

# Исследование перехода в состояние протонного стекла в кристалле $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ методом ЯМР $^2\text{H}$

© Ю.Н. Иванов, И.П. Александрова, А.А. Суховский, А.И. Баранов\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

E-mail: yuni@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2006 г.)

Методом ЯМР  $^2\text{H}$  проведено исследование кристалла  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 0.5$ ) (PCHS), принадлежащего к семейству протонных проводников со сложной системой водородных связей. На основе анализа температурных и ориентационных зависимостей спектров дейтерия установлено, что при фазовом переходе в стеклоподобную фазу при  $T_g = 260$  К параметры, характеризующие позиционный обмен протонов водородных связей, в пределах точности измерений не изменяются. Протоны, принадлежащие двумерной сетке водородных связей плоскости (001), динамически разупорядочены по возможным позициям до температур существенно более низких, чем температура перехода  $T_g$ . Однако в области перехода происходит локализация молекул воды в определенных структурных позициях. В нестехиометрических по содержанию воды кристаллах PCHS это может стать причиной фрустрации, приводящей к образованию стеклоподобного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-4137.2006.2.

PACS: 76.60.-k, 66.10.Ed

## 1. Введение

Кристалл  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (PCHS) принадлежит к обширному семейству соединений с общей формулой  $\text{Me}_z\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(z+y)/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $0 \leq x \leq 1$  [1,2]. Известно, что высокая протонная проводимость, наблюдаемая в суперионных фазах представителей этого семейства, обусловлена позиционным динамическим разупорядочением протонов водородных связей. Представители семейства, содержащие молекулы воды, могут терять значительную ее часть, сохраняя исходную структуру. Нестехиометрические по содержанию воды структуры ( $x < 1$ ) способны переохлаждаться до низких температур, сохраняя достаточно высокую протонную проводимость [1,3]. Ниже определенной температуры возникают неэргодические стеклоподобные состояния, получившие название „протонное стекло“ [3,4]. В настоящее время природа этих состояний не вполне понятна, несмотря на многочисленные исследования их физических свойств и структуры [5–8].

Следует отметить, что происхождение стеклоподобного состояния в соединениях  $\text{Me}_z\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(z+y)/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  другое, чем в хорошо известных протонных стеклах в смешанных кристаллах группы KDP (см., например, [5]).

Наиболее подробно исследовалось соединение  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующееся в гексагональной фазе (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) из водного раствора при комнатной температуре [9,10]. Согласно данным рентгеновской дифракции [9,10], дифракции нейтронов [11,12] и комбинационного рассеяния света [4,13], PCHS имеет

устойчивое содержание воды  $x \approx 0.5$  и его симметрия не изменяется в интервале температур от 20 до 414 К.

При высоких температурах структура кристалла динамически разупорядочена по ориентационным степеням свободы тетраэдрических групп и по позициям кислотных протонов линейных водородных связей. Понижение температуры вплоть до гелиевой не приводит к переходу в упорядоченную фазу и понижению симметрии, как в других кристаллах семейства  $\text{Me}_z\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(z+y)/2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В PCHS при  $T_g \approx 260$  К наблюдается переход в стеклоподобную фазу [1,3,4]. В литературе высказывались различные предположения о природе этого состояния. Так, при исследовании диэлектрической релаксации долговременная  $\alpha$ -релаксация была интерпретирована как частотно-зависимая проводимость, отражающая диффузионную динамику кислотных протонов, разупорядоченных в гексагональной плоскости. Было обнаружено замедление  $\alpha$ -релаксации ниже  $T_g$  [3]. Именно этот фактор упорядочения рассматривался как приводящий к фрустрации взаимодействий при  $T_g$  в модели изинговского стекла [3]. Позднее методами электронного парамагнитного резонанса [14] и комбинационного рассеяния света [4] исследовался характер колебаний тетраэдрических групп. Было высказано предположение, что в области перехода ориентационное динамическое разупорядочение ионов  $\text{SO}_4$  и молекул воды „вымораживается“ и становится статистическим при условии сохранения средней гексагональной структуры. Одновременно происходит „замораживание“ подвижности протонов на водородных связях, а также их малые смещения относительно середины расстояния O–O. Стеклоподобное

состояние в PCHS в этой трактовке является ориентационным стеклом. При этом природа фрустрации взаимодействий менее ясна, чем в предположении, сделанном в работе [3].

Отметим, что колебания тетраэдрических групп, обеспечивающие возможность образования водородных связей в структуре [9], должны происходить с большими амплитудами. При вымораживании этих степеней свободы в области перехода следует ожидать изменения потенциальных барьеров, препятствующих диффузии. Между тем в широком интервале температур, включающем область перехода, наблюдается линейная температурная зависимость статической проводимости  $\sigma_0$  в координатах  $\ln(\sigma_0 T) - T^{-1}$  [15]. Возможно, эта зависимость соответствует некоторым усредненным параметрам позиционной подвижности протонов и не отображает достаточно детально их изменения при образовании стеклоподобного состояния.

Для получения более детальной информации о динамике протонов можно использовать ЯМР как прямой метод исследования. Если изотопическое замещение водорода дейтерием не приводит к изменению структуры кристалла [12], то для детального исследования динамики протонов и системы водородных связей может быть использован ЯМР на ядрах  $^2H$ . В отличие от протонов ядра дейтерия обладают электрическим квадрупольным моментом, что позволяет наблюдать хорошо разрешенные линии от различных структурных позиций протонов. Такой подход ранее нами был успешно использован при изучении позиционного обмена протонов в кристаллах гидроселенатов аммония и калия, принадлежащих к упомянутому выше семейству [16,17]. В настоящей работе метод ЯМР  $^2H$  использован для исследования динамики протонов линейных водородных связей и молекул  $H_2O$  в широком интервале температур, включающем переход в фазу протонного стекла.

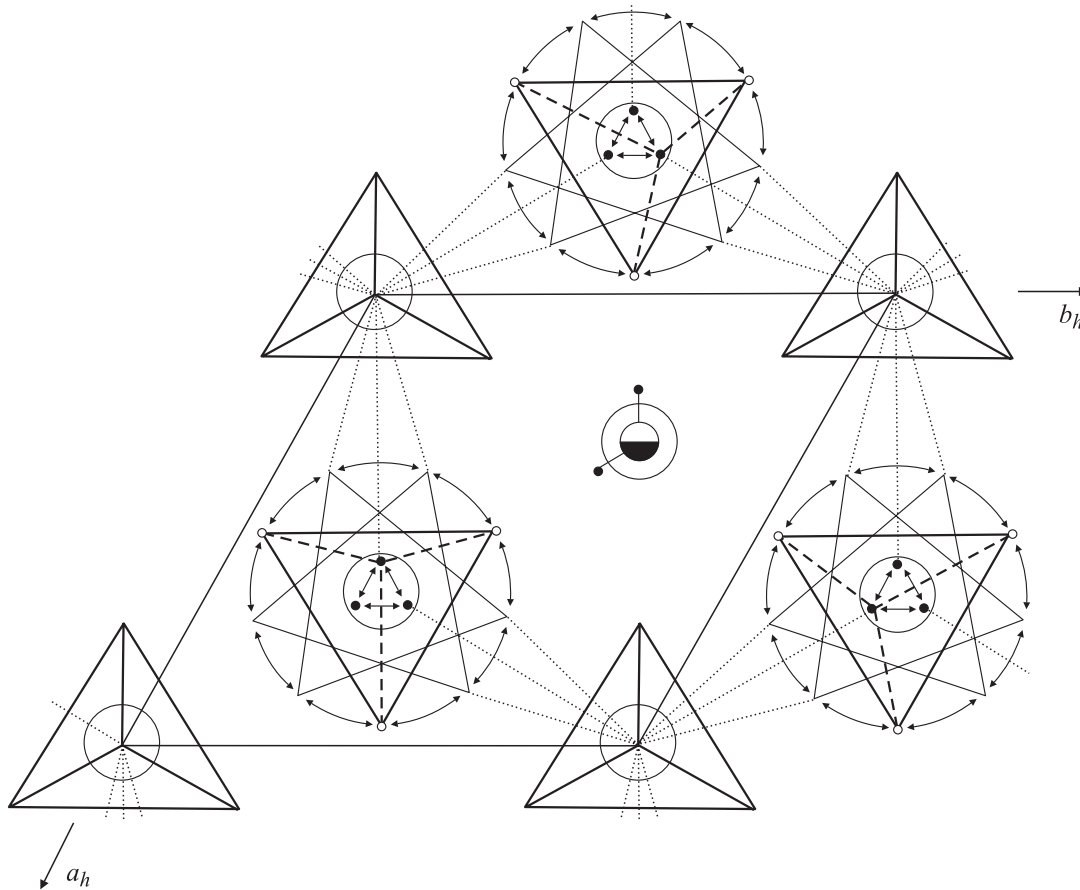
## 2. Экспериментальные результаты и отнесение спектров

Частично дейтерированные (60% протонов заменено на дейтерий) кристаллы  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot 0.5H_2O$  были выращены из водного раствора, содержащего соответствующее количество тяжелой воды. Измерения ЯМР-спектров дейтерия были выполнены на спектрометре AVANCE 300 на ларморовской частоте 46.073 МГц. Длительность  $90^\circ$  импульса составляла 4  $\mu s$ . Чтобы исключить влияние „мертвого времени“ приемника ЯМР-спектрометра, использовалась спин-эхо-последовательность с расстоянием между импульсами 20  $\mu s$ . Кроме того, для подавления уширения линий ЯМР  $^2H$  из-за диполь-дипольного взаимодействия с остающимися протонами использовалась протонная развязка. Спектры  $^2H$  в PCHS были исследованы в интервале 180–340 К, который определяется диапазоном рабочих температур датчика спектрометра.

На рис. 1, заимствованном из работы [9], приведена структура кристалла при комнатной температуре. Структурный мотив PCHS образован слоями тетраэдров, связанных сложной системой водородных связей. Показано положение трех структурно-неэквивалентных водородных связей  $O-H \cdots O$ , обозначенных как Н(1), Н(2), Н(3), в кристаллографических позициях 12*k*, 6*h* и 24*l* соответственно. Предполагается, что молекула воды в позиции 2*c* ориентационно разупорядочена.

Исходя из данных о структуре PCHS [9,10] при низких температурах должен наблюдаться сложный многокомпонентный спектр дейтеронного резонанса: как минимум, три дублета от трех структурно-неэквивалентных линейных водородных связей и дублеты молекул воды. При произвольной ориентации, когда направление магнитного поля не совпадает с осями симметрии, число линий дополнительно увеличивается за счет появления магнитно-неэквивалентных позиций. Для такого спектра должно быть выполнено отнесение пар линий к конкретным структурным позициям дейтериев. В молекулярных группах (в данном случае  $D_2O$ ) тензор градиента электрического поля (ГЭП) на дейтерии определяется в основном внутримолекулярными вкладками и однозначно связан с геометрией молекулы. Для  $D_2O$  известны константы квадрупольной связи и ориентация главных осей тензора, как в случае неподвижной молекулы воды, так и при реориентации относительно локальных осей симметрии [18]. Спектр дейтериев линейных водородных связей, объединяющих соседние тетраэдры  $SO_4$ , также может быть отнесен на основании определения тензоров ГЭП. Хорошо известно, что направление главной оси тензора ГЭП, соответствующей наибольшему главному значению  $V_{zz}$ , примерно совпадает с направлением водородной связи такого типа, а максимальное дублетное расщепление составляет около 200 kHz.

Были исследованы температурные зависимости спектров  $^2H$  в выбранных ориентациях кристалла в магнитном поле и ориентационные зависимости при 220 К. На рис. 2 представлена температурная зависимость спектра при ориентации кристалла, когда магнитное поле лежит в базальной плоскости (001) под углом  $8^\circ$  к оси *a*. При 340 К наблюдается спектр, состоящий из одной очень узкой линии на ларморовской частоте. Форма спектра указывает на полное усреднение квадрупольных взаимодействий диффузионной подвижностью протонов в системе водородных связей кислотных протонов и диффузией молекул воды по эквивалентным позициям в решетке. Необходимо отметить, что после нагрева до 340 К изменяется внешний вид кристалла и полностью восстанавливается форма зарегистрированного перед нагревом спектра. Как было показано ранее [14,19], это обстоятельство связано с определенными квазиобратимыми структурными изменениями, происходящими в PCHS в мезоскопическом масштабе при температурах выше 340 К. Поэтому измерения в интервале температур 300–220 К (рис. 2) были выполнены на образце, ранее не использованном при измерениях. При 300 К



**Рис. 1.** Проекция кристаллической структуры гексагональной фазы кристалла PCrHS на плоскость (001) [9]. Большие светлые кружки — атомы Cs; тетраэдры, представленные жирными линиями, —  $\text{SO}_4$ -группы; частично заполненный кружок (в центре рисунка) — молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Динамически разупорядоченная сеть водородных связей H(2) и H(3) обозначена пунктирными линиями между тетраэдрами, а маленькими светлыми кружками показаны водородные связи H(1), перпендикулярные плоскости (001) и связывающие тетраэдры S(1)  $\text{O}_4$ , маленькие темные кружки показывают три равновероятные позиции S(2)  $\text{O}_4$ -тетраэдра около гексагональной оси ( $6_3$ ), стрелки между ними обозначают либрации S(2)  $\text{O}_4$ -тетраэдра. Вращения тетраэдров показаны стрелками на самых больших кругах. Тетраэдры, образованные тонкими линиями, показывают другие возможные ориентации S(2)  $\text{O}_4$ -групп.

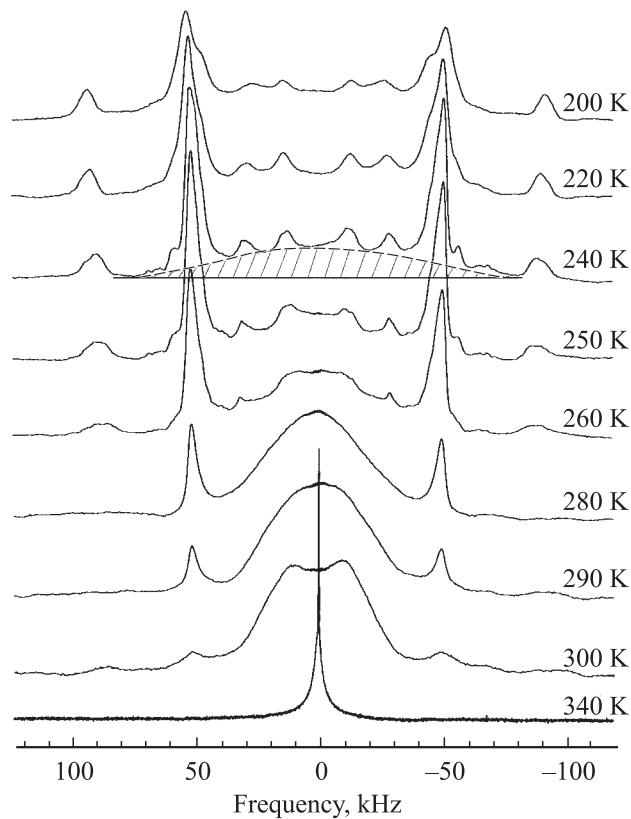
центральная линия уширяется, приобретая форму колокола, характерную для спектров  $^2\text{H}$  в переходной области, когда корреляционная частота движения ядер порядка величины квадрупольных расщеплений дублетов. На крыльях центральной линии видна структура, которая при дальнейшем понижении температуры переходит в растущие по интенсивности линии дублета с постоянным по температуре расщеплением 103 kHz. Формирование дублетного спектра указывает на существование протонной подсистемы с частотами позиционного обмена более низкими, чем квадрупольное дублетное расщепление. При  $T = 260$  K на фоне широкой центральной компоненты появляются три дублета с расщеплениями в 42, 71 и 174 kHz, которые формируются в интервале примерно 15 K вблизи точки перехода в фазу протонного стекла. При понижении температуры стабилизируется форма спектра, где кроме дублетов четко видна очень широкая и достаточно интенсивная

центральная компонента. Присутствие этой компоненты указывает на существование протонов, сохраняющих высокую частоту позиционного обмена при температурах значительно более низких, чем  $T_g$ .

Для отнесения дублетов спектра к определенным типам водородных связей были исследованы ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{6eQ}{4h} V_{zz}^{\text{LAB}} = \Phi_{zz}, \quad (1)$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $V_{zz}^{\text{LAB}}$  —  $z$ -компонента (поле  $\mathbf{H}_0$  направлено вдоль оси  $z$ ) тензора ГЭП на ядре. На основе ориентационных зависимостей квадрупольных расщеплений (1) могут быть найдены все компоненты  $V_{ij}$  тензоров ГЭП для каждой из структурно-неэквивалентных позиций дейтерия в кристалле в лабораторной системе координат. Для удобства сравнения с экспериментальными спектрами вместо компонент



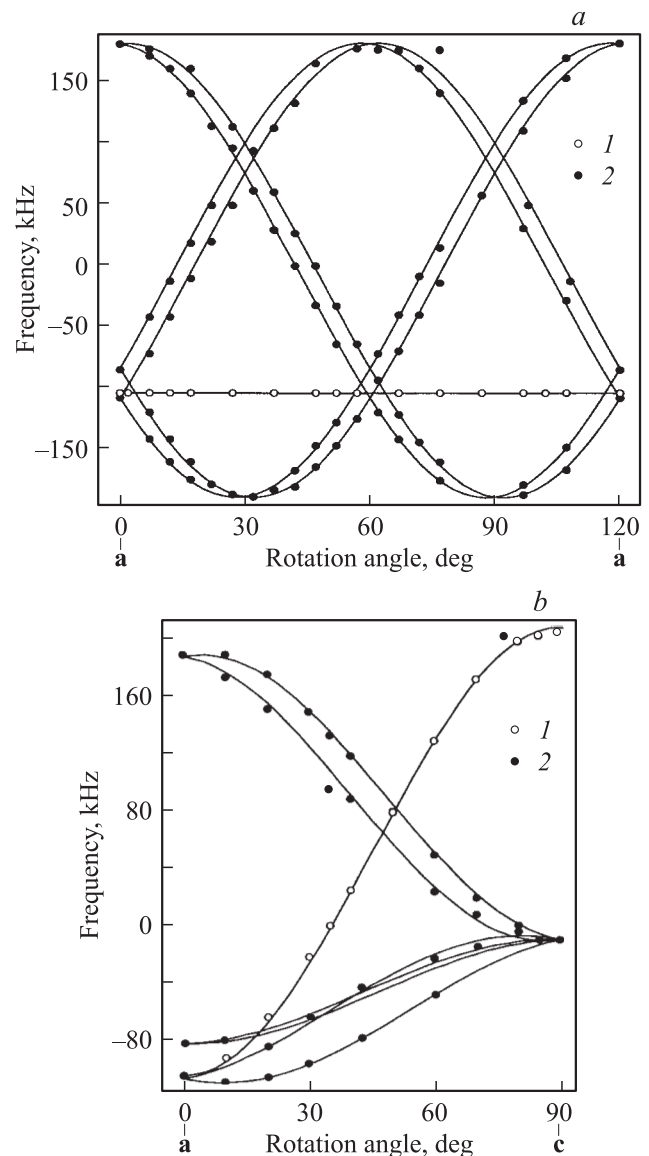
**Рис. 2.** Температурные зависимости спектров  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot 0.5H_2O$ . Внешнее магнитное поле  $H_0$  лежит в плоскости (001) и направлено под углом  $8^\circ$  к оси **a**. Штриховкой выделена широкая линия, принадлежащая протонам Н(2) и Н(3).

тензора ГЭП  $V_{ij}$  будем использовать значения квадрупольных расщеплений  $\Phi_{ij}$  в частотных единицах.

При вращении кристалла вокруг оси **c** во всех ориентациях магнитного поля в плоскости (001) расщепление дублета, появившегося ниже 300 К (рис. 3, *a*), постоянно и составляет 103 кГц. При вращении вокруг оси **a** (рис. 3, *b*) расщепление изменяется по закону  $3 \cos^2 \theta - 1$ , достигая максимального значения 206 кГц при ориентации  $H_0 \parallel c$ . Следовательно, тензор ГЭП аксиально-симметричен и его главная ось направлена вдоль оси **c** кристалла (см. таблицу). В структуре (рис. 1) это направление соответствует связи Н(1) ортогональной базальной плоскости. Из ориентационных зависимостей квадрупольных расщеплений дублетов, появляющихся в области перехода  $T_g$ , был определен тензор ГЭП с параметром асимметрии, близким к единице, и главным значением  $\Phi_{zz}$  около 200 кГц. Такой тензор характерен для молекул воды, флиппирующих относительно биссектрисы валентного угла D–O–D с частотой, много большей величины квадрупольного расщепления. На рис. 3 показаны ориентационные зависимости дублетных расщеплений для структурно-эквивалентных молекул  $D_2O$ , связанных осью симметрии  $b_3$ .

Направления главных осей тензора ГЭП (см. таблицу) определяют ориентацию молекулы воды относительно кристаллографических осей. Так, для флиппирующей молекулы воды  $V_{zz}$  перпендикулярна плоскости D–O–D,  $V_{yy}$  параллельна направлению D–D, а  $V_{xx}$  направлена вдоль биссектрисы угла D–O–D [18]. Появление дублетов вблизи  $T_g \approx 260$  К означает вымораживание диффузии молекул воды. Молекула воды случайным образом заселяет одно из шести равновероятных положений в гексагональной ячейке  $P6_3/mmc$ .

Широкая центральная компонента спектра, наблюдающаяся на рис. 2 при температурах ниже  $T_g$ , принадлежит протонам Н(2) и Н(3) сетки водородных связей, лежащей в плоскости (001). Из рис. 2 видно, что даже при самой низкой достигнутой в измерениях



**Рис. 3.** Ориентационные зависимости квадрупольных расщеплений при вращении кристалла вокруг оси **c** (*a*) и оси **a** (*b*). 1 — квадрупольные расщепления спектра дейтериев в позиции Н(1), 2 — спектр дейтериев молекул воды.

Параметры тензоров ГЭП при  $T = 220$  К для дейтронов водородных связей Н(1) и молекул  $D_2O$  кристалла РСНС

Н(1)				$D_2O$			
Главные значения тензоров ГЭП $\Phi_{ii}$ , kHz	Абсолютные значения направляющих косинусов относительно кристаллографических осей			Главные значения тензоров ГЭП $\Phi_{ii}$ , kHz	Абсолютные значения направляющих косинусов относительно кристаллографических осей		
	a	a*	c		a	a*	c
$\Phi_{xx} = -103$	1	0	0	$\Phi_{zz} = 190.8$	0.996	0.040	0.078
$\Phi_{yy} = -103$	0	1	0	$\Phi_{yy} = -180.6$	0.04	0.999	0.004
$\Phi_{zz} = 206$	0	0	1	$\Phi_{xx} = -10.2$	0.08	0.007	0.996

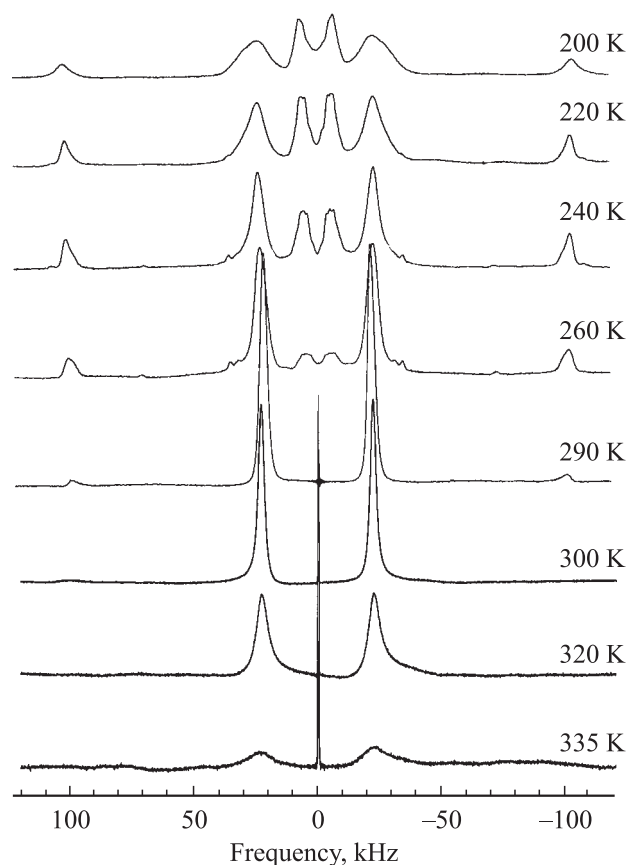
температуре дублеты с расщеплениями около 200 kHz для этих связей не формируются. Частота диффузии в плоскости (001), таким образом, значительно превышает максимальное квадрупольное расщепление. Рассчитать спектр в переходной области не представляется возможным, однако двумерный характер подвижности протонов хорошо виден из температурной зависимости спектров при  $H_0 \parallel c$  (рис. 4). При этой ориентации магнитного

поля от дейтеронов Н(2) и Н(3) наблюдается дублет с не зависящим от температуры расщеплением около 50 kHz и малой шириной компонент. С понижением температуры ширина компонент плавно растет, т.е. скорость обмена уменьшается, однако вплоть до самой низкой температуры в спектре при  $H_0 \parallel c$  также не происходит изменений, указывающих на вымораживание позиционного обмена между связями Н(2) и Н(3).

### 3. Обсуждение результатов

Координаты протонов в кристаллах группы  $Me_zH_y(AO_4)_{(z+y)/2} \cdot xH_2O$  не были определены. В основе гипотетической картины строения мостиковых Н-связей [9] лежит предположение о том, что эти связи флуктуационно возникают и разрываются при сложных тепловых движениях тетраэдрических групп. Как видно из рис. 1, в структуре имеется два вида тетраэдрических групп: „неподвижные“  $S(1)O_4$  и „подвижные“  $S(2)O_4$ . Последние не только реориентируются относительно оси симметрии  $b_3$ , но и испытывают либрационные качания большой амплитуды относительно центрального иона. Связь Н(1), направленная параллельно оси  $c$ , образуется только в том случае, когда мобильные тетраэдры соседних слоев находятся в средних равновесных положениях относительно оси  $b_3$  (рис. 1). Заселенность этой связи протоном составляет 1/3. Лежащая в базальной плоскости связь Н(2) образуется между вершиной неподвижного тетраэдра и совершающей качания относительно оси  $b_3$  вершиной подвижного тетраэдра. Заселенность этой связи равна 1/6. Образование связи Н(3) возможно только при угле либрации тетраэдра, близком к  $40^\circ$  [9]. Эта связь, лежащая приблизительно в плоскости (001), имеет заселенность 1/12. Отметим, что связи Н(2) и Н(3) возникают, когда тетраэдрические группы, участвующие в образовании связи, находятся в крайних положениях, соответствующих амплитудам их колебаний.

Данные спектров ЯМР указывают на существование в РСНС протонных подсистем с заметно различающимися временами корреляции позиционного обмена. Так, обмен протонами между водородной связью Н(1) и системой



**Рис. 4.** Температурные зависимости спектров  $Cs_3H_3(SO_4)_4 \cdot 0.5H_2O$  при  $H_0 \parallel c$ . Дублетный спектр с расщеплением 50 kHz принадлежит протонам Н(2) и Н(3), с расщеплением порядка 200 kHz — протонам Н(1), в центральной части спектра в области  $T_g$  появляются линии молекул  $D_2O$ .

связей, лежащих в плоскости (001), „вымерзает“ в шкале ЯМР значительно выше  $T_g$ . Параметры тензора ГЭП практически не изменяются в интервале температур 300–180 К, что свидетельствует о достижении предела медленных движений. Интересно отметить, что приведенный в таблице тензор ГЭП для протона H(1) соответствует среднему по времени положению протона на оси  $b_3$ , а не общему положению, размножаемому в структуре этой осью. Это возможно лишь при быстрой (в шкале ЯМР) реориентации тетраэдра S(2)O<sub>4</sub> относительно оси  $b_3$ . Приведенный в таблице вид тензора ГЭП сохраняется до самой низкой температуры, достигнутой в наших измерениях. В базальной плоскости, согласно данным ЯМР дейтерия, сохраняется быстрый позиционный обмен протонами между водородными связями. Количество флуктуационно-возникающих неглубоких минимумов потенциального рельефа значительно превышает число протонов, участвующих в обмене, что объясняет достаточно высокую протонную проводимость, сохраняющуюся в плоскости (001) в фазе протонного стекла. Полученные данные согласуются с сильной анизотропией протонной проводимости в PCHS, где проводимость вдоль оси  $c$  кристалла почти на два порядка величины ниже, чем в перпендикулярной плоскости [1,3].

Уширение центральной линии дейтеронного спектра на рис. 2 вплоть до исчезновения в шумах, так же как и уширение линий узкого дублета на рис. 4, определяется уменьшением с понижением температуры частоты позиционного обмена протонов между H-связями, лежащими в базальной плоскости. Однако этот процесс, наблюдаемый в очень широком температурном интервале, не обнаруживает критического замедления в области фазового перехода. Изменение температурного поведения долговременной диэлектрической релаксации вблизи 240 К, таким образом, не связано с критическим замедлением диффузионной динамики протонов, как предполагалось в работе [3]. В области перехода не отмечено также изменения параметров диффузионного движения протонов в сетке H-связей плоскости (001).

Появление в спектре дублетов молекул воды, зафиксированных в возможных равновесных положениях, происходит в узком интервале температур, совпадающем с областью перехода в стеклоподобную фазу (рис. 2 и 3). Локализация H<sub>2</sub>O случайным образом примерно в половине ее равновесных позиций, размножаемых осью  $b_3$ , приводит к некоторой неоднородности ситуации в структуре. Молекулы воды входят в координационные полиэдры Cs(1) и Cs(2). Полиэдры, таким образом, различны для случаев занятой и пустой вакансии H<sub>2</sub>O. Кроме того, согласно данным ИК-спектроскопии, слабые водородные связи, образуемые молекулами воды с различными конгломератами типа H–SO<sub>4</sub>–H, стабилизируют эти конфигурации в местах локализации воды [13]. Происходящее случайным образом вымораживание молекул воды при ее нестехиометрическом содержании вполне может быть

причиной фрустрации взаимодействий и возникновения стеклоподобной структуры.

## 4. Заключение

Отметим, что существование пространственной группы  $P6_3/mmc$  до низких температур в структуре PCHS [10], по-видимому, тесно связано с сохранением динамического разупорядочения структуры стеклоподобной фазы.

В пользу этого свидетельствуют обнаружение реориентации подвижного тетраэдра относительно оси  $b_3$  ниже  $T_g$  и отсутствие при переходе заметного в спектрах ЯМР изменения параметров диффузии протонов в базальной плоскости. Отметим также, что при вымораживании либрации подвижного тетраэдра на угол, близкий к 40° (тетраэдры в соответствующих позициях представлены тонкими линиями на рис. 1), должна происходить потеря оси симметрии  $b_3$ . Не очень понятно, каким образом ниже  $T_g$  происходит ее восстановление как гексагональной оси средней структуры. Учитывая сложный характер ориентационной подвижности тетраэдрических групп, можно предположить, что реальная картина тепловых колебаний может быть несколько другой, чем предложена в работе [9]. При переходе в стеклоподобное состояние возможно изменение характера колебаний тетраэдрических групп, а не полное вымораживание ориентационных степеней свободы. С этой точки зрения представляют интерес экспериментальное определение положения связей H(2) и H(3) методом ЯМР и определение характера усреднения тензоров ГЭП на ядрах <sup>2</sup>H. Для этого необходимо провести измерения при температурах ниже 130 К, т.е. существенно более низких, чем позволяет стандартный датчик спектрометра.

Авторы благодарят В.В. Долбинину за предоставление монокристалла PCHS.

## Список литературы

- [1] A.I. Baranov, O.A. Kabanov, B.V. Merinov, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **127**, 257 (1992).
- [2] А.И. Баранов. *Кристаллография* **48**, 1081 (2003).
- [3] А.И. Баранов, О.А. Кабанов, Л.А. Шувалов. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 542 (1993).
- [4] Yu.I. Yuzyuk, V.P. Dmitriev, L.M. Rabkin, F. Smutny, I. Gregora, V.V. Dolbinina, L.A. Shuvalov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 3965 (1996).
- [5] E. Courtens. *Ferroelectrics* **72**, 229 (1987).
- [6] Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов. *ФТТ* **39**, 89 (1997).
- [7] A.I. Baranov, E.D. Yakushkin, D.J. Jones, J. Roziere. *Solid State Ion.* **125**, 99 (1990).
- [8] A.I. Baranov. *Ferroelectrics* **265**, 87 (2002).
- [9] B.V. Merinov, A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, J. Schneider, H. Schulz. *Solid State Ion.* **74**, 53 (1994).
- [10] B.V. Merinov, R. Melzer, R.E. Lechner, D.J. Jones, J. Roziere. *Solid State Ion.* **97**, 161 (1997).

- [11] A.V. Belushkin, M. Bull, C. Carlile, S.G. Lushnikov, L. Rosta, L.A. Shuvalov, D. Torok, B.T.M. Willis. *Physica B* **241**, 484 (1998).
- [12] S.G. Lushnikov, A.V. Belushkin, A.I. Beskrovnyi, A.I. Fedoseev, S.N. Gvasaliya, L.A. Shuvalov, V.H. Schmidt. *Solid State Ion.* **125**, 119 (1999).
- [13] Yu.I. Yuzyuk, V.P. Dmitriev, V.V. Loshkarev, L.M. Rabkin, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **167**, 53 (1995).
- [14] S. Waplak, W. Bernadski, A.I. Baranov, L.A. Shuvalov. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 4813 (1997).
- [15] A.I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Yu. Vinnichenko, D.J. Jones, B. Bonnet. *Solid State Ion.* **97**, 153 (1997).
- [16] Yu.N. Ivanov, J. Totz, D. Michel, G. Klotzsch, A.A. Sukhovskiy, I.P. Aleksandrova. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 3751 (1999).
- [17] Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Д. Михель. *ФТТ* **48**, 1606 (2006).
- [18] G. Soda, T. Chida. *J. Chem. Phys.* **50**, 439 (1969).
- [19] A.I. Baranov, B.V. Merinov, V.S. Ryabkin, E.P. Efremova. *Ferroelectrics* **302**, 29 (2004).