Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 10, с. 650 – 655 © 2022 г. 25 мая

Флуктуации мультиплетности ионов Co^{3+} и смягчение фононного спектра редкоземельных оксидов кобальта

Ю. С. Орлов[+*1)], *В. А. Дудников*[+], *А. Э. Соколов*[+*], *Т. М. Овчинникова*[×], *Н. П. Шестаков*[+], *С. Г. Овчинников*[+*]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Институт леса им. В. Н. Сукачева, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 10 апреля 2022 г.
После переработки 10 апреля 2022 г.
Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

Экспериментально и теоретически исследована необычная температурная зависимость спектров инфракрасного поглощения редкоземельных оксидов кобальта $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$ в интервале температур 3.2–550 K. Обнаружено достаточно сильное смягчение оптической фононной моды, которое нельзя объяснить стандартным решеточным ангармонизмом. Показано, что красное смещение фононного спектра обусловлено квадратичным по смещению решетки электрон-фононным взаимодействием и флуктуациями мультиплетности ионов Co^{3+}.

DOI: 10.31857/S1234567822100081, EDN: dyvfqp

1. Явление смягчения фононного спектра известно давно и считается хорошо изученным. В большинстве случаев, если оно обусловлено электрон-фононным взаимодействием, как, например, при структурном фазовом переходе Пайерлса (предвестником этого перехода при высоких температурах является так называемая мягкая фононная мода или гигантская аномалия Кона, т.е. резкий, зависящий от температуры T, провал в зависимости частоты фононов от импульса k в части зоны Бриллюэна), для его объяснения достаточно рассмотреть линейный по смещениям решетки вклад в электрон-фононное взаимодействие. Однако линейное электрон-фононное взаимодействие с некоторыми модами бывает запрещено симметрией. Так, запрещено линейное взаимодействие с любыми неполносимметричными колебаниями. Взаимодействие электронов с такими модами будет квадратичным, и в ряде случаев оно может оказаться существенным. Примером является взаимодействие электрона с вращательными модами в молекулярных кристаллах [1], а также взаимодействие с изгибными колебаниями плоскостей в квазидвумерных соединениях. В особенности оно важно, когда изгибные моды колебаний связаны со структурным переходом и являются мягкими. Такая ситуация реализуется в высокотемпературном сверхпроводнике La_2CuO_4 [2]. Как оказалось, для понимания наблюдаемого нами явления смягчения фононного спектра в редкоземельных оксидах кобальта необходимо принять во внимание именно квадратичный по смещению решетки вклад в электрон-фононное взаимодействие и близость многоэлектронных термов $^1A_{1g}$ и $^5T_{2g}$ иона Co^{3+} с различным спиновым состоянием (низкоспиновым – LS, $S = 0$ и высокоспиновым – HS, $S = 2$).

Кобальтиты уже несколько лет находится в фокусе внимания специалистов в области физики твердого тела и физического материаловедения. Это соединение обладает аномальными магнитными, электронными и транспортными свойствами. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, в физике оксидов кобальта $RCoO_3$ (R – редкоземельный металл) остается много открытых вопросов, включая природу основного состояния и совокупности переходов (кроссоверов), происходящих с ростом температуры. Сложность физики кобальтитов обусловлена взаимосвязью, спиновых, орбитальных, зарядовых и решеточных степеней свободы, а также необходимостью учитывать сильные электронные корреляции $3d$-электронов кобальта. В настоящей работе на примере $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$ продемонстрировано влияние флуктуаций орбитальной

1)e-mail: jso.krasn@mail.ru

и спиновой мультиплетности ионов Co^{3+} на температурную зависимость фононного спектра редкоземельных оксидов кобальта. Мы сравниваем эти два соединения, поскольку в них из-за большого различия величины спиновой щели вклад флуктуаций мультиплетности в структурные и магнитные свойства заметно отличается [3]. В то же время сравнение вкладов в температурную зависимость фононных частот для $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$ в литературе отсутствует.

2. До настоящего времени было получено очень мало экспериментальной информации как о плотности фононных состояний, так и о законах дисперсии фононов редкоземельных оксидов кобальта. Дисперсия фононов в $LaCoO_3$ была исследована методом неупругого рассеяния нейтронов в области температур от 10 до 200 K в [4] и от 10 до 536 K в [5]. Оценки [5] показывают, что масштаб температурных изменений частот фононов вблизи границы зоны Бриллюэна почти на порядок превышает решеточный вклад, связанный с температурным расширением. Это позволяет предположить значительную электронную составляющую в коэффициенте Грюнайзена и, соответственно, значительное электрон-фононное взаимодействие.

В настоящей работе измерены спектры оптического поглощения $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$ в интервале температур 3.2–550 K и в диапазоне энергий 0.04–1 эВ (рис. 1).

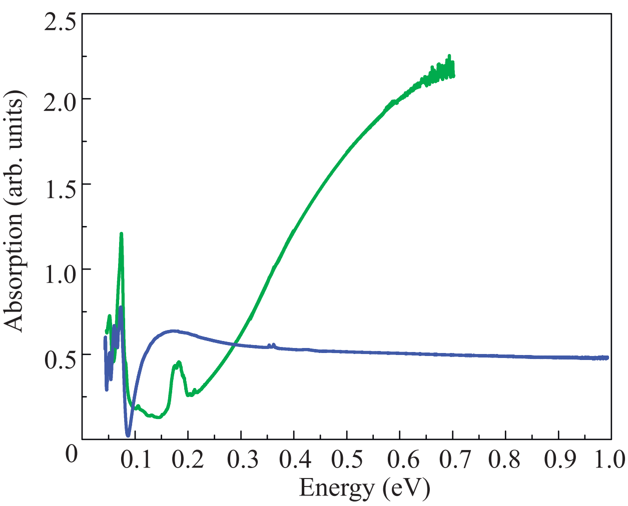

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр поглощения $LaCoO_3$ (зеленая) и $GdCoO_3$ (синяя линия) при $T = 3.2$ K

Инфракрасные спектры поглощения с преобразованием Фурье (FT-IR) регистрировались на спектрометре VERTEX 80v (Bruker Optik GMBH) в спектральной области $80 \div 7000\,\text{см}^{-1}$ со спектральным разрешением $4\,\text{см}^{-1}$. Для получения спектров были приготовлены образцы таблеток, содержащие $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$. Круглые таблетки для областей MIR (средний инфракрасный диапазон) и FIR (дальний инфракрасный диапазон) имели толщину около 0.5 мм, диаметр 13 мм и вес 0.140 г. Таблетку готовили следующим образом: менее 0.001 г наноструктурированных порошков тщательно растирали с 0.140 г KBr или 0.03 г высокомолекулярного полиэтилена (ВМП) и подвергали холодному прессованию при 10 МПа. Далее таблетку ВМП нагревали в пресс-форме 10 мин при 200 °C и охлаждали в холодной воде. ИК-Фурье-спектрометр был оснащен керамическим Globar источником света MIR, широкополосным светоделителем KBr и RT-DLaTG в качестве детектора. Для FIR диапазона использовался Mylar Myltilaer bimsplitter и RT-LTGS FIR в качестве детектора (Bruker Optik GMBH).

Поглощение выше 0.1 эВ связано с электронными переходами, и в дальнейшем мы ограничимся поглощением фононной подсистемы в области энергий менее 0.1 эВ. Мы рассмотрим высокоэнергетическую часть фононного спектра (0.04–0.08 эВ) (рис. 2), в которой находится дыхательная (компрессионная) вибронная мода. В высокоэнергетической части фононного спектра видны хорошо разрешенные колебательные возбуждения, аналогичные наблюдаемым в [6].

Самый высокоэнергетический максимум в спектре поглощения, который мы связываем с возбуждением дыхательной моды CoO_6 октаэдров [7], сдвигается в область меньших энергий с ростом температуры (рис. 2). Сдвиг для La заметно сильнее, чем для Gd (рис. 3a), и мы связываем его с большей заселенностью HS-состояния ионов Co^{3+} с ростом температуры.

3. Для описания влияния флуктуации мультиплетности ионов кобальта на фононный спектр поглощения в редкоземельных оксидах кобальта запишем гамильтониан фононной и электронной подсистем и их взаимодействия в виде:

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} k_0 \hat{u}_i^2 \right) - \frac{1}{2} V_q \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{u}_i \hat{u}_j -$$
$$- \sum_i (g_1 \hat{u}_i + g_2 \hat{u}_i^2) \left(-X_i^{s,s} + \sum_{\sigma=-S}^{+S} \sum_{l_z=-1}^{+1} X_i^{\sigma\tilde{l}_z,\sigma\tilde{l}z} \right) +$$
$$+ E_{\text{HS}} \sum_{\sigma=-S}^{+S} \sum_{\tilde{l}_z=-1}^{+1} X_i^{\sigma\tilde{l}_z,\sigma\tilde{l}_z} + E_{LS} X_i^{s,s}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое содержит энергию локальных полносимметричных колебаний катион-

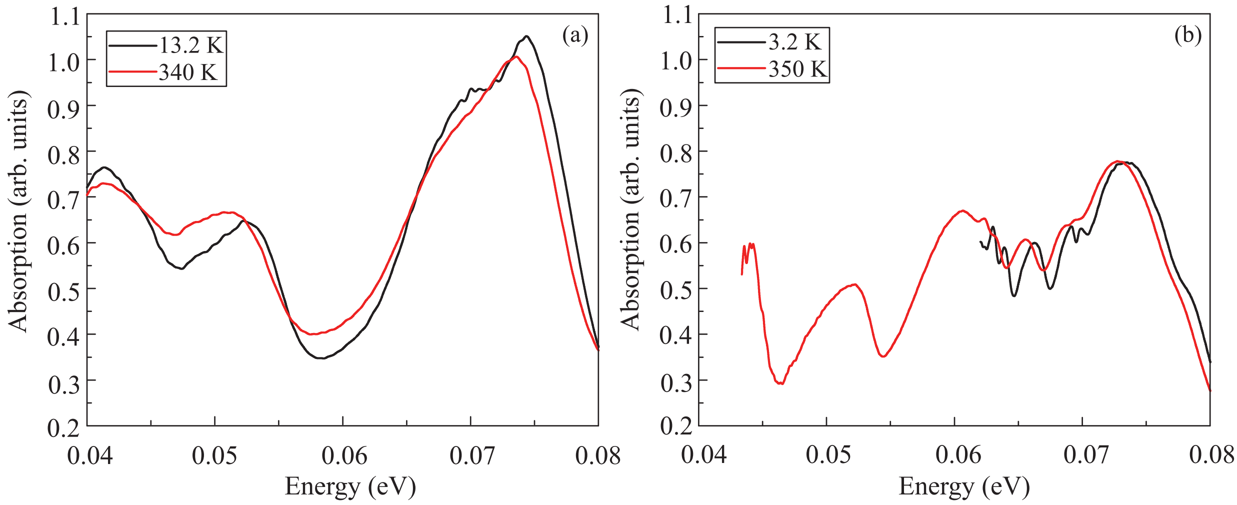

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектр поглощения $LaCoO_3$ (a) и $GdCoO_3$ (b) в диапазоне энергий 0.04–0.08 эВ

анионного комплекса (который мы рассматриваем как элементарную ячейку и в дальнейшем будем называть СК-комплексом, поскольку HS/LS термы с возможным спиновым кроссовером формируются внутри этих комплексов). Второе и третье описывают упругое взаимодействие катионов на соседних узлах решетки и электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие [8, 9] соответственно, g_1 и g_2 – константы электронно-колебательного взаимодействия, k_0 – константа упругой связи, $\hat{u}$ – оператор нормальной координаты, соответствующий дыхательной моде колебаний лигандов (вибронов) и сопряженный ему оператор импульса $\hat{p}$, V_q – константа упругого межмолекулярного взаимодействия, M – эффективная масса осциллятора. Последние два слагаемых в (1) содержат энергию HS- и LS-состояний. Поскольку ионные радиусы катионов в LS- и HS-состояниях отличаются достаточно сильно (разница около 10 %), в электронно-колебательном взаимодействии необходимо учитывать не только линейные, но и квадратичные по $\hat{u}$ слагаемые. Разные знаки перед операторами заселенности LS- ($\hat{n}_{i,\mathrm{LS}} = X_i^{s,s}$) и HS- ($\hat{n}_{i,\mathrm{HS}} = \sum\limits_{\sigma=-S}^{+S}\sum\limits_{\tilde{l}_z=-1}^{+1} X_i^{\sigma\tilde{l}_z,\sigma\tilde{l}_z}$) состояний в электрон-вибронном взаимодействии соответствуют противоположному влиянию флуктуаций мультиплетности на равновесную длину катион-анионной связи: заполнение LS стремится его уменьшить, а HS – увеличить.

Для описания возможного сосуществования различных катионных термов (в нашем случае ${}^1A_{1g}$ и ${}^5T_{2g}$) более удобен язык операторов Хаббарда, которые могут быть построены на базисе собственных многоэлектронных состояний катиона. В (1) X-операторы Хаббарда построены на HS-состояниях $|\sigma,\tilde{l}_z\rangle$ с различной проекцией спина $\sigma = -S, -S + 1, \ldots + S$ ($S = 2$) и эффективного орбитального момента $\tilde{l}_z = -1, 0, +1$ ($\tilde{l} = 1$) и синглетном LS-состоянии $|s\rangle$ ($S = 0$). Эти операторы удовлетворяют условию полноты $X_i^{s,s} + \sum\limits_{\sigma=-S}^{+S}\sum\limits_{\tilde{l}_z=-1}^{+1} X_i^{\sigma\tilde{l}_z,\sigma\tilde{l}_z} = 1$ или $n_{\mathrm{LS}} + n_{\mathrm{HS}} = 1$, где $n_{\mathrm{LS}} = \langle X_i^{s,s}\rangle$ и $n_{\mathrm{HS}} = \sum\limits_{\sigma=-S}^{+S}\sum\limits_{\tilde{l}_z=-1}^{+1}\langle X_i^{\sigma\tilde{l}_z,\sigma\tilde{l}_z}\rangle$ – заселенности LS/HS состояний соответственно (здесь $\langle\ldots\rangle$ обозначают термодинамическое среднее). В дальнейшем для удобства индекс $\tilde{l}_z$ будет опущен.

Используя расцепление $\hat{u}_i^2 X_i^{s,s} \approx \hat{u}_i^2\langle X_i^{s,s}\rangle$, $\hat{u}_i^2\sum\limits_{\sigma=-S}^{+S} X_j^{\sigma,\sigma} \approx \hat{u}_i^2\langle\sum\limits_{\sigma=-S}^{+S} X_j^{\sigma,\sigma}\rangle$ и условие полноты, гамильтониан (1) может быть преобразован к виду

$$\hat{H} \approx \sum_i\left(\frac{\hat{p}_i^2}{2M} + \frac{1}{2}[k_0 + 2g_2(1 - 2n_{\mathrm{HS}})]\hat{u}_i^2\right) - \\ - \frac{1}{2}V_q\sum_{\langle i,j\rangle}\hat{u}_i\hat{u}_j + \\ + g_1\sum_i\hat{u}_i\left(X_i^{s,s} - \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma}\right) - \Delta_S\sum_i X_i^{s,s}, \quad (2)$$

где $\Delta_S = E_{\mathrm{HS}} - E_{\mathrm{LS}}$ – величина спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями). Из (2) видно, что константы упругой связи в LS- ($n_{\mathrm{HS}} = 0$) и HS- ($n_{\mathrm{HS}} = 1$) состояниях равны $k_{\mathrm{LS}} = k_0 + 2g_2$ и $k_{\mathrm{HS}} = k_0 - 2g_2$, соответственно, поэтому частоты локальных колебаний отличаются в HS- и LS-состоянии: $\omega_{\mathrm{HS}} = \sqrt{k_{\mathrm{HS}}/M} = \sqrt{(k_0 - 2g_2)/M}$, $\omega_{\mathrm{LS}} = \sqrt{k_{\mathrm{LS}}/M} = \sqrt{(k_0 + 2g_2)/M}$.

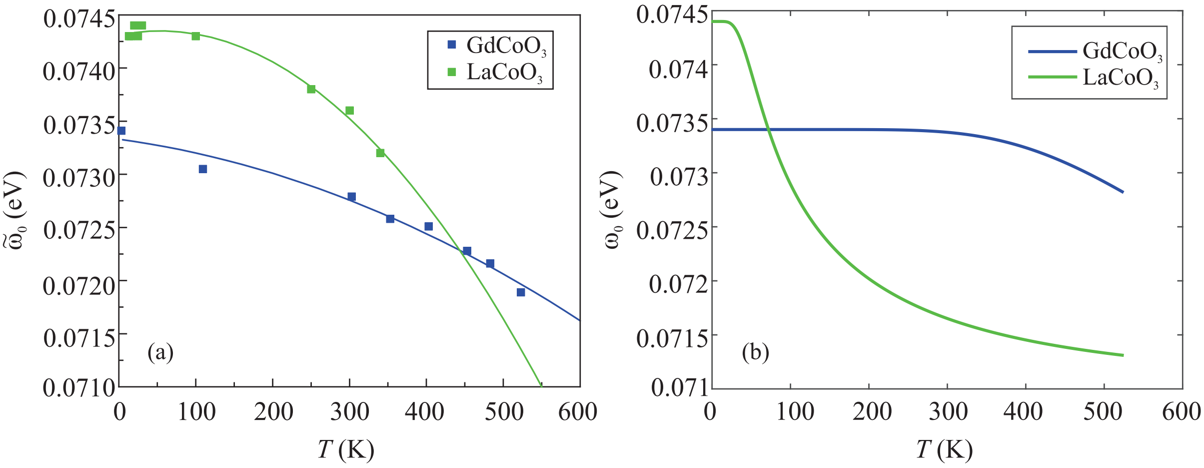

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Экспериментально полученная температурная зависимость положения высокоэнергетического максимума ИК спектра поглощения, соответствующего возбуждению дыхательной (компрессионной) моды колебаний кристаллической решетки $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$. (b) – Рассчитанная температурная зависимость частоты дыхательной моды колебаний CoO_6 октаэдров. Расчеты были выполнены для следующих значений спиновой щели Δ_S: $\Delta_{\mathrm{GdCoO_3}} = 2300$ K, $\Delta_{\mathrm{LaCoO_3}} = 150$ K

Гамильтониан (2) удобно представить в виде: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, где

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2M} + \frac{1}{2}[k_{\mathrm{LS}} - 4g_2 n_{\mathrm{HS}}]\hat{u}_i^2 \right) - \\ - \frac{1}{2} V_q \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{u}_i \hat{u}_j - \Delta_S \sum_i X_i^{s,s}, \tag{3}$$

$$\hat{H}_1 = g_1 \sum_i \hat{u}_i \left(X_i^{s,s} - \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} \right). \tag{4}$$

С помощью стандартного канонического преобразования [10] (3) можно привести к виду $\hat{H}_0 = \omega_q \left(b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2} \right)$, где для простой кубической решетки вдоль направления $[1,1,1]$ $\omega_q = \sqrt{\tilde{\omega}_0^2 \left[1 - \frac{V_q}{3\tilde{k}_0} (\cos q_x + \cos q_y + \cos q_z) \right]}$. Здесь $\tilde{k}_0 = k_{\mathrm{LS}} - 4g_2 n_{\mathrm{HS}} = (k_0 + 2g_2) - 4g_2 n_{\mathrm{HS}}$,

$$\tilde{\omega}_0 = \sqrt{\frac{\tilde{k}_0}{M}} = \sqrt{\omega_{\mathrm{LS}}^2 - n_{\mathrm{HS}} \frac{4g_2}{M}} \tag{5}$$

или

$$\tilde{\omega}_0 = \sqrt{\omega_{\mathrm{LS}}^2 - n_{\mathrm{HS}} \Delta\omega^2}, \tag{6}$$

где $\Delta\omega^2 = (\omega_{\mathrm{LS}}^2 - \omega_{\mathrm{HS}}^2)$. Согласно нашим экспериментальным данным для $LaCoO_3$ $\omega_{\mathrm{LS}} = 0.0744$ эВ (при $T = 0$ $n_{\mathrm{LS}} = 1$), а $\omega_{\mathrm{HS}} = 0.0707$ эВ (при $T = 550$ K $n_{\mathrm{HS}} \approx 1$), поэтому $\Delta\omega^2 \approx 0.54 \cdot 10^{-3}$ эВ^2.

При $T = 0$ в отсутствии кооперативного взаимодействия V_q спиновый кроссовер есть квантовый фазовый переход [11], который с ростом температуры размывается в плавный кроссовер. Наличие же кооперативных эффектов за счет взаимодействий V_q и H_1, а также не рассматриваемых в данной модели межатомных обменных взаимодействий между высокоспиновыми термами соседних катионов приводит к тому, что в системе появляется термодинамический фазовый переход [12, 13].

Зная величину спиновой щели Δ_S для рассматриваемых здесь редкоземельных оксидов кобальта ($\Delta_{\mathrm{LaCoO_3}} = 150$ K [14, 15], $\Delta_{\mathrm{CdCoO_3}} = 2300$ K [15]) и используя выражение (6), в котором

$$n_{\mathrm{HS}} = \tag{7}$$

$$\frac{g_1 e^{-\Delta_s/k_B T} + g_2 e^{-(\Delta_s + 2\lambda)/k_B T} + g_3 e^{-(\Delta_s + 5\lambda)/k_B T}}{1 + g_1 e^{-\Delta_s/k_B T} + g_2 e^{-(\Delta_s + 2\lambda)/k_B T} + g_3 e^{-(\Delta_s + 5\lambda)/k_B T}},$$

мы можем оценить влияние флуктуаций мультиплетности ионов кобальта на фононный спектр поглощения в редкоземельных оксидах кобальта с ростом температуры. Выражение (7) для заселенности HS-состояния записано с учетом спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 185$ K – константа спин-орбитального взаимодействия [16]), приводящего к расщеплению $^5T_{2g}$ терма на состояния с полным эффективным угловым моментом $\tilde{J} = 1$, 2 и 3 с кратностью вырождения $g_1 = 3$, $g_2 = 5$ и $g_3 = 7$ соответственно [16]. На рисунке 3b представлена рассчитанная температурная зависимость положения максимума ИК спектра поглощения, соответствующего возбуждению дыхательной (компрессионной) моды колебаний кристаллической решетки для двух соединений. С ростом температуры наблюдается сдвиг максимума поглощения в область более низких частот, что соответствует полученным экспериментальным данным (рис. 3a).

Длину связи металл-лиганд можно представить в виде $l(T) = l_0(T) + u(T)$, где $l_0(T)$ – регулярная составляющая, обусловленная ангармонизмом колебаний решетки и аномальный вклад $u(T) = \langle \hat{u} \rangle$, возникающий из-за вибронного взаимодействия. В отсутствии спин-орбитального взаимодействия равновесные положения лигандов, соответствующие минимумам потенциальной энергии, в LS- и HS-состояниях определяются выражениями $u^0_{\mathrm{LS}} = -\frac{g_1}{k_{\mathrm{LS}}}$, $u^0_{\mathrm{HS}} = \frac{g_1}{k_{\mathrm{HS}}}$. Для $g_1 = 0.8\,$эВ$/\text{Å}^2$ [17] будем иметь $u^0_{\mathrm{LS}} = -0.09\,\text{Å}$, $u^0_{\mathrm{HS}} = 0.13\,\text{Å}$, и $\Delta u^0 = u^0_{\mathrm{HS}} - u^0_{\mathrm{LS}} = 0.22\,\text{Å}$. Поскольку длина связи l_0 при $T = 0$ порядка $2\,\text{Å}$, то Δu^0 составляет 10 % от этой величины. Это число согласуется с известной разностью ионных радиусов в LS- и HS-состояниях. Видно, что в отсутствии электронно-колебательного взаимодействия $u^0_{\mathrm{LS(HS)}} = 0$ и изменение объема системы с ростом температуры возможно только из-за ангармонизма решетки. Коэффициент теплового расширения редкоземельных оксидов кобальта демонстрирует необычную температурную зависимость – две аномалии, связанные с заселенностью HS-состояния (низкотемпературная) и переходом диэлектрик–металл (высокотемпературная) [15, 18–20]. Наиболее ярко эти аномалии выражены в $\mathrm{LaCoO_3}$. Линейное электрон-фононное взаимодействие (4) является причиной возникновения низкотемпературной аномалии.

4. В заключение отметим, что причиной намного более заметного смягчения частоты оптического фонона в $\mathrm{LaCoO_3}$ по сравнению с $\mathrm{GdCoO_3}$ является значительное отличие величины спиновой щели, определяющей рост концентрации высокоспиновых состояний с увеличением температуры и приводящей к смягчению фононной частоты согласно формуле (6). Различие величин спиновой щели обусловлено эффектом лантаноидного сжатия [21].

Другой довольно общей причиной температурной зависимости фононных частот и теплового расширения твердых тел является фонон-фононное взаимодействие или ангармонизм колебаний кристаллической решетки. Регулярный вклад в коэффициент теплового расширения α для $\mathrm{RCoO_3}$, обусловленный этим взаимодействием, составляет $10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [15] (характерное значение для большинства веществ). Экспериментальное значение $\alpha_{\mathrm{RCoO_3}} \sim 10^{-5}$ [15]. Отличие вызвано существенной ролью линейного электрон-фононного взаимодействия и близостью LS/HS состояний ионов $\mathrm{Co^{3+}}$ (температурными флуктуациями мультиплетности), что приводит к неадиабатическим процессам перехода энергии электронного возбуждения в энергию колебаний ядер, или к обратным процессам – теплового возбуждения электронных состояний, описываемых гамильтонианом (1). В смягчении фононного спектра $\mathrm{RCoO_3}$, кроме фонон-фононного взаимодействия, определяющим механизмом является квадратичное электрон-фононное взаимодействие. Подобные эффекты квадратичного электрон-фононного взаимодействия рассматривались в задачах, связанных с ферроэлектричеством в перовскитах [22, 23], с некоторым обсуждением высокотемпературной сверхпроводимости в купратах [24, 25].

Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Российского научного фонда # 18-12-00022.

1. H. Gutfreund and M. Weger, Phys. Rev. B **16**, 1753 (1977).
2. P. Böni, J. D. Axe, G. Shirane, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, C. J. Peters, P. J. Picone, and T. R. Thurston, Phys. Rev. B **38**, 185 (1988).
3. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. V. Kazak, V. N. Voronov, S. N. Vereshchagin, N. N. Shishkina, N. S. Perov, K. V. Lamonova, R. Yu. Babkin, Yu. G. Pashkevich, A. G. Anshits, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **88**, 235105 (2013).
4. Y. Kobayashi, T. S. Naing, M. Suzuki, M. Akimitsu, K. Asai, K. Yamada, J. Akimitsu, P. Manuel, J. M. Tranquada, and G. Shirane, Phys. Rev. B **72**, 174405 (2005).
5. А. В. Рыбина, В. В. Ефимов, П. А. Алексеев, И. О. Троянчук, А. С. Иванов, В. В. Сиколенко, Е. С. Клементьев, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 16 (2011).
6. Y. Y. Kim, D. H. Lee, T. Y. Kwon, and S. H. Park, J. Sol. State Chem. **112**, 376 (1994).
7. Y. S. Orlov, A. E. Sokolov, V. A. Dudnikov, K. V. Shulga, M. N. Volochaev, S. M. Zharkov, N. P. Shestakov, M. A. Vysotin, and S. G. Ovchinnikov, Molecules **25**, 4316 (2020).
8. N. O. Lipari, C. B. Duke, and L. Pietronero, J. Chem. Phys. **65**, 1165 (1976).
9. A. Painelli and A. Girlando, J. Chem. Phys. **84**, 5655 (1986).
10. А. С. Давыдов, *Теория твердого тела*, Наука, М. (1976).
11. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, Pis'ma v ZhETF **90**, 580 (2009).
12. Ю. С. Орлов, С. В. Николаев, С. Г. Овчинников, А. И. Нестеров, Письма в ЖЭТФ **112**, 268 (2020).

13. Ю. С. Орлов, С. В. Николаев, А. И. Нестеров, С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **159**, 479 (2021).
14. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, Phys. Rev. B **66**, 094404 (2002).
15. K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, and T. T. M. Palstra, Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
16. Z. Ropka and R. J. Radwanski, Phys. Rev. B **67**, 172401 (2003).
17. G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, Phys. Rev. B **84**, 104119 (2011).
18. K. Berggold, M. Kriener, P. Becker, M. Benomar, M. Reuther, C. Zobel, and T. Lorenz, Phys. Rev. B **78**, 134402 (2008).
19. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
20. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, and T. Lorenz, Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).
21. S. G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, and V. A. Dudnikov, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 3584 (2012).
22. R. Migoni, H. Bilz, and D. Bauerle, Phys. Rev. Lett. **37**, 1155 (1976).
23. H. Bilz, G. Bedenek, and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B **35**, 4840 (1987).
24. A. Bussmann-Holder, Ferroelectrics **144**, 173 (1993).
25. A. Bussmann-Holder, A. Simon, and H. Buttner, Phys. Rev. B **39**, 207 (1989).