетраэдрами (рис. 2б, 2в) мало влияет на результаты даже количественно (КМК1+F, КМК1+F+F в табл. 3).

Возможен и несколько иной взгляд на моделирование ДС. Как отмечено в [27], доменная граница, представляющая собой переходный слой

Таблица 1. Линейный, угловой и Т-образный модельные кластеры. Тип конфигурации основного состояния, средние энергии E_{av} СЭ и Д1–ДС–Д2 конфигураций, параметр Слейтера ($e1$)

Параметр	ЛМК	УМК	ТМК
Тип E_{min}	FXXXXF	FXXXXF	FXXXXF
E_{av} 1, ае	–3221.241104	–3221.236962	–3221.226159
E_{av} 2, ае	–3221.244327	–3221.237733	–3221.227760
$e1$, К	–339	–253	–168

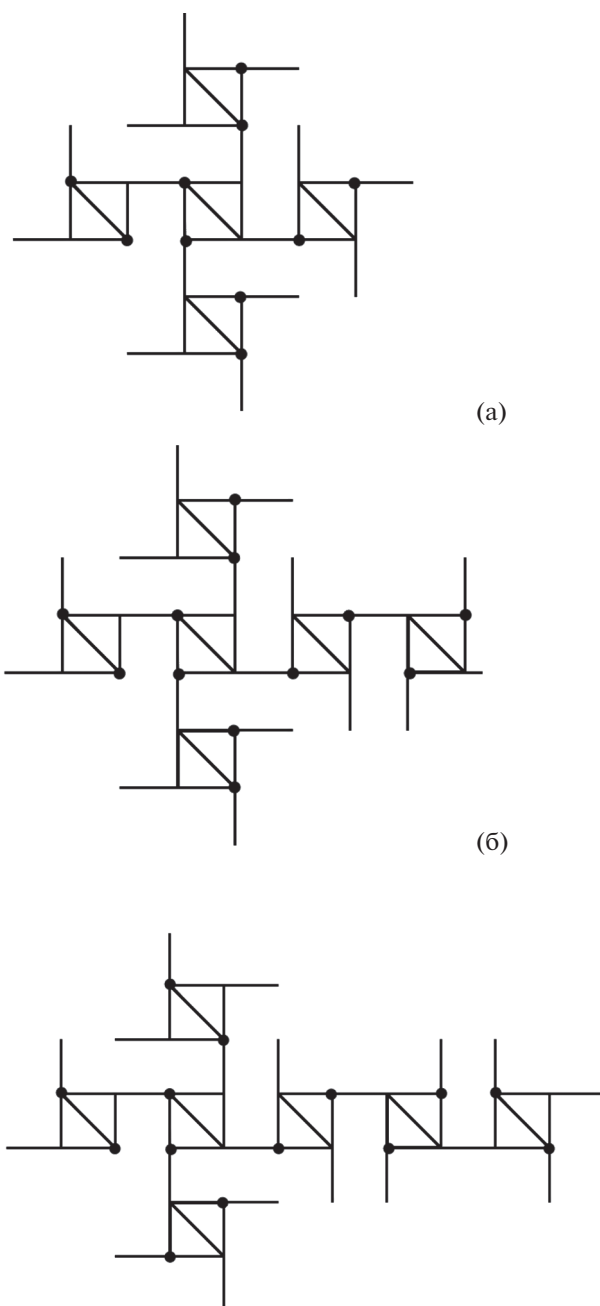


Рис. 3. Схема строения модельных кластеров крестовидного типа: КМК1 (а), КМК+F (б), КМК+F+F (в).

Таблица 2. Оценки параметра Слейтера для линейного модельного кластера разной длины

Параметр	ЛМК4	ЛМК5	ЛМК6	ЛМК7
Тип кластера	FXXF	FXXXF	FXXXXF	FXXXXF
$e1, K$	-519	-339	-275	-213

между разноориентированными областями поляризации, может содержать и прослойку парафазы. Поэтому для КМК была рассмотрена также модель, в которой одному из тетраэдров, имитирующих ДС, отвечает протонное окружение по типу парафазы. Рассчитанный в рамках этого подхода аналог приведенного параметра Слейтера $e1$ мало отличается (КМК1(P), табл. 3) от результатов для рассмотренной ранее модели КМК.

Таблица 3. Крестовидный модельный кластер, все модели

Параметр	КМК1	КМК2	КМК2(D)	КМК1+F	КМК1+F+F	КМК1(P)
E_{av} 1, ae	-3221.216713	-4139.005106	-4138.986266	-3865.401219	-4509.583950	-3221.216713
E_{av} 2, ae	-3221.215794	-4139.004119	-4138.984984	-3865.400269	-4509.583084	-3221.215738
$e1$, К	97	103	135	99	91	102
T_c , К	140	150	194	143	131	150

Средние энергии СЭ и Д1–ДС–Д2 конфигураций, параметр Слейтера, оценка критической температуры T_c из формулы Слейтера ($T_c = e1/\ln 2$). Отметим, что оценка T_c может быть далее уточнена с учетом туннелирования, которое еще уменьшит ее величину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги этой серии расчетов, можно сделать следующий вывод. Попытка учета доменной структуры в рамках упрощенного метода моделирования с использованием малых МК показывает, что улучшение микроскопического описания указанных Н-связанных СЭ семейства КДР при рассмотренном расширении МК выражено слабо и крайне чувствительно к сохранению симметрии решетки, при этом само расширение МК требует больших затрат с ростом числа элементарных тетраэдров в выбранном кластере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана РФФИ (№ 19-03-00443) и частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katysheva L.N., Drozhdin S.N.* // *Ferroelectrics*. 1987. V. 71. P. 281.
2. *Nakamura E.* // *Ferroelectrics*. 1992. V. 135. P. 237.
3. *Bornarel J.* // *Ferroelectrics*. 1984. V. 54. P. 245.
4. *Bornarel J.* // *Ferroelectrics*. 1987. V. 71. P. 255.
5. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
6. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 241 с.
7. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
8. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Физматлит, 1973. 328 с.
9. *Блиньц Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
10. *Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 935. [*Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. С. 934.] <https://doi.org/10.1134/S003602361707004X>
11. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* Зависимость свойств Н-связанных сегнетоактивных материалов семейства KN_2PO_4 от природы катиона. Квантово-химическое моделирование // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 7. С. 931. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070053>
12. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 4. С. 522. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040224>
13. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 5. С. 616. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050044>
14. *Slater J.C.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. P. 16.
15. *Tokunaga M., Matsubara T.* // *Progr. Theor. Phys.* 1966. V. 38. P. 581.
16. *Гриднев С.А., Камышева Л.Н., Сидоркин А.С.* Сегнетоэлектрические кристаллы группы KN_2PO_4 . Воронеж, 1981. 116 с.
17. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
18. *Сидоркин А.С.* // *Физика твердого тела*. 1989. Т. 31. № 9. С. 293.
19. *Маттис Д.* Теория магнетизма. М.: Мир, 1967. 406 с.
20. *Nelmes R.J.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985. V. 18. P. L711.
21. *Nelmes R.J., Tun Z., Kuhs W.F.* // *Ferroelectrics*. 1987. V. 71. P. 125. <https://doi.org/10.1080/00150198708224833>
22. *Nelmes R.J.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. V. 21. P. L881.
23. *Bornarel J., Cach R.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. P. 4371.
24. *Bornarel J., Torche B.* // *Ferroelectrics*. 2004. V. 76. P. 201.
25. *Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 61. [*Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. С. 66.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010060>
26. *Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. С. 1593. [*Mikhaylova T.Y., Breslavskaya N.N., Dolin S.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 12. P. 1600.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617120130>
27. *Афоникова Н.С., Боровиков В.В., Шмытько И.М.* // *Физика твердого тела*. 1987. Т. 29. С. 813.