Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 11, с. 733 – 739 © 2021 г. 10 июня

Граница раздела в гетероноструктуре Ag_2S/ZnS

С. И. Садовников[1)], А. И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 2021 г.
После переработки 29 апреля 2021 г.
Принята к публикации 29 апреля 2021 г.

Строение гетеронаноструктур Ag_2S/ZnS рассмотрено с учетом морфологии и упругих свойств монокристаллических частиц сульфидов Ag_2S и ZnS. Рассмотрено размещение атомов S в плоскостях (111) кубических аргентита и сфалерита. Оценены константы упругой жесткости c_{11}, c_{12}, и c_{44} кубических аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS при температуре 300 K. Показано, что морфологически и энергетически наиболее вероятно образование гетероструктур Ag_2S/ZnS, в которых границу раздела создают плоскости (111) кубических сфалерита ZnS и аргентита β-Ag_2S. Расчет универсального критерия анизотропии упругих свойств показал, что изученные кубические сульфиды серебра и цинка упруго анизотропны.

DOI: 10.31857/S1234567821110057

Гетеронаноструктуры на основе нанокристаллических полупроводниковых сульфидов Ag_2S и ZnS позволяют регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваются как перспективные наноматериалы для твердотельных УФ-лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления, для применения в фотокатализе [1–4].

Одним из основных методов получения гетеронаноструктур нанокристаллических сульфидов цинка и серебра является соосаждение из водных коллоидных растворов, подробно описанное в работах [3, 5–7]. В гетеронаноструктурах Ag_2S/ZnS важная роль принадлежит границе раздела между сульфидами серебра и цинка, деформационные искажения на которой должны быть минимальны.

Для оценки деформационных искажений на границе раздела между сульфидами серебра и цинка нужны сведения об упругих характеристиках ZnS и Ag_2S. Упругие свойства кубического ZnS достаточно хорошо известны [8–11]. Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация α-ZnS имеет кубическую структуру цинковой обманки или сфалерита ZnS (тип $B3$) и стабильна при температуре ниже 1290 K. Степень заполнения узлов металлической и неметаллической подрешеток сфалерита ZnS атомами Zn и S равна 1.

В электронике потенциально наиболее применим аргентит β-Ag_2S, имеющий объемноцентрированную кубическую (оцк) (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетку. Упругие свойства кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита β-Ag_2S определены в широкой области температур в работах [12, 13].

Кристаллическая структура кубического аргентита β-Ag_2S имеет ряд особенностей. Элементарная ячейка аргентита β-Ag_2S содержит две формульные единицы Ag_2S. Четыре атома серебра Ag статистически распределены по 54 позициям $6\,(b)$ и $48\,(j)$ с вероятностями заполнения ~ 0.0978 и ~ 0.0711 соответственно (таблица 1) [14]. Узлы подрешетки серебра, особенно $48\,(j)$, расположены настолько близко друг к другу, что размещение иона Ag^+ в одном из этих узлов делает невозможным заполнение ближайшего соседнего узла другим ионом серебра, поскольку диаметр иона Ag^+ больше расстояния между этими узлами. Физически это означает, что в решетке кубического аргентита 4 атома серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. Такое непрерывное движение атомов Ag обеспечивает стабильность решетки кубического аргентита и его суперионную проводимость [15].

При температуре ниже 450 K кубический аргентит β-Ag_2S превращается в моноклинный акантит α-Ag_2S. Атомы Ag, статистически распределенные по позициям $6(b)$ и $48(j)$ оцк-структуры аргентита, концентрируются на позициях моноклинной структуры акантита и занимают их с вероятностью, близкой к единице. Согласно [13–17], структуру моноклинного акантита α-Ag_2S можно рассматривать как результат искажения оцк подрешетки атомов серы S в структуре кубического аргентита β-Ag_2S.

Основной целью настоящей работы является выяснение строения границы раздела гетеронаноструктур-

[1)]e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

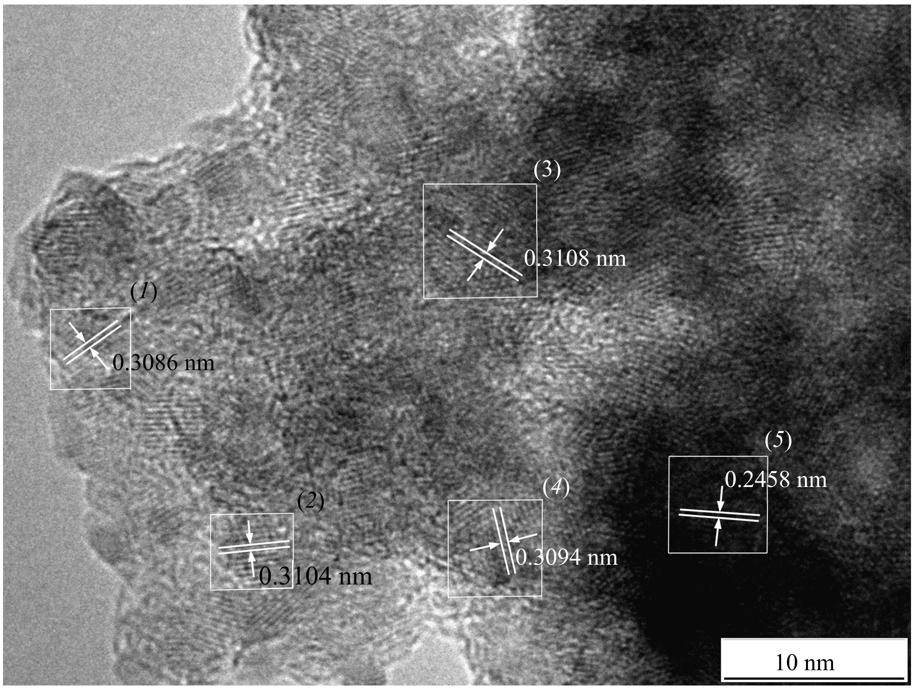

Рис. 1. HRTEM изображение гетеронаноструктуры $(Ag_2S)_{0.025}(ZnS)$. Выделенные области (*1*)–(*4*) соответствуют кубическому сфалериту ZnS, а выделенная область (*5*) соответствует кубическому сульфиду серебра со структурой аргентита β-Ag_2S

туры Ag_2S/ZnS с учетом особенностей кристаллической структуры кубического сульфида серебра и упругих характеристик монокристаллических кубических β-Ag_2S аргентита и ZnS сфалерита.

Количественный анализ рентгенограмм синтезированных гетеронаноструктур Ag_2S/ZnS, выполненный в работах [3, 7], показал присутствие сильных дифракционных отражений кубического сфалерита ZnS и очень слабых отражений кубического аргентита β-Ag_2S. Интенсивность дифракционных отражений сульфида серебра значительно меньше интенсивности отражений сульфида цинка вследствие малого относительного содержания Ag_2S в полученных гетеронаноструктурах. Сильное уширение дифракционных отражений гетеронаноструктур свидетельствует о малом размере сульфидных частиц, составляющем примерно 10 нм, а также о наличии микродеформаций кристаллической решетки из-за ее деформационных искажений. Образование гетеронаноструктур Ag_2S/ZnS подтверждено ранее в работе [7] данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Как пример на рис. 1 показано HRTEM изображение синтезированной гетеронаноструктуры $(Ag_2S)_{0.025}(ZnS)$. Центральная часть гетеронаноструктуры образована сульфидом серебра, а поверхность Ag_2S покрыта наночастицами кубического сульфида цинка ZnS. Наблюдаемые наборы дифракционных отражений, полученные с помощью Фурье-преобразования (FFT) электронно-микроскопических изображений, и наблюдаемые межплоскостные расстояния ~ 0.311 и ~ 0.246 нм соответствуют расстояниям между атомными плоскостями (111) кубического (пр. гр. $F\bar{4}3m$) ZnS и между атомными плоскостями (200) сульфида серебра с кубической (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структурой аргентита β-Ag_2S. По электронно-микроскопическим данным индивидуальные наночастицы Ag_2S и ZnS являются монокристаллическими.

Экспериментальные дифракционные и TEM данные позволяют предположить, что большое количество кубического сульфида цинка стабилизирует кубическую структуру β-Ag_2S аргентита при 300 K в процессе осаждения гетеронаноструктур Ag_2S/ZnS из коллоидных растворов.

В соответствии с теорией Хартмана [18], морфология монокристаллических частиц определяется структурой, причем возможные плоские грани кристалла должны содержать как минимум две цепочки сильных связей. Для кубического сфалерита ZnS этому критерию соответствует плоскость (111). Действительно, на HRTEM изображении (см. рис. 1) гетеронаноструктуры $(Ag_2S)_{0.025}(ZnS)$ наблю-

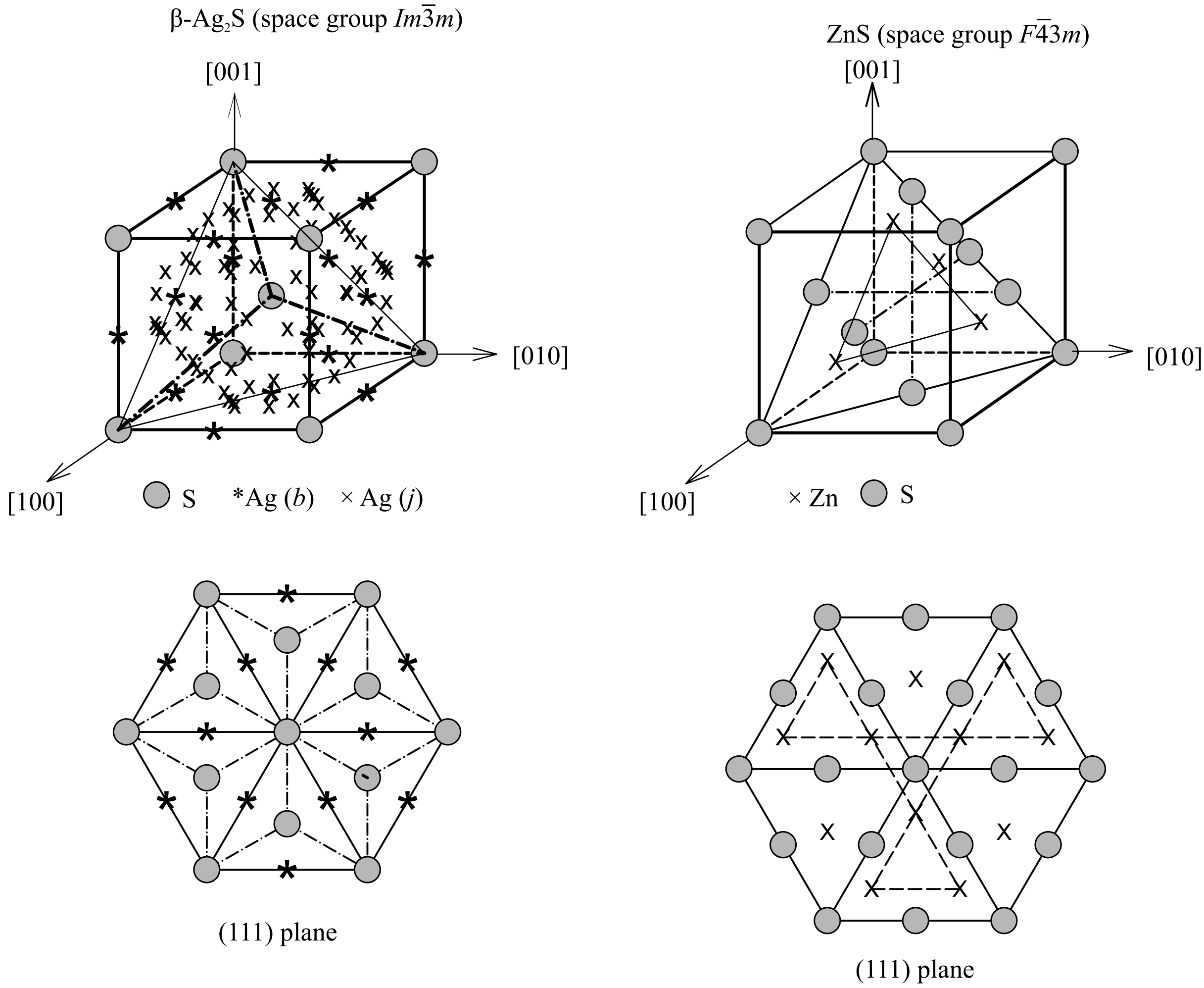

Рис. 2. Элементарные ячейки кубического аргентита β-Ag_2S и кубического сфалерита ZnS и (внизу) размещение атомов S в плоскостях (111) этих сульфидов. В плоскости (111) аргентита показаны положения узлов 6 (*b*), которые с вероятностью менее 0.1 могут быть заняты атомами Ag. Для кубического сфалерита в плоскости (111) показаны положения атомов Zn

даются сразу 4 зерна ZnS с ориентацией плоскостей (111).

Для рассматриваемых сульфидов цинка и серебра на границе раздела должны совмещаться плоскости с наибольшим относительным содержанием атомов серы, т.е. плоскости (111). В этом случае при параллельной ориентации решеток двух сульфидов эпитаксия возможна при достаточно близких межатомных расстояниях контактирующих веществ.

На рисунке 2 показаны элементарные ячейки кубических аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS и размещение атомов S в плоскостях (111) этих сульфидов. Хотя периоды решеток аргентита $a_{\beta\text{-}Ag_2S} = 0.4874$ нм и сфалерита $a_{ZnS} = 0.5411$ нм отличаются достаточно сильно, расстояния между ближайшими соседними атомами S в плоскостях (111) аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS равны 0.398 и 0.383 нм, соответственно, т.е. различаются не более, чем на $\sim 3.5\,\%$. Поскольку грани (111) аргентита и сфалерита содержат по две цепочки сильных связей и характеризуются близкими межатомными расстояниями, то с точки зрения ориентационного соотношения между этими гранями образование ими границы раздела в обсуждаемой гетеронаноструктуре $(Ag_2S)_{0.025}(ZnS)$ вполне возможно.

Выяснить ориентационные соотношения между атомами металла (Ag и Zn) в любых плоскостях, включая (111), не представляется возможным, так как в аргентите β-Ag_2S четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям с очень малыми вероятностями заполнения (см. таблицу 1), и число вариантов размещения атомов Ag на произвольных четырех позициях равно 2551190. Что касается кубического сфалерита с фиксированным размещением атомов Zn в элементарной ячейке, то в нем расстояния между соседними атомами Zn определяются однозначно.

Таблица 1. Кристаллическая структура кубического (пр. гр. # 229 – $Im\bar{3}m\,(O_h^9)$) сульфида серебра со структурой аргентита β-Ag_2S: $Z = 2$, $a = b = c = 0.4874(1)$ нм [20]

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
		x	y	z	
Ag1	6 (b)	0	0.5	0.5	0.0978 (7)
Ag2	48 (j)	0	0.3306 (5)	0.4122 (7)	0.0711 (0)
S	2 (a)	0	0	0	1.00 (0)

Рассмотрим далее анизотропию упругих свойств кубических сульфидов β-Ag_2S и ZnS.

Согласно [13], постоянные упругой жесткости c_{11}, c_{12} и c_{44} кубического аргентита β-Ag_2S при 470 K равны 89.6, 4.0 и 17.2 ГПа соответственно. Температурные зависимости постоянных упругой жесткости аргентита имеют вид $c_{ij}(T) = c_{ij}(470) + (470 - T)\mathrm{d}c_{ij}/\mathrm{d}T$, где $c_{ij}(470\,\mathrm{K})$ и $\mathrm{d}c_{ij}/\mathrm{d}T$ аргентита β-Ag_2S есть величины, найденные в работе [13]: $\mathrm{d}c_{11}/\mathrm{d}T = 0.0577$, $\mathrm{d}c_{12}/\mathrm{d}T = 0.0214$ и $\mathrm{d}c_{44}/\mathrm{d}T = 0.0108\,\text{ГПа}\cdot\mathrm{K}^{-1}$. В соответствии с этим константы упругой жесткости $c_{11}(300)$, $c_{12}(300)$ и $c_{44}(300)$ кубического аргентита β-Ag_2S при температуре 300 K равны 99.4, 7.6 и 19.0 ГПа.

Для кубического (пр. гр. $F\bar{4}3m$) ZnS со структурой типа $B3$ наиболее близки к упругим свойствам кубического Ag_2S данные [8, 10]. Согласно [10], константы упругой жесткости кубического сфалерита ZnS при $T = 0$ K равны $c_{11} = 96.9$, $c_{12} = 48.3$ и $c_{44} = 55.8$ ГПа. Величины c_{ij} сульфида цинка ZnS с кубической (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структурой сфалерита при температуре 300 K можно оценить, используя температурные зависимости изотермического модуля всестороннего сжатия B, представленные в работе [11]. Согласно [11], наклон $\mathrm{d}B/\mathrm{d}T$ равен $-0.0109\,\text{ГПа}\cdot\mathrm{K}^{-1}$. В первом приближении будем полагать, что относительное уменьшение постоянной c_{11} с ростом температуры от 0 до 300 K такое же, как уменьшение модуля всестороннего сжатия B. Константы c_{ij} сульфида ZnS при 300 K можно представить как $c_{ij}(T) = c_{ij}(0) + T\mathrm{d}c_{ij}/\mathrm{d}T$. Согласно выполненной оценке, значения $c_{11}/\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}c_{12}/\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}c_{44}/\mathrm{d}T$ для ZnS равны -0.0109, -0.0057 и $-0.022\,\text{ГПа}\cdot\mathrm{K}^{-1}$ соответственно. С учетом данных [10] по $c_{ij}(0)$ и найденных величин $\mathrm{d}c_{ij}/\mathrm{d}T$, константы упругой жесткости $c_{11}(300)$, $c_{12}(300)$ и $c_{44}(300)$ кубического сфалерита ZnS при температуре 300 K равны 93.6, 46.6 и 49.2 ГПа соответственно.

Постоянные упругой жесткости c_{11}, c_{12}, c_{44} и постоянные упругой податливости s_{11}, s_{12}, s_{44} для кубических кристаллов связаны известными соотношениями: $s_{44} = 1/c_{44}$, $s_{11} = (c_{11} + c_{12})/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$ и $s_{12} = -c_{12}/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$ [19]. С учетом этого компоненты тензора податливости аргентита β-Ag_2S при 300 K равны $s_{11} = 10.17 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -0.72 \cdot 10^{-12}$ и $s_{44} = 52.63 \cdot 10^{-12}\,\text{Па}^{-1}$, а компоненты тензора податливости сфалерита ZnS равны $s_{11} = 15.97 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -5.31 \cdot 10^{-12}$ и $s_{44} = 20.33 \cdot 10^{-12}\,\text{Па}^{-1}$.

Для кубических монокристаллов зависимости модуля Юнга E и коэффициента Пуассона μ от направления $[hkl]$ имеют вид [20]:

$$E_{hkl} = \frac{1}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})\Gamma}, \quad \mu_{hkl} = \frac{1 - E_{hkl}(s_{11} + 2s_{12})}{2}, \tag{1а}$$

где

$$\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \tag{1б}$$

есть параметр, учитывающий направление.

Модуль сдвига G_{hkl} и модуль всестороннего сжатия B равны

$$G_{hkl} = 1/[2s_{11} - 2s_{12} - 6(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma], \quad B = (c_{11} + 2c_{12})/3 = 1/[3(s_{11} + 2s_{12})]. \tag{2}$$

Из (2) следует, что модуль всестороннего сжатия B кубических кристаллов изотропен.

Полученные данные по s_{11}, s_{12} и s_{44} позволяют найти распределения упругих характеристик монокристаллических частиц кубических аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS от направления $[hkl]$.

Зависимости упругих свойств кубических аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS от направления $[hkl]$, рассчитанные для температуры 300 K, показаны на рис. 3.

Распределения модулей Юнга E_{hkl} и сдвига G_{hkl} (рис. 3a, b) и коэффициента Пуассона μ_{hkl} (рис. 3c) аргентита β-Ag_2S показаны в плоскости (111). При 300 K максимальный модуль E_{hkl} аргентита в плоскости (111) равен ~ 55.9 ГПа и наблюдается в направлениях [1-10], [10-1], [01-1] и в противоположных направлениях. Минимальная величина модуля E_{hkl} аргентита β-Ag_2S равна $\sim$50.4 ГПа. Максимальный и минимальный модули сдвига G_{hk0} кубического сульфида серебра β-Ag_2S в плоскости (111) равны ~ 22.3 и ~ 19.7 ГПа, соответственно (рис. 3b). Величина коэффициента Пуассона μ_{hk0} в плоскости (111) меняет-

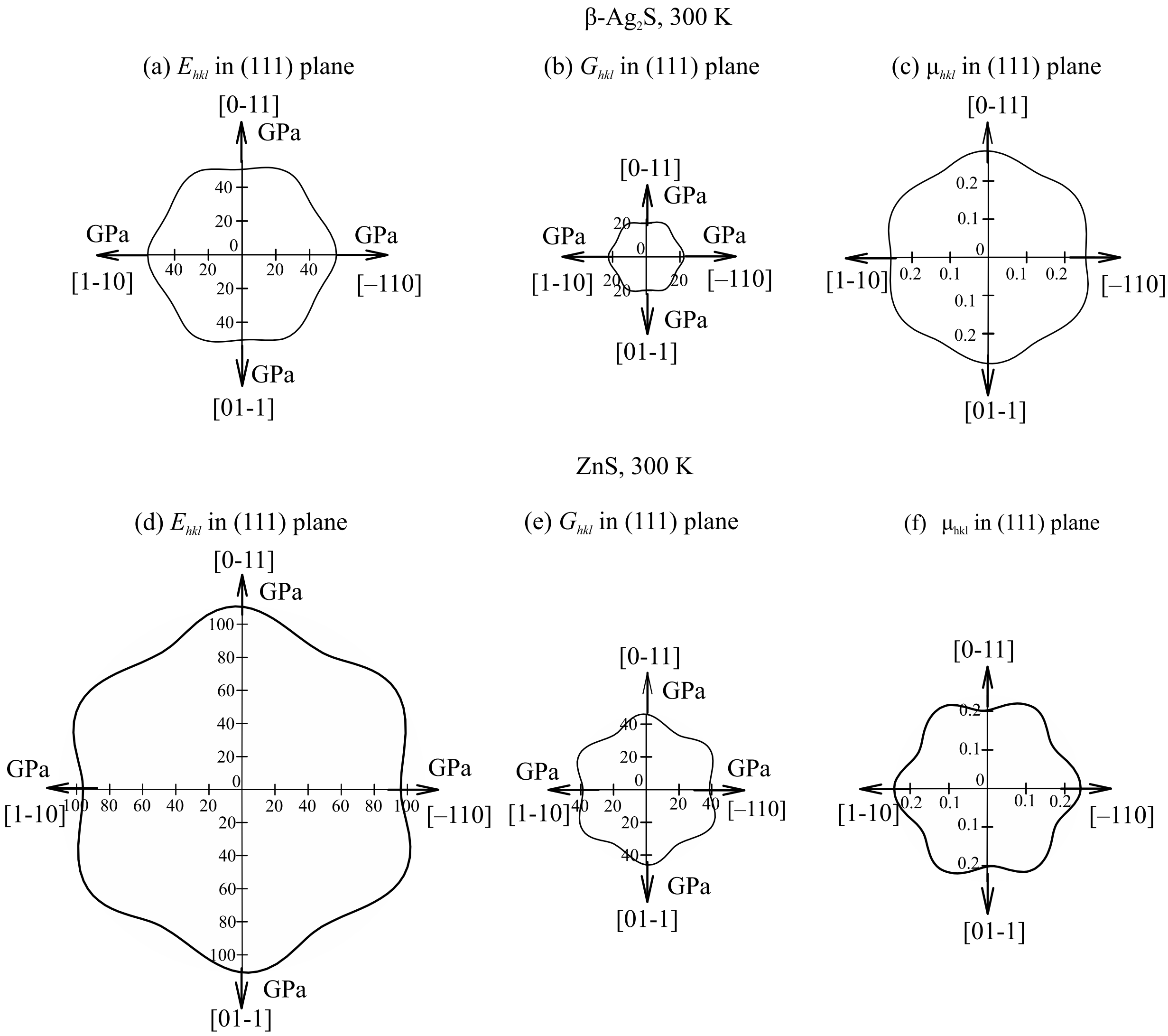

Рис. 3. Зависимости упругих характеристик кубического аргентита β-Ag_2S и кубического сфалерита ZnS от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (111) при 300 K: (a)–(c) – распределения модуля Юнга E_{hkl}, модуля сдвига G_{hkl} и коэффициента Пуассона μ_{hkl} кубического аргентита β-Ag_2S; (d)–(f) – распределения модуля Юнга E_{hkl}, модуля сдвига G_{hkl} и коэффициента Пуассона μ_{hkl} сфалерита ZnS

ся от 0.2542 до 0.2780 (рис. 3c). Модуль всестороннего сжатия B аргентита изотропен и при 300 K равен ~ 37.9 ГПа.

Распределения модулей Юнга E_{hkl} и сдвига G_{hkl} (рис. 3d, e) и коэффициента Пуассона μ_{hkl} (рис. 3f) сфалерита ZnS тоже показаны в плоскости (111). Модуль Юнга E_{hkl} кубического ZnS имеет максимальную и минимальную величины ~ 110.7 и 95.9 ГПа, соответственно. Максимальный и минимальный модуль сдвига G_{hkl} сфалерита в плоскости (111) равен 46.1 и 38.6 ГПа, соответственно. Коэффициент Пуассона μ_{hkl} в плоскости (111) меняется от 0.2011 до 0.2410 (рис. 3f). Модуль B сфалерита ZnS изотропен и при 300 K равен ~ 61.7 ГПа.

Согласно [21], наименьшая энергия упругой деформации в бинарных или псевдобинарных системах наблюдается при минимальной разнице модулей сдвига компонентов. Поэтому энергетически наиболее выгодными будут гетероструктуры Ag_2S/ZnS с минимальной разницей модулей сдвига сульфидов β-Ag_2S и ZnS. В отличие от аргентита β-Ag_2S со статистическим распределением атомов Ag, кубический

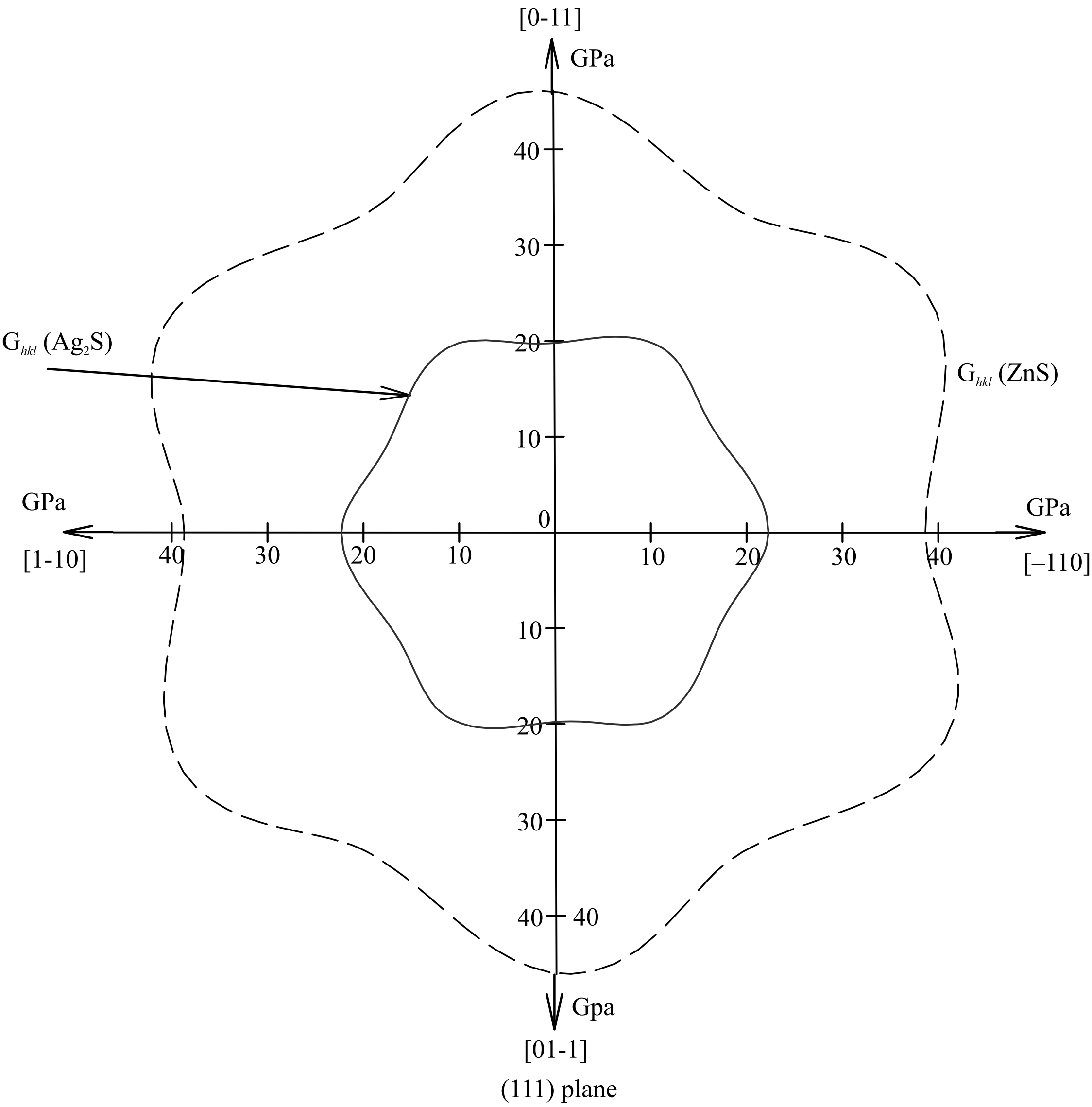

Рис. 4. Сравнение модулей сдвига G_{hkl} кубического аргентита β-Ag_2S и кубического сфалерита ZnS в плоскостях (111)

сфалерит ZnS характеризуется фиксированным размещением атомов Zn и S в элементарной ячейке, поэтому модуль сдвига сфалерита ZnS определен однозначно. Для образования гетероструктур Ag_2S/ZnS наиболее благоприятны те размещения атомов Ag в аргентите β-Ag_2S, когда часть атомов Ag занимает четыре кристаллографические позиции, находящиеся в одной плоскости.

В соответствии с [21], зависимость энергии упругой деформации $E_{\rm str}$ от состава гетероструктуры $(\mathrm{Ag_2S})_{1-x}(\mathrm{ZnS})_x$ можно представить в виде

$$E_{\rm str} = 2x(1-x)(V_{\rm Ag_2S} - V_{\rm ZnS})^2 \times$$
$$\times [(1-x)G_{\rm Ag_2S}/V_{\rm Ag_2S} + xG_{\rm ZnS}/V_{\rm ZnS}]/3, \qquad (3)$$

где $G_{\rm Ag_2S}$ и $G_{\rm ZnS}$ – модули сдвига сульфидов Ag_2S и ZnS; $V_{\rm Ag_2S} = 3.43 \cdot 10^{-5}\,$м$^3 \cdot$ моль$^{-1}$ и $V_{\rm ZnS} = 2.39 \cdot$ $\cdot\, 10^{-5}\,$м$^3 \cdot$ моль$^{-1}$ – молярные объемы Ag_2S и ZnS; x – относительное содержание сульфида ZnS в гетеронаноструктуре $(\mathrm{Ag_2S})_{1-x}(\mathrm{ZnS})_x$. Согласно [3, 7], максимальное содержание сульфида серебра $(1-x)$ в синтезированных гетеронаноструктурах достигает ~ 0.09.

Модули сдвига G_{hkl} сфалерита ZnS и аргентита β-Ag_2S, рассчитанные в плоскости (111), показаны на рис. 4. Из проведенного расчета следует, что средняя величина модуля сдвига G_{hk0} сфалерита ZnS составляет ~ 41.6 ГПа, а средняя величина модуля сдвига аргентита β-Ag_2S равна ~ 21.2 ГПа. Расчет энергии упругой деформации E_{str} гетеронаноструктуры

$(Ag_2S)_{1-x}(ZnS)_x$ с $(1-x) = 0.09$ с учетом средних величин модулей сдвига сфалерита и аргентита показал, что $E_{str} = 13.93$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$.

Поверхностную энергию γ границы раздела приближенно можно оценить как $\gamma = E_{str}/S$, где S – площадь поверхности границы раздела. Площадь поверхности найдем как среднюю величину $S = (V_{ZnS}/D_{ZnS} + V_{Ag_2S}/D_{Ag_2S})/2$, где D_{ZnS} и D_{Ag_2S} – размер наночастиц ZnS и Ag_2S. По данным TEM размер наночастиц ZnS и Ag_2S примерно одинаков и равен ~ 10 нм, поэтому $S = 2910$ м$^2 \cdot$ моль$^{-1}$. Поверхностная энергия γ границы раздела $Ag_2S(111)/ZnS(111)$ гетеронаноструктуры $(Ag_2S)_{1-x}(ZnS)_x$ с $(1-x) = 0.09$ при такой величине S равна ~ 4.8 Дж $\cdot$ м$^{-2}$. Поверхностная энергия γ границы раздела гетеронаноструктуры Ag_2S/ZnS должна быть больше, чем поверхностные энергии отдельных сульфидов. В литературе есть сведения только о поверхностной энергии сфалерита ZnS(110), равной 0.47 Дж $\cdot$ м$^{-2}$ [22]. Это на порядок меньше, чем энергия границы раздела в рассмотренной гетеронаноструктуре сульфида цинка с кубическим сульфидом серебра, и качественно подтверждает правильность оценки энергии границы раздела γ изученных гетеронаноструктур Ag_2S/ZnS.

Расчет зависимостей упругих модулей кубических аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS от направления $[hkl]$ обнаружил их анизотропию (см. рис. 3). Количественно величину анизотропии поликристаллических сульфидов можно оценить, используя метод Фохта–Ройса–Хилла [23] и универсальный критерий анизотропии $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$ [24], где B_V и B_R – верхний и нижний пределы модуля сжатия B, а G_V и G_R – верхний и нижний пределы модуля сдвига G. Для кубических кристаллов $B_V = (c_{11} + 2c_{12})/3$, $B_R = 1/[3(s_{11}+2s_{12})]$, $G_V = (c_{11}+3c_{44}-c_{12})/5$, $G_R = 5/[4(s_{11}-s_{12})+3s_{44}] \equiv 5c_{44}(c_{11}-c_{12})/[4c_{44}+3(c_{11} - c_{12})]$ [23, 25].

При 300 K критерии анизотропии A^U кубических аргентита β-Ag_2S и сфалерита ZnS равны 1.008 и 0.687. Значения A^U показывают, что изученные кубические аргентит и сфалерит ZnS упруго анизотропны.

В целом проведенный анализ показал, что с точки зрения морфологии и энергии границ раздела наиболее вероятно образование гетероструктур Ag_2S/ZnS, в которых границу раздела создают плоскости (111) кубических сфалерита ZnS и аргентита β-Ag_2S.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 19-79-10101) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

1. X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, and G. Shen, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **38**, 57 (2013).
2. G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar, and R. Thangamuthu, Appl. Nanosci. **6**, 503 (2016).
3. S.I. Sadovnikov, A.V. Ishchenko, and I.A. Weinstein, J. Alloys Comp. **831**, 154846 (2020).
4. S.I. Sadovnikov and I.A. Balyakin, Comp. Mater. Sci. **184**, 109821 (2020).
5. С.И. Садовников, А.В. Ищенко, И.А. Вайнштейн, Журнал неорганической химии **65**, 1183 (2020).
6. X. Zhang, X. Liu, L. Zhang, D. Li, and S. Liu, J. Alloys Compd. **655**, 38 (2016).
7. С.И. Садовников, И.Д. Попов, ФТТ **62**, 1787 (2020).
8. M. Bilge, S.O. Kart, and H.H. Kart, Mater. Chem. Phys. **111**, 559 (2008).
9. R. Chen, X. F. Li, L.C. Cai, and J. Zhu, Sol. State Commun. **139**, 246 (2006).
10. D. Wei, S. Jin-Fan, W. Ping, L. Cheng, L. Zhi-Wen, and T. Xiao-Ming, Z. Naturforsch. **66a**, 656 (2011).
11. G. Ulian and G. Valdre, Acta Crystallogr. B **75**, 1042 (2019).
12. С.И. Садовников, Письма в ЖЭТФ **112**, 203 (2020).
13. S.I. Sadovnikov and A.I. Gusev, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 2914 (2021).
14. S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, and A.A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 20495 (2015).
15. С.И. Садовников, А.И. Гусев, ЖЭТФ **156**, 1101 (2019).
16. A.J. Frueh, Z. Kristallogr. **110**, 136 (1958).
17. R. Sadanaga and S. Sueno, Mineralog. J. Japan. **5**, 124 (1967).
18. P. Hartman and W.G. Perdok, Acta Crystallogr. **8**, 49 (1955).
19. R.E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Univ. Press, Oxford – N.Y. (2005), p. 104.
20. T. Gnäupel-Herold, P.C. Brand, and H.J. Prask, J. Appl. Crystallogr. **31**, 929 (1998).
21. A.G. Knapton, J. Less-Comm. Met. **2**, 113 (1960).
22. S.-H. Na and C.-H. Park, J. Kor. Phys. Soc. **54**, 867 (2009).
23. R. Hill, Proc. Phys. Soc. A **65**, 349 (1952).
24. S.I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. **101**, 055504 (2008).
25. O.L. Anderson, in *Lattice Dynamics / Physical Acoustics. Principles and Methods*, ed. by W.P. Mason, Academic Press, N.Y.–London (1965), p. 43.