

04,07,19

## Атомистическое моделирование сегнетоэлектрика-сегнетоэластика молибдата гадолиния

© В.Б. Дудникова<sup>1</sup>, Е.В. Жариков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 18 мая 2016 г.

В окончательной редакции 20 августа 2016 г.)

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование ромбического сегнетоэлектрика-сегнетоэластика ( $\beta'$ -фазы) молибдата гадолиния  $Gd_2(MoO_4)_3$ . Для моделирования использовалась программа GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program), в основу которой положена процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Параметры потенциалов межатомного взаимодействия гадолиний–кислород определены подгонкой к экспериментальным структурным данным и упругим константам в рамках процедуры, предусмотренной в программе GULP. Атомистическое моделирование с использованием эффективных зарядов атомов и полученной системы межатомных потенциалов позволило сделать разумные оценки структурных параметров и координат атомов, важнейших физических, механических и термодинамических свойств этих кристаллов. Получены температурные зависимости теплоемкости кристалла и колебательной энтропии. Рассчитанные значения параметров потенциалов взаимодействия гадолиний–кислород могут быть использованы для моделирования более сложных гадолиний-содержащих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-05-06742.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44369.196

### 1. Введение

Значительный интерес к молибдату гадолиния,  $Gd_2(MoO_4)_3$  (GMO) появился после публикации Борхардта и Берштедта [1], сообщивших в 1966 г. о его сегнетоэлектрических свойствах.

GMO претерпевает сложные полиморфные превращения в диапазоне температур от температуры плавления до комнатной [2,3]. Известны  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\beta'$ -фазы. Есть также упоминание о существовании  $\gamma$ -фазы [3] вблизи температуры плавления, которая составляет  $1160^\circ\text{C}$  [4].

При высоких температурах (выше  $850^\circ\text{C}$ ) устойчива высокотемпературная тетрагональная параэлектрическая  $\beta$ -фаза. Ниже  $850^\circ\text{C}$  устойчивой становится моноклинная  $\alpha$ -фаза. Однако переход  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу затруднен. Для его осуществления требуется продолжительная выдержка при температуре фазового перехода ( $850^\circ\text{C}$ ) [4]. В обычных условиях роста кристалла из расплава при охлаждении ниже  $850^\circ\text{C}$  переход в стабильную  $\alpha$ -фазу не происходит, и кристалл находится в метастабильном состоянии  $\beta$ -фазы. При дальнейшем охлаждении по достижении температуры Кюри,  $159^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -фаза переходит в низкотемпературную сегнетоэлектрическую и сегнетоэластическую ромбическую  $\beta'$ -фазу. При кристаллизации из расплава методом Чохральского могут быть получены кристаллы  $\beta'$ -GMO высокого оптического качества [4,5].

В зависимости от условий синтеза при комнатной температуре могут существовать как стабильная  $\alpha$ -фаза, так и метастабильная  $\beta'$ -фаза. Хотя ромбическая  $\beta'$ -модификация термодинамически метастабильна [6], однако кинетически она очень устойчива и в условиях окружающей среды может годами сохранять свое состояние, не переходя в низкотемпературную моноклинную  $\alpha$ -фазу [7]. Кристаллическая структура  $\beta'$ -GMO изучалась в целом ряде работ [1–3,8–13]. Сегнетоэлектрическая и сегнетоэластическая фаза  $Gd_2(MoO_4)_3$  ( $\beta'$ -фаза) имеет ромбическую симметрию и относится к пространственной группе  $Pba2$  с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Атомы гадолиния окружены семью атомами кислорода, атомы молибдена — четырьмя. Полиэдры  $GdO_7$  соединены углами с молибденовыми тетраэдрами (рис. 1). Результаты детального исследования структуры  $\beta'$ -GMO опубликованы почти одновременно в независимых работах [3] и [8,9]. Хотя параметры элементарной ячейки, по данным этих работ, имеют близкие значения, атомные координаты различаются. Возможной причиной этих различий является наличие двойникования в кристаллах, исследованных в работе [3]. Дальнейшие исследования позволили установить ряд важных особенностей структуры GMO, в частности, были обнаружены новый структурный переход при 200 К [10], пять структурных переходов при повышенных давлениях и исследована роль структурного разупорядочения в аморфизации GMO [11]. Детально

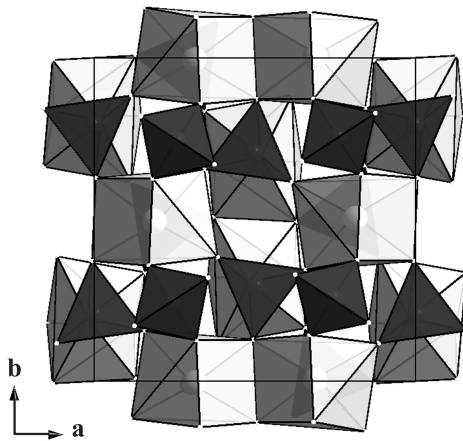


Рис. 1. Структура  $\beta'$ -фазы  $Gd_2(MoO_4)_3$ .

изучена трансформация  $\alpha$ -фазы в  $\beta'$ -фазу, характеризующаяся значительным ( $\sim 24\%$ ) изменением объема элементарной ячейки [12]. Новая методология, предложенная в работе [13], дала возможность получить более детальное описание разупорядоченной структуры ГМО, в том числе выполнить систематическую характеристику теплового поведения этого кристалла.

Кристалл  $\beta'$ -ГМО является наиболее интересной полиморфной модификацией молибдата гадолиния. Он принадлежит к классу несобственных („неправильных“) сегнетоэлектриков [14,15]. В сегнетоэлектрическом состоянии он обладает также сегнетоэластическими свойствами. Крупные кристаллы  $\beta'$ -ГМО могут быть выращены непосредственно из расплава, они прозрачны и бесцветны. Это позволяет использовать их в различных устройствах оптоэлектроники и иных приложениях.

Молибдат гадолиния представляет значительный интерес в качестве матрицы для создания твердотельных лазеров, излучающих в различных областях спектра [16–19], люминофоров [20,21] и светодиодов белого цвета [22,23]. Активно продолжают изучаться магнитные, нелинейно-оптические свойства  $\beta'$ -ГМО [24–27].

В отличие от других полиморфных модификаций, структурные и физические характеристики  $\beta'$ -ГМО изучены в достаточной степени (см. обзоры [28,29]). Это расширяет возможности успешного моделирования. Вместе с тем наличие сегнетоэластических свойств, доменной структуры и других особенностей этого кристалла вызывает вопрос о том, можно ли его адекватно описать с помощью простой модели межатомных потенциалов, подобной использованной ранее в работе [30], или требуется существенное усложнение модели и введение специфических потенциалов взаимодействия.

Настоящая работа посвящена моделированию структуры, механических и термодинамических свойств  $\beta'$ -ГМО. В задачи работы входила также отработка на молибдате гадолиния методики моделирования и создания системы межатомных потенциалов, пригодных

для дальнейшего использования при моделировании родственных данному соединению, но более сложных двойных молибдатов и вольфраматов, являющихся перспективными средами твердотельных лазеров.

## 2. Методика моделирования

Моделирование было проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [31], в основу которой положена процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал  $U_{ij}$  взаимодействия ионов  $i$  и  $j$  с зарядами  $q_i$  и  $q_j$  является алгебраической суммой нескольких составляющих

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6.$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрытии электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие. Здесь  $R_{ij}$  — межатомное расстояние,  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $C_{ij}$  — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла  $15 \text{ \AA}$  для связи кислород–кислород и  $10 \text{ \AA}$  в остальных случаях. Эффективным способом учета ковалентной составляющей является учет поляризуемости ионов, чаще всего анионов. В наших вычислениях поляризуемость кислородного иона учитывалась с помощью „оболочечной модели“ [32]. В этом подходе ионы описываются как точечные положительно заряженные ядра, содержащие всю массу и окруженные отрицательно заряженной оболочкой, с помощью которой моделируется валентное электронное облако. Остов и оболочка связаны гармонической упругой константой  $\chi_i$

$$U_i^s = (1/2)\chi_i l_i^2,$$

где  $l_i$  — расстояние между центрами остова и смещенной оболочкой.

Для моделирования структурных, механических и термодинамических свойств кристаллов необходим набор согласованных межатомных потенциалов. В атомистическом моделировании довольно часто и успешно используется принцип трансферабельности межатомных потенциалов. Согласно этому принципу, набор параметров потенциалов, определенный для относительно простой и хорошо изученной системы, может быть перенесен на некоторую группу соединений, включая более сложные системы, со сходным характером химических связей (см., например [33,34]). Подходящая согласованная система межатомных потенциалов была получена в работе [35] подгонкой к структурным и

**Таблица 1.** Параметры потенциалов межатомных взаимодействий и заряды атомов, использованные в работе;  $O_C$  — остов иона кислорода,  $O_S$  — валентная оболочка иона кислорода

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, $e$
	$A$ , eV	$\rho$ , Å	$c$ , eV Å <sup>6</sup>		
Gd– $O_S$	3558.66	0.2861	0.0	Gd	2.55
Mo– $O_S$	945.947	0.366617	0.0	Mo	5.1
$O_S$ – $O_S$	598.8379	0.314838	26.8965	$O_C$	0.746527
$O_S$ – $O_C$	$\chi = 56.5628 \text{ eV/Å}^2$			$O_S$	–2.446527

упругим свойствам родственного кристалла  $\text{CaMoO}_4$  и целого ряда простых и сложных оксидов. Авторы работы [35] продемонстрировали трансферабельность полученных параметров при моделировании твердых растворов  $\text{NaEuMo}_2\text{O}_8$  и  $\text{Ca}_2\text{Mo}_2\text{O}_8\text{–NaEuMo}_2\text{O}_8$ . Поэтому при моделировании  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  были использованы параметры потенциалов молибден–кислород и кислород–кислород из работы [35].

Эмпирические параметры потенциалов межатомного взаимодействия гадолиний–кислород были определены нами путем процедуры подгонки к экспериментальным значениям параметров элементарной ячейки, координат

атомов и упругих констант  $\beta'$ -GMO, предусмотренной в рамках программы GULP. В качестве реперных значений для атомистического моделирования в настоящей работе использованы координаты атомов из работы [9], полученные на монокристаллических образцах.

Термодинамические функции, включая температурные зависимости теплоемкости при постоянном объеме и колебательной энтропии, были определены в гармоническом приближении из фононных спектров.

### 3. Результаты и их обсуждение

Параметры потенциалов гадолиний–кислород были получены в настоящей работе в процессе оптимизации структурных данных и упругих констант ромбической модификации  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  в соответствии с экспериментальными данными работ [9] и [36]. Все параметры потенциалов межатомных взаимодействий, полученные и использованные в работе, представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты оптимизации координат атомов в структуре  $\beta'$ -GMO и сравнение их с реперными значениями из работы [9]. Видно их неплохое соответствие, что свидетельствует об адекватном выборе параметров потенциалов межатомных взаимодействий.

**Таблица 2.** Сравнение значений координат атомов в ромбических кристаллах  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (пространственная группа  $Pba2$ ), полученных экспериментально [9] и после оптимизации параметров взаимодействия в настоящей работе

Параметр	Эксперимент [9]	Расчет	Параметр	Эксперимент [9]	Расчет
Gd (1) $x$	0.1878	0.1953	$O_C$ (4) $z$	0.690	0.688
Gd (1) $y$	0.4954	0.5006	$O_C$ (5) $x$	0.158	0.149
Gd (1) $z$	0.7377	0.7377	$O_C$ (5) $y$	0.156	0.153
Gd (2) $x$	0.4930	0.4984	$O_C$ (5) $z$	0.682	0.685
Gd (2) $y$	0.3123	0.3050	$O_C$ (6) $x$	0.157	0.154
Gd (2) $z$	0.2632	0.2637	$O_C$ (6) $y$	0.336	0.346
Mo(1) $x$	0.2057	0.2078	$O_C$ (6) $z$	0.307	0.307
Mo (1) $y$	0.4890	0.4933	$O_C$ (7) $x$	0.384	0.378
Mo (1) $z$	0.3573	0.3602	$O_C$ (7) $y$	0.384	0.375
Mo (2) $x$	0.0029	0.0005	$O_C$ (7) $z$	0.719	0.712
Mo (2) $y$	0.2065	0.2086	$O_C$ (8) $x$	0.385	0.376
Mo (2) $z$	0.6426	0.6409	$O_C$ (8) $y$	0.114	0.119
Mo (3) $x$	0.2423	0.2472	$O_C$ (8) $z$	0.294	0.296
Mo (3) $y$	0.2428	0.2499	$O_C$ (9) $x$	0.126	0.127
Mo (3) $z$	0	0.0005	$O_C$ (9) $y$	0.171	0.185
$O_C$ (1) $x$	0.192	0.197	$O_C$ (9) $z$	0.094	0.093
$O_C$ (1) $y$	0.488	0.494	$O_C$ (10) $x$	0.317	0.312
$O_C$ (1) $z$	0.519	0.523	$O_C$ (10) $y$	0.126	0.131
$O_C$ (2) $x$	0.480	0.483	$O_C$ (10) $z$	0.907	0.906
$O_C$ (2) $y$	0.305	0.301	$O_C$ (11) $x$	0.354	0.363
$O_C$ (2) $z$	0.482	0.478	$O_C$ (11) $y$	0.320	0.315
$O_C$ (3) $x$	0.129	0.129	$O_C$ (11) $z$	0.098	0.098
$O_C$ (3) $y$	0.007	0.005	$O_C$ (12) $x$	0.170	0.182
$O_C$ (3) $z$	0.311	0.314	$O_C$ (12) $y$	0.357	0.367
$O_C$ (4) $x$	0.494	0.494	$O_C$ (12) $z$	0.902	0.904
$O_C$ (4) $y$	0.128	0.129			

В табл. 3 показаны результаты расчета параметров элементарной ячейки, ее объема, а также упругих констант в сравнении с экспериментальными данными. Значения параметров элементарной ячейки  $a$  и  $b$  воспроизводят экспериментальные данные с точностью до сотых долей процента. Для параметра  $c$ , совпадающего с направлением поляризации сегнетоэлектрика, расчетное значение на 2.6% меньше экспериментального, для объема элементарной ячейки отличие составляет 1.7%.

Расчетные значения упругих констант в большинстве случаев несколько больше экспериментальных, однако эти различия невелики и сопоставимы с разбросом экспериментальных данных, полученных разными авторами.

Таким образом, модель с используемым набором потенциалов взаимодействия и эффективными значениями зарядов атомов позволяет неплохо описать структурные и упругие свойства кристаллов  $\beta'$ -ГМО.

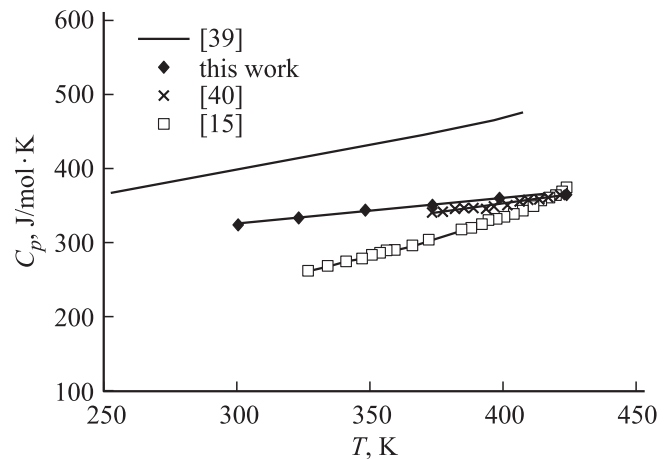
В результате моделирования был рассчитан также целый ряд физических и термодинамических характеристик ромбической модификации  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Данные о температурной зависимости теплоемкости представлены на рис. 2. Для сопоставления с экспериментальными данными значения теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ , получаемые в процессе моделирования, пересчитывались в значения  $C_p$  (теплоемкости при постоянном давлении), измеряемые экспериментально. Для этого использовалось соотношение [41]

$$C_p = C_V + \alpha^2 TV/\beta,$$

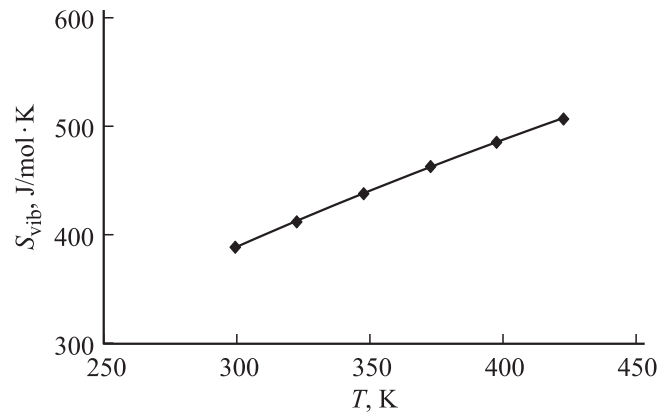
где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения,  $T$  — температура,  $V$  — мольный объем,  $\beta$  — сжимаемость. Необходимые для расчета величины были получены с использованием экспериментальных данных работ [42,36,43].

**Таблица 3.** Сравнение структурных параметров и упругих констант ромбической  $\beta'$ -модификации  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  по результатам моделирования и эксперимента

Свойства	Расчет	Эксперимент			
$a, \text{Å}$	10.3928	10.3881 [9]	10.40 [1]	10.3858 [3]	
$b, \text{Å}$	10.4172	10.4194 [9]	10.40 [1]	10.4186 [3]	
$c, \text{Å}$	10.4194	10.7007 [9]	10.66 [1]	10.7003 [3]	
$V, \text{Å}^3$	1137.51	1158.22 [9]	—	1157.844 [3]	
$c_{ij}, \cdot 10^{10}$ $\text{N/m}^2$		[36]	[37]	[38]	
$c_{11}$	8.15	5.85	6.95	7.60	
$c_{22}$	9.25	7.30	6.95	7.60	
$c_{33}$	11.05	10.30	9.95	9.70	
$c_{44}$	3.22	2.45	2.55	2.38	
$c_{55}$	3.20	2.60	2.55	2.92	
$c_{66}$	2.28	3.30	2.50	—	
$c_{12}$	2.22	1.05	—	—	
$c_{13}$	3.87	2.85	—	—	
$c_{23}$	3.99	3.20	—	—	



**Рис. 2.** Зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры по результатам расчета (настоящая работа) и экспериментальным данным (работы [15,39,40]).



**Рис. 3.** Температурная зависимость колебательной энтропии по результатам моделирования.

Экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости [15,39,40] дают согласующиеся результаты относительно температуры фазового перехода (на рис. 2 не показан). Однако теплоемкость  $\beta'$ -фазы, которая является предметом исследования настоящей работы, по данным разных авторов заметно различается. Различия между экспериментальными значениями достигают 40%. Наши расчетные значения лежат между экспериментальными результатами работ [15] и [39] и хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [40].

По результатам наших вычислений в рассмотренном интервале температур зависимость теплоемкости от температуры близка к линейной и может быть описана уравнением

$$C_p = 0.3346 T + 225.72 \text{ J/(mol.K)}$$

с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9928$ .

Более точной является зависимость

$$C_p = -0.0008 T^2 + 0.9105 T + 123.08$$

(при  $R^2 = 1$ ).

**Таблица 4.** Характеристики кристаллов ромбической  $\beta'$ -модификации  $Gd_2(MoO_4)_3$ , полученные по результатам моделирования и по экспериментальным данным

Характеристики	Моделирование	Эксперимент
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	4.68	4.56 [43] 4.565 [38]
$K$ , GPa	54.04	41.8 <sup>a</sup>
$G$ , GPa	29.65	27.6 <sup>a</sup>
$E$ , GPa	67.14	62.5 <sup>b</sup>
$\beta$ , GPa <sup>-1</sup>	0.0193	0.0239 <sup>a</sup>
$V_s$ , km/s	2.51	2.40 [44] 2.36 [37]
$V_p$ , km/s	4.47	4.65 [44] 3.9 [37]
$E_{str}$ , eV	598.69	—
$C_V$ , (300 K)	320	—
$J$ (mol.K)		
$C_p$ , (373 K)	351	341 [40]
$J$ (mol.K)		299 [15]
$S_{vib}$ , (300 K)	390	—
$J$ (mol.K)		

Примечание. Знаками *a* и *b* отмечены оценки, сделанные нами при использовании экспериментальных данных из работ [36] и [45] соответственно.

Зависимость колебательной энтропии от температуры представлена на рис. 3. Эта зависимость в рассмотренном температурном интервале также близка к линейной и может быть описана уравнением

$$S_{vib} = 0.951 T + 106.59$$

(при  $R^2 = 0.9989$ ). Более точно зависимость колебательной энтропии от температуры описывается полиномом второй степени

$$S_{vib} = -0.0009 T^2 + 1.5861 T - 6.5992$$

(при  $R^2 = 1$ ). Численные значения теплоемкости для 300 и 373 К, а также колебательной энтропии для 300 К представлены в табл. 4.

В табл. 4 приведены также оценки таких свойств моделируемых кристаллов, как плотность  $\rho$ , модуль объемной упругости  $K$ , модуль сдвига  $G$ , модуль Юнга  $E$ , сжимаемость  $\beta$ , скорости продольных  $V_p$  и поперечных  $V_s$  акустических волн, структурная энергия  $E_{str}$ . Для механических свойств приведены значения, рассчитанные по усреднению Фойгта [46]. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показывает их неплохое соответствие. Это свидетельствует об удачном выборе параметров потенциалов межатомного взаимодействия, используемых в работе. Наши предварительные результаты моделирования двойного молибдата  $NaGdMo_2O_8$  подтверждают трансферабельность этих параметров на более сложные системы.

## 4. Заключение

Проведено атомистическое моделирование кристалла молибдата гадолиния с использованием системы потенциалов межатомного взаимодействия и эффективных значений зарядов атомов. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия  $Gd-O$  получены в процессе оптимизации структурных данных и упругих констант  $\beta'$ -ГМО.

Рассчитаны важнейшие физические, механические и термодинамические характеристики  $\beta'$ -ГМО, такие как плотность, модуль объемной упругости, модуль сдвига, модуль Юнга, сжимаемость, скорости продольных и поперечных акустических волн, структурная энергия, а также получены температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными свидетельствует об адекватности использованной модели для описания сегнетоэлектрика-сегнетоэластика  $Gd_2(MoO_4)_3$ .

## Список литературы

- [1] H.J. Borchardt, P.E. Bierstedt. Appl. Phys. Lett. **8**, 50 (1966).
- [2] C.T. Prewitt. Solid State Commun. **8**, 2037 (1970).
- [3] E.T. Keve, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. J. Chem. Phys. **54**, 3185 (1971).
- [4] Q. Yuan, C. Zhao, W. Luo, X. Yin, J. Xu, S. Pan. J. Cryst. Growth. **233**, 717 (2001).
- [5] B. Joukoff, G. Grimouille. J. Cryst. Growth. **43**, 719 (1978).
- [6] E.T. Keve, S.C. Abrahams, K. Nassau, A.M. Glass. Solid State Commun. **8**, 1517 (1970).
- [7] K. Nassau, J.W. Shiever, E.T. Keve. J. Solid State Chem. **3**, 411 (1971).
- [8] W. Jeitschko. Naturwiss. **27**, 544 (1970).
- [9] W. Jeitschko. Acta Cryst. B **28**, 60 (1972).
- [10] G. Lucazeau, D. Machon. J. Raman Spectrosc. **37**, 189 (2006).
- [11] G. Lucazeau, P. Bouvier, A. Pasturel, O. Le Bacq, T. Pagnier. Acta Phys. Polonica A, **116**, 25 (2009).
- [12] V.A. Morozov, M.V. Raskina, B.I. Lazoryak, K.W. Meert, K. Korthout, P.F. Smet, D. Poelman, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A.M. Abakumov, J. Hadermann. Chem. Mater. **26**, 7124 (2014).
- [13] J.M. Perez-Mato, D. Orobengoa, M.I. Aroyo. Acta Cryst. A **66**, 558 (2010).
- [14] V. Dvorak. Phys. Status Solidi. B **45**, 147 (1971).
- [15] K.M. Cheung, F.G. Ullman. Phys. Rev. B **10**, 4760 (1974).
- [16] D. Jaque, Z.D. Luo, J.G. Sole. Appl. Phys. B **72**, 811 (2001).
- [17] J. Tang, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, J. Huang, Z. Luo, Y. Huang. Opt. Express **19**, 13185 (2011).
- [18] J. Tang, Y. Chen, Y. Lin, Y. Huang. J. Lumin. **138**, 15 (2013).
- [19] L.L. Yang, J.F. Tang, J.H. Huang, X.H. Gong, Y.J. Chen, Y.F. Lin, Z.D. Luo, Y.D. Huang. Opt. Mater. **35**, 2188 (2013).
- [20] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синицын. ЖЭТФ **137**, 867 (2010).
- [21] V.V. Sinityn, B.S. Redkin, A.P. Kiselev, S.Z. Shmurak, N.N. Kolesnikov, V.V. Kveder, E.G. Ponyatovsky. Solid State Sci. **46**, 80 (2015).
- [22] Y.X. Pan, Q.Y. Zhang. Mater. Sci. Eng. B **138**, 90 (2007).
- [23] D.P. Dutta, A.K. Tyagi. Solid State Phenomena **155**, 113 (2009).

- [24] Y. Wang, T. Honma, Y. Doi, Y. Hinatsu, T. Komatsu. *J. Ceram. Soc. Jpn* **121**, 230 (2013).
- [25] L. Bufaçal, G. Barros, L. Holanda, I. Guedes. *J. Magn. Magn. Mater.* **378**, 50 (2015).
- [26] D. Jaque, J. Findensein, E. Montoya, J. Capmany, A.A. Kaminskii, H.J. Eichler, J.G. Sole. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9699 (2000).
- [27] M. Li, S. Sun, L. Zhang, Y. Huang, F. Yuan, Z. Lin. *Opt. Commun.* **355**, 89 (2015).
- [28] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [29] D.N. Nikogosyan. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*. Springer, N. Y. (2005). 429 p.
- [30] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова. *Геохимия* **49**, 1097 (2011).
- [31] J.D. Gale. *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 552 (2005).
- [32] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [33] K. Leinenweber, A. Navrotsky. *Phys. Chem. Minerals* **15**, 588 (1988).
- [34] C.I. Sainz-Diaz, A. Hernandez-Laguna, M.T. Dove. *Phys. Chem. Minerals* **28**, 130 (2001).
- [35] V.L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, J.D. Gale. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3509 (2008).
- [36] M. Busch, J.C. Toledano, J. Torres. *Opt. Commun.* **10**, 273 (1974).
- [37] D.J. Epstein, W.V. Herrick, R. F. Turek. *Solid State Commun.* **8**, 1491 (1970).
- [38] S. Mielcarek, A. Trzaskowska, B. Mroz, T. Andrews. *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 587 (2005).
- [39] B. Strukov, I. Shnidshtein, A. Onodera. *Ferroelectrics* **363**, 27 (2008).
- [40] A. Fouskova. *J. Phys. Soc. Jpn* **27**, 1699 (1969).
- [41] Р.А. Свелин. *Термодинамика твердого состояния. Металлургия*, М. (1968). 316 с.
- [42] J. Kobayashi, Y. Sato, T. Nakamura. *Phys. Status Solidi. A* **14**, 259 (1972).
- [43] J. Sapriel, R. Vacher. *J. Appl. Phys.* **48**, 1191 (1977).
- [44] И.А. Андреев. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена*. **6**, 27 (2006).
- [45] T. Nakamura, E. Sawaguchi. *J. Phys. Soc. Jpn* **50**, 2323 (1981).
- [46] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц*. Мир, М. (1967). 386 с.