

## Переходное структурное состояние порядок—порядок в монооксиде титана $\text{TiO}_{1.0}$

© М.Г. Костенко<sup>1</sup>, С.В. Шарф<sup>2</sup>, А.А. Ремпель<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт математики и механики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 октября 2016 г.  
В окончательной редакции 16 ноября 2016 г.)

Предложен новый класс дефектных структур, в которых точечные дефекты кристаллической решетки занимают узлы одновременно двух разных сверхструктур. Образование данных структурных модификаций обусловлено равновесным фазовым переходом порядок—порядок второго рода, который не протекает до конца. На примере атомно-вакансионного упорядочения в монооксиде титана  $\text{TiO}_{1.0}$  исследовано допустимое соотношение между параметрами дальнего порядка в структурной модификации, образованной сочетанием моноклинной  $(M_5X_5)_{\text{mon}}$  (пространственная группа  $C2/m$  ( $A2/m$ )) и кубической  $(M_5X_5)_{\text{cub}}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктур. С помощью термодинамических расчетов показано, что предлагаемая структурная модификация является равновесной и должна реализоваться вместо предполагаемой высокотемпературной кубической фазы  $(\text{Ti}_5\text{O}_5)_{\text{cub}}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-00636).

Вычисления проведены на суперкомпьютере „Уран“ ИММ УрО РАН.

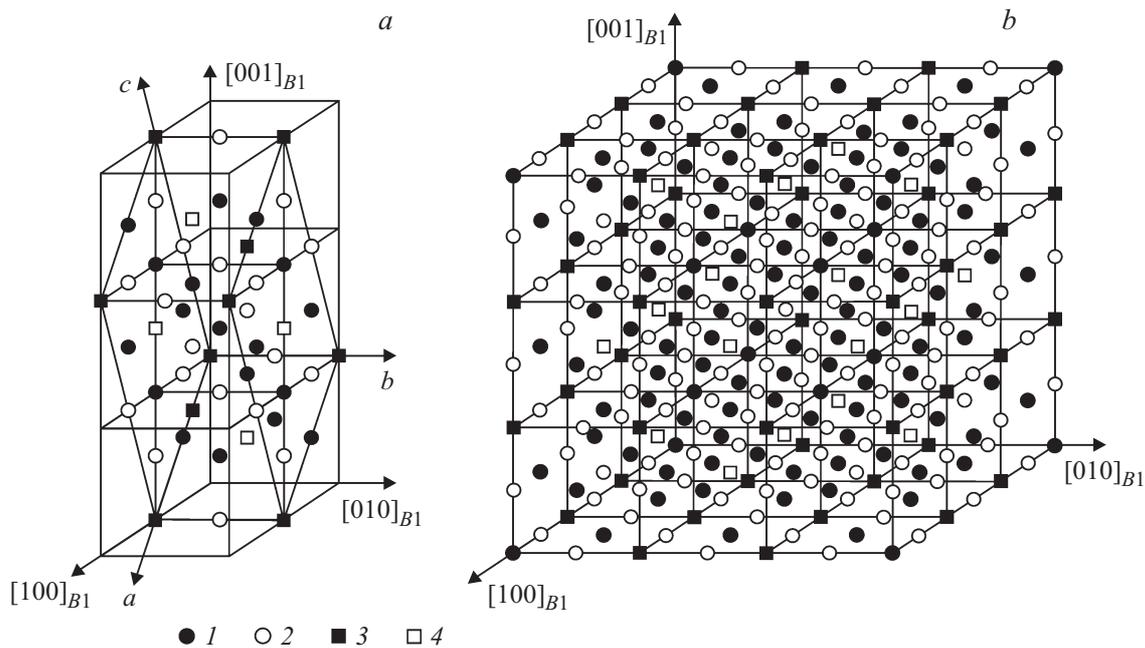
DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44489.400

Для многих соединений переходных металлов характерно высокое содержание структурных вакансий [1]. Структурная вакансия представляет собой узел кристаллической решетки, не занятый атомом. Соединения со структурными вакансиями в настоящее время активно исследуются в связи с уникальностью их физико-химических свойств [2–8]. В зависимости от количества и способа размещения вакансий по узлам базисной кристаллической структуры возможно образование множества разнообразных фаз и модификаций [1]. В то же время особенности дефектных кристаллических структур с вакансиями, а также их связь с физическими свойствами до сих пор полностью не объяснены. Показательным примером является нестехиометрический монооксид титана  $\text{TiO}_y$  [9–24]. Соединение обладает базисной структурой  $B1$  и содержит структурные вакансии как в металлической, так и в неметаллической подрешетке. Доля вакантных узлов при стехиометрическом составе ( $y = 1$ ) около 15% для каждой подрешетки. При отклонении от стехиометрии содержание вакансий в одной из подрешеток может достигать 25 at% [12]. С учетом дефектности реальный состав соединения записывают в виде  $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$  или  $M_x \blacksquare_{1-x} X_z \square_{1-z}$ , где  $y = z/x$ ,  $\blacksquare$  и  $\square$  — структурные вакансии металлической (титановой) и неметаллической (кислородной) подрешеток соответственно.

Упорядочение вакансий в монооксиде титана обнаружено авторами [9,10], а также [11]. В работах [9,10] подробно исследована упорядоченная моноклинная фаза со сверхструктурой  $(M_5X_5)_{\text{mon}}$  (пространственная группа

$A2/m$  ( $c2/m$ )), которая образуется из неупорядоченной кубической фазы в результате отжига в течение 50 h при температуре 950°C. При обработке данных эксперимента по электронной микродифракции предложена модель распределения вакансий в упорядоченной фазе (рис. 1, *a*) и найдены параметры элементарной ячейки. В работе [11] помимо моноклинной фазы, термодинамически равновесной ниже 980°C, упоминается фаза с кубической симметрией, пространственную группу которой точно определить не удалось. Упорядоченная кубическая фаза равновесна в диапазоне температур от 980 до 1250°C, выше 1250°C равновесна неупорядоченная кубическая фаза, симметрия которой соответствует симметрии базисной кристаллической структуры  $B1$ .

Позднее эксперименты по упорядочению структурных вакансий проводились авторами [13,14]. Образцы неупорядоченной кубической фазы отжигались при температуре 1057°C в течение 3 h, а затем их структура исследовались методом рентгеновской дифракции. На рентгенограмме [13,14] отоженных образцов обнаружены сверхструктурные рефлексы, анализ которых привел к той же модели моноклинной фазы, которая была предложена в работах [9,10]. Однако теоретическая рентгенограмма, рассчитанная для сверхструктуры  $(M_5X_5)_{\text{mon}}$ , не дала удовлетворительного согласия с экспериментальной. Образцы упорядоченного монооксида титана, синтезированные авторами [9,10], в дальнейшем исследовались методом электронной микродифракции [15–17]. Результаты [15–17] также не удается исчерпывающе объяснить с помощью модели моноклинной сверхструктуры



**Рис. 1.** Положение моноклинной  $(M_5X_5)_{\text{mon}}$  [13,14] (a) и кубической  $(M_5X_5)_{\text{cub}}$  [18–20] (b) элементарных ячеек в базисной структуре  $B1$ . 1 — позиция подрешетки атомов титана, 2 — позиция подрешетки атомов кислорода, 3 — позиции подрешетки титановых вакансий, 4 — позиции подрешетки кислородных вакансий. Показаны кристаллографические направления структуры  $B1$  и моноклинной сверхструктуры.

$(M_5X_5)_{\text{mon}}$ . Попытка наблюдения структурных вакансий в направлении  $[112]_{B1}$  методом просвечивающей электронной микроскопии с высоким атомным разрешением, предпринятая в [15,16], не дала периодическую картину расположения вакансионных каналов, свойственных моноклинной сверхструктуре.

Одно из возможных объяснений противоречий в результатах [13–17] дано в работах [18–20], в которых предложена модель кубической сверхструктуры  $(M_5X_5)_{\text{cub}}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ), вероятно наблюдаемой в эксперименте [10] (рис. 1, b). Данная структурная модель удовлетворительно описывает распределение сверхструктурных рефлексов на картине микродифракции [15–17], но не позволяет дать исчерпывающее объяснение результатам [13,14].

Причина разногласий [13–20], по-видимому, заключается в том, что авторами [13–20] рассматривался случай идеального дальнего порядка в сверхструктурах, когда все вакансии располагаются строго в узлах образующейся при упорядочении подрешетки вакансий. В реальных упорядоченных фазах могут наблюдаться эффекты, связанные с частичным разупорядочением, при котором часть вакансий остается в подрешетке атомов. В частности, в работе [24] обнаружено понижение энергии основного состояния соединения при введении в структуру частично упорядоченной модификации корреляционного ближнего порядка [1,25] одновременно с дальним порядком.

В настоящей работе предложено и исследовано принципиально новое структурное состояние, при котором

остающиеся в подрешетке атомов вакансии размещаются не по типу корреляционного ближнего порядка [1,25], а таким образом, что они занимают узлы вакансионной подрешетки другой сверхструктуры. В этом случае в упорядоченной фазе сосуществуют одновременно две разные сверхструктуры, а образованную таким образом структурную модификацию можно рассматривать как переходное состояние между двумя упорядоченными фазами.

Рассмотрим особенности структуры переходного состояния на примере сочетания сверхструктур  $(M_5X_5)_{\text{mon}} \equiv (M_{10}\blacksquare_2X_{10}\square_2)_{\text{mon}}$  и  $(M_5X_5)_{\text{cub}} \equiv (M_{90}\blacksquare_{18}X_{90}\square_{18})_{\text{cub}}$  (в обозначении сверхструктур с учетом состава указано количество вакансий в их элементарных ячейках [18]). При пространственном совмещении двух сверхструктур часть узлов подрешеток вакансий будет принадлежать только моноклинной сверхструктуре, часть — только кубической, а часть окажется общей. Степень упорядоченности вакансий в сверхструктуре характеризуется параметром дальнего порядка  $\eta$ , который, согласно [13,14,18–20], связан с количеством вакансий  $v$  в подрешетке вакансий сверхструктур  $(M_5X_5)_{\text{mon}}$  и  $(M_5X_5)_{\text{cub}}$  соотношением

$$\eta = \frac{6}{5}v - \frac{1}{5}. \quad (1)$$

Предлагаемую переходную структуру следует описывать двумя параметрами дальнего порядка: вычисленным для моноклинной структуры  $\eta_{\text{mon}}$  и вычисленным для кубической структуры  $\eta_{\text{cub}}$ . Рассмотрим, какими

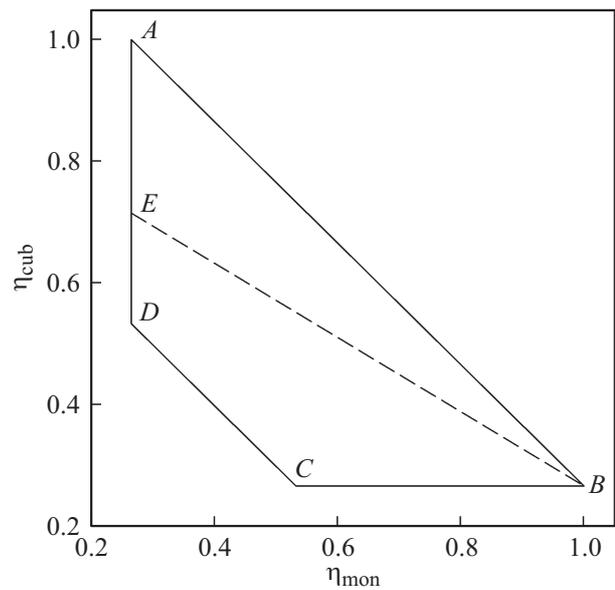
могут быть соотношения между этими параметрами. Обозначим через  $v_{\text{mon}}$  долю вакансий в узлах подрешетки вакансий моноклинной сверхструктуры, которые не являются общими с узлами вакансионной подрешетки кубической сверхструктуры, соответствующую долю в кубической сверхструктуре — через  $v_{\text{cub}}$ , а долю вакансий в общих для двух сверхструктур узлах вакансионных подрешеток — через  $v_{\text{joint}}$ . Суммарная доля вакансий в подрешетке вакансий моноклинной сверхструктуры составит  $v_{\text{mon}} + v_{\text{joint}}$ . Если вакансии располагаются только в узлах подрешеток вакансий, то справедливо соотношение  $v_{\text{mon}} + v_{\text{cub}} + v_{\text{joint}} = 1$ , с учетом которого из выражения (1), записанного отдельно для моноклинной и кубической сверхструктур, можно найти, что

$$\eta_{\text{cub}} = -\eta_{\text{mon}} + \frac{6}{5} v_{\text{joint}} + \frac{4}{5}. \quad (2)$$

Таким образом, область допустимых соотношений между параметрами дальнего порядка будет определяться вертикальным сдвигом прямой, описываемой уравнением (2), а максимальная величина сдвига будет зависеть только от количества общих для двух сверхструктур узлов подрешеток вакансий.

При анализе вариантов возможного пространственного размещения одной сверхструктуры относительно другой в матрице базисной кристаллической структуры  $B1$  обнаружено, что количество общих узлов подрешетки вакансий может составлять 0, 22.23 или 38.89% от общего количества вакансий. Соответственно существует три варианта изменения  $v_{\text{joint}}$ :  $v_{\text{joint}} = 0$ ,  $0 \leq v_{\text{joint}} \leq 0.2223$  и  $0 \leq v_{\text{joint}} \leq 0.3889$ . В первом случае область допустимых значений вырождается в линию. В двух других случаях область допустимых значений помимо выражения (1) будет определяться условиями  $\eta_{\text{mon}} \geq \eta_{\text{mon}}^{\text{min}}$  и  $\eta_{\text{cub}} \geq \eta_{\text{cub}}^{\text{min}}$ , поскольку в противном случае чисто моноклинных или чисто кубических вакансионных позиций будет недостаточно, чтобы вместить все имеющееся в соединении количество вакансий. Значения  $\eta_{\text{mon}}^{\text{min}}$  и  $\eta_{\text{cub}}^{\text{min}}$  находятся из выражения (1) подстановкой  $v = 0.2223$  или  $v = 0.3889$  и составляют  $\eta_{\text{mon}}^{\text{min}} = \eta_{\text{cub}}^{\text{min}} = 0.067$  и  $\eta_{\text{mon}}^{\text{min}} = \eta_{\text{cub}}^{\text{min}} = 0.2667$  соответственно.

На рис. 2 изображена область допустимых значений параметров для случая  $0 \leq v_{\text{joint}} \leq 0.3889$ . В точке  $A(0.2667, 1.0)$  все чисто моноклинные позиции подрешетки вакансий заняты атомами, в точке  $B(1.0, 0.2667)$  наблюдается аналогичная ситуация для кубической сверхструктуры. Точки, лежащие на отрезке  $CD$ , характеризуют структурные состояния, при которых количество вакансий в общих вакансионных позициях равно нулю. При движении по отрезку  $BE$  вакансии из чисто моноклинных и общих позиций равновероятно переходят в чисто кубические вакансионные позиции. Формально структурный переход моноклинной фазы в кубическую можно моделировать движением по любой произвольной траектории внутри области  $ABCD$ . Обоснованным выглядит движение по отрезку  $BA$ , поскольку в этом случае требуется наименьшее количество перемещений вакансий из одной сверхструктуры в другую.

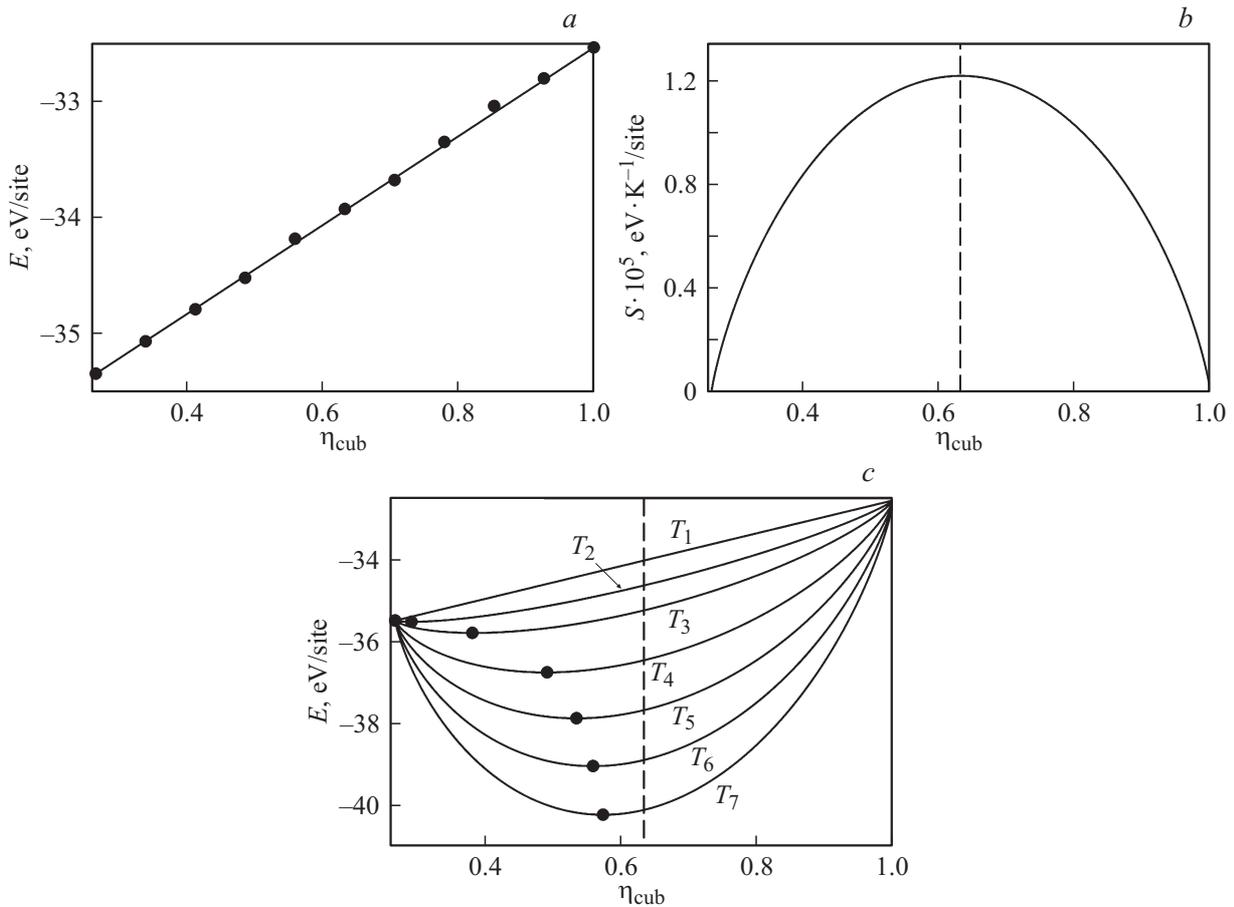


**Рис. 2.** Область возможных соотношений между параметрами дальнего порядка моноклинной и кубической сверхструктур  $M_5X_5$  для случая  $0 \leq v_{\text{joint}} \leq 0.3889$ .

Рассмотрим термодинамическое обоснование существования переходного состояния  $(M_5X_5)_{\text{mon}} - (M_5X_5)_{\text{cub}}$  в монооксиде титана. Равновесная структурная модификация соответствует минимуму свободной энергии  $F = E - TS$  при данной температуре  $T$ . Вычисление точных зависимостей внутренней энергии  $E$  и энтропии  $S$  от параметров порядка *ab initio* методами в настоящее время не представляется возможным. Тем не менее возможна качественная оценка поведения системы при различных температурах, а также определение рода фазового перехода с использованием простых моделей [26,27]. В монооксиде титана существенным является ионный тип связи [21–23], поэтому при расчете внутренней энергии возможно использование модели точечных зарядов. Несмотря на то что данная модель не позволяет рассчитать точные значения критических параметров порядка и температур фазовых переходов, она приводит к верным выводам о качественном поведении системы с повышением температуры [26]. Корректное использование более точных методов для расчета энергии  $E$  [27] затруднительно из-за слишком большого размера элементарной ячейки кубической сверхструктуры. Будем считать, что вместо атомов в узлах решетки размещаются точечные заряды  $+2e$  (титан) и  $-2e$  (кислород). Заряд вакансий примем равным нулю. Энергия взаимодействия  $\epsilon_{ij}$  двух точечных зарядов  $q_i$  и  $q_j$ , отдаленных на расстояние  $r_{ij}$ , определяется формулой

$$\epsilon_{ij} = \frac{k}{r_{ij}} q_i q_j,$$

где  $k$  — постоянная. Чтобы найти полную энергию  $E$  электростатического взаимодействия ионов кристалла,



**Рис. 3.** Зависимости внутренней энергии (а), конфигурационной энтропии (b) и свободной энергии при различных температурах ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_7$ ) (с) от параметра дальнего порядка кубической сверхструктуры  $(M_5X_5)_{\text{cub}}$ . Отмечены минимумы свободной энергии. Штриховой линией обозначена асимптота для минимумов, соответствующая максимуму энтропии.

нужно суммировать энергию взаимодействия всех возможных пар ионов  $i, j$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \varepsilon_{ij},$$

где  $N$  — суммарное количество узлов решетки  $B1$  кристалла. Зависимость  $E(\eta_{\text{cub}})$ , рассчитанная с помощью суперкомпьютерного моделирования для кристалла кубической формы размером  $204 \times 204 \times 204$  узлов при переходе из моноклинной структуры в кубическую по траектории  $BA$ , представлена на рис. 3, а. Данные при  $\eta_{\text{cub}} \neq 0.2667$  ( $\eta_{\text{мон}} \neq 1$ ) и  $\eta_{\text{cub}} \neq 1$  ( $\eta_{\text{мон}} \neq 0.2667$ ) получены усреднением для двадцати кристаллов с различным конкретным расположением вакансий в чисто моноклинных и чисто кубических вакансионных позициях. Результаты вычислений аппроксимированы уравнением прямой

$$E = -36.366 + 3.836\eta_{\text{cub}} \text{ [eV/site]}.$$

Энтропия может быть оценена как конфигурационная энтропия, возникающая вследствие некоторой доли

беспорядка в чисто моноклинных и чисто кубических вакансионных позициях при  $\eta_{\text{cub}} \neq 0.2667$  и  $\eta_{\text{cub}} \neq 1$ , и найдена по формуле Больцмана

$$S = k_B \ln \Omega, \tag{3}$$

где  $\Omega$  — число микросостояний системы, с помощью которых реализуется данное макросостояние,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Величина  $\Omega$  определяется для некоторой группы узлов комбинаторной формулой

$$\Omega = \frac{M!}{k!(M - K)!},$$

где  $M$  — число узлов в рассматриваемой группе,  $K$  — число узлов данной подрешетки, занятых атомами либо вакансиями. В принятой для расчета модели беспорядок возможен только в чисто моноклинных или чисто кубических вакансионных позициях. Расчет зависимости  $E(\eta_{\text{cub}})$  следует вести отдельно по двум группам позиций, а энтропия кристалла определяется как сумма энтропий рассматриваемых групп

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{мон}} + S_{\text{cub}}. \tag{4}$$

Логарифмирование факториалов осуществляется по формуле Стирлинга

$$\ln N! \approx N \ln N - N.$$

Тогда с учетом свойств логарифма выражение (3) преобразуется к виду

$$S = k_B(M \ln K - K \ln K - (M - K) \ln(M - K)), \quad (5)$$

и задача, таким образом, сводится к нахождению величин  $M$  и  $K$ .

Если процессы упорядочения в титановой и кислородной подрешетках происходят одинаковым образом, то  $M$  и  $K$  можно вычислять суммарно для металлических и кислородных вакансионных позиций. Если всего в кристалле  $N$  узлов структуры  $B1$ , то, согласно особенностям сверхструктур  $M_5X_5$ , на долю вакансий приходится  $\frac{1}{6}N$  узлов, причем в принятой модели 38.89% из них не вносят вклада в конфигурационную энтропию. Поэтому  $M$  составит

$$M = \frac{1}{6} 0.6111N. \quad (6)$$

$K$  в отличие от  $M$  является зависящей от параметра порядка величиной. Согласно [6–13] доля атомов в подрешетке вакансий сверхструктуры типа  $M_5X_5$  составляет  $\frac{5}{6} - \frac{5}{6}\eta$ . При этом, поскольку 38.89% узлов всегда вакантно, количество атомов, вносящих вклад в энтропию, будет больше в  $1/0.6111$  раз. В итоге получается, что

$$K = M \left( \frac{5}{6} - \frac{5}{6}\eta \right) / 0.6111. \quad (7)$$

Для удобства вместо  $K$  введем величину  $K' = K/M$ , а вместо  $M$  — величину  $M' = M/N$ . С учетом (6) и (7) выражение (5) преобразуется к виду

$$S = k_B N M' (\ln M' - K' \ln M' K' - (1 - K') \ln(M' - M' K')). \quad (8)$$

Зависимость  $S_{\text{tot}}(\eta_{\text{cub}})$ , вычисленная с учетом (4), (8) и соотношения (2) между  $\eta_{\text{cub}}$  и  $\eta_{\text{mon}}$  при  $v_{\text{joint}} = 0.3889$ , приведена на рис. 3, *b*. Конфигурационная энтропия имеет максимум при  $\eta_{\text{cub}} = 0.6333$ , т.е. когда вакансии поровну распределены между чисто моноклинными и чисто кубическими вакансионными позициями.

На рис. 3, *c* показаны зависимости свободной энергии  $F = E - TS$  от параметра дальнего порядка кубической сверхструктуры, вычисленные при различных температурах. Равновесные значения параметра дальнего порядка, соответствующие минимуму свободной энергии, постепенно увеличиваются с ростом температуры и асимптотически приближаются к значению 0.6333. Подобное поведение структурного параметра характерно для фазового перехода второго рода. В действительности максимально возможное значение параметра порядка не будет достигнуто, так как при некоторой температуре выгодным окажется состояние с еще большей конфигурационной энтропией, вызванное разупорядочением вакансий

и в кубической, и в моноклинной сверхструктурах. Произойдет фазовый переход порядок–беспорядок с образованием неупорядоченной кубической фазы. Необходимо отметить, что превращение порядок–порядок не протекает до конца, т.е. идеально упорядоченная кубическая фаза  $(Ti_5O_5)_{\text{cub}}$  [11,18–20] ни при каких температурах не является термодинамически равновесной, вместо нее образуется особое структурное состояние, в котором вакансии распределены по подрешеткам сразу двух сверхструктур. Последовательность равновесных фазовых превращений, происходящих в монооксиде титана при повышении температуры, должна выглядеть следующим образом: моноклинная фаза  $(Ti_5O_5)_{\text{mon}}$ –переходное состояние  $(Ti_5O_5)_{\text{mon}} - (Ti_5O_5)_{\text{cub}}$ –неупорядоченная кубическая фаза  $TiO_{1.0}$ . В эксперименте [13,14] низкотемпературную моноклинную упорядоченную фазу не удалось получить, так как использовались более высокие температуры и меньшее время отжига, чем в оригинальных работах [9,10].

Таким образом, в настоящей работе предложена новая модель распределения структурных вакансий в упорядоченных фазах. Эта модель принципиально отличается от предыдущих тем, что превращение из упорядоченного состояния в неупорядоченное проходит через частичное образование высокотемпературных сверхструктур, которые сами по себе не являются равновесными, а играют роль дополнительных и необходимы для увеличения энтропийного вклада в свободную энергию упорядоченной фазы при повышении температуры. Структурные особенности переходных состояний в соединениях с атомно-вакансионным упорядочением [1], а также их влияние на электронную структуру и физические свойства требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения. По аналогии со структурными вакансиями может быть рассмотрено перераспределение атомов замещения или внедрения. Интерес представляет исследование возможности образования переходных состояний в сплавах и твердых растворах, для которых известны низкотемпературные и высокотемпературные упорядоченные фазы. Многие высокотемпературные упорядоченные фазы, по-видимому, представляют собой сочетания двух или более сверхструктур, так как повышенные температуры предполагают некоторую долю беспорядка вследствие роста вклада конфигурационной энтропии.

## Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin, etc. (2001). 607 p.
- [2] V. Bragaglia, F. Arciprete, W. Zhang, A.M. mio, E. Zallo, K. Perumal, A. Giussani, S. Cecchi, J.E. Boschker, H. Riechert, S. Privitera, E. Rimini, R. Mazzarello, R. Calargo. Sci. Rep. 6, 23843 (2016).
- [3] C. Xie, A.R. Oganov, D. Li, T.T. Debela, N. Liu, D. Dong, Q. Zeng. Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 12299 (2016).

- [4] X. Chong, Y. Jiang, R. Zhou, J. Feng. RSC Adv. **4**, 44959 (2014).
- [5] А. И. Гусев. ЖЭТФ **147**, 5, 984 (2015).
- [6] А.А. Валеева, С.З. Назарова, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **101**, 4, 276 (2015).
- [7] А.И. Гусев. ЖЭТФ **147**, 1, 105 (2015).
- [8] А.И. Гусев, А.С. Курлов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров. Письма в ЖЭТФ **102**, 3, 179 (2015).
- [9] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. Nature **210**, 934 (1966).
- [10] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. Acta Cryst. **23**, 307 (1967).
- [11] E. Hilti. Naturwissenschaften **55**, 130 (1968).
- [12] M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss. Phys. Rev. B **5**, 2775 (1972).
- [13] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **71**, 11, 675 (2000).
- [14] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорган. материалы **37**, 716 (2001).
- [15] А.А. Валеева, Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **77**, 1, 28 (2003).
- [16] А.А. Валеева, Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. ФТТ **45**, 1, 84 (2003).
- [17] А.А. Валеева, А.И. Гусев. ФТТ **48**, 9, 1598 (2006).
- [18] А.И. Гусев, А.А. Валеева. Письма в ЖЭТФ **96**, 6, 400 (2012).
- [19] А.И. Гусев. ЖЭТФ **144**, 2, 340 (2013).
- [20] A.I. Gusev. J. Solid State Chem. **199**, 181 (2013).
- [21] J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **5**, 2764 (1972).
- [22] J. Graciani, A. Márquez, J.F. Sanz. Phys. Rev. B **72**, 054117 (2005).
- [23] M.G. Kostenko, A.V. Lukoyanov, V.P. Zhukov, A.A. Rempel. J. Solid State Chem. **204**, 146 (2013).
- [24] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф, А.В. Лукоянов. Письма в ЖЭТФ **102**, 2, 94 (2015).
- [25] A.A. Rempel, A.I. Gusev. Phys. Status Solidi B **160**, 389 (1990).
- [26] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **53**, 9, 1808 (2011).
- [27] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, А.В. Лукоянов. ЖЭТФ **143**, 6, 1097 (2013).