

PAPER DETAILS

TITLE: Multiferroik BaMnF₄ Bilesigin Yapisal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Incelenmesi:

Temel Prensip Yöntemi

AUTHORS: Selami PALAZ

PAGES: 434-440

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/669687>

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 011102 (434-440)

AKU J. Sci. Eng. 18 (2018) 011102 (434-440)

DOI: 10.5578/fmbd.67400

ARAŞTIRMA MAKALESİ

Multiferroik BaMnF₄ Bileşiğın Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi: Temel Prensipl Yöntemi**Selami Palaz***Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye*
e-posta: spalaz@harran.edu.tr.

Geliş Tarihi:29.01.2018

; Kabul Tarihi:10.08.2018

Özet**Anahtar kelimeler**Elektronik özellikler;
Mekanik özellikler;
Elastik sabitler

Multiferroik BaMnF₄ bileşiğın yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri spin polarize genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak incelendi. Hesaplanan örgü parametreleri mevcut deneysel ve teorik değerler ile uyum içindedir. BaMnF₄ bileşiğın spin up (spin yukarı) ve spin down (spin aşağı) için hesaplanan E_g (yasak enerji aralığı) değeri sırasıyla 1.94 eV ve 6.3 eV dir. BaMnF₄ bileşiği her iki spin için indirekt bant aralığına sahiptir. Elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunlukları hesaplandı ve yorumlandı. Elastik sabitleri, bulk modülü, shear modülü, Young modülü, Poisson oranı, anizotropi değerleri, ortamdaki ses hızları ve Debye sıcaklığı gibi bazı temel fiziksel parametreleri hesaplandı ve yorumlandı.

Investigation of Structural, Mechanical and Electronic of Multiferroic BaMnF₄ Compound: First Principle Calculations**Abstract****Keywords**Electronic properties;
Mechanical properties;
Elastic constants

The Structural, mechanical and electronic properties of the Multiferroic BaMnF₄ compound are investigated using density functional theory (DFT) within spin-polarized GGA approximation (Generalized Gradient Approximation). The calculated lattice parameters have been in agreement with the available experimental and theoretical value. E_g (forbidden energy gap) values calculated for spin up and spin down of the BaMnF₄ compound are 1.94 eV and 6.3 eV, respectively. The BaMnF₄ compound has an indirect band gap for both spins. Total and partial density of state corresponding to the electronic band structure are calculated and interpreted. Some fundamental physical parameters such as elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young modulus, Poisson's ratio, anisotropy values, sound velocities in the environment and Debye temperature were calculated and interpreted.

1. Giriş

BaMF₄ (M=Mn, Zn, Mg, Fe, Ni, Cu ve Co) genel formüllü üçlü florürlerin bir üyesi olan BaMnF₄ ilginç manyetik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu için son zamanlarda çok fazla araştırma konusu olan bir malzemedir (Scott 1979, Régis *et al.* 1980). BaMnF₄ bileşiği T_c=250 K de yapısal faz geçişi sergiler. Yapılan nötron çalışmaları sonucunda bu bileşiğın kristal yapısının polar a eksenini boyunca uyumsuz olduğu gözlemlenmiştir. T_N=26 K den daha düşük sıcaklıklarda ise

antiferromanyetik düzen sergiler. Kristal yapının uyumsuzluğu ile ilgili bazı sorular halen çözülememiştir. Öte yandan uyumsuz faz T_c'nin altındaki tüm sıcaklıklarda sabittir ve distorsiyon dalga vektörü sıcaklığa bağlı değildir (Régis *et al.* 1980, Cox *et al.* 1979, Holmes *et al.* 1969). Katı inorganik florürler yüksek optik şeffaflığa, düşük fonon enerjisine, yüksek iyonikliğe, elektron akseptör davranışına, iyonik iletkenliğe sahiptir. Ayrıca optik uygulamaların geniş bir alanına sahiptir (Feldmann *et al.* 2006, Quan *et al.* 2008, Gao *et al.*

2006, Mao *et al.* 2006, Wang *et al.* 2009, Zhou *et al.* 2016).

Geçmişte BaMnF₄ bileşiğın fiziksel özellikleri üzerine deneysel ve teorik bazı detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Zhou *et al.* 2016, Ederer and Spaldin 2006, Posse *et al.* 2011, Keve *et al.* 1969). Ederer ve Spaldin (2006) temel prensip yöntemini kullanarak BaMnF₄ multiferroik florürlerin elektronik ve manyetik özelliklerindeki eğilimleri tartışmışlardır. Posse vd. (2011) x-ışını kırınımı ve Raman spektroskopisi yöntemlerini kullanarak farklı basınçlarda BaMnF₄ (M=Mn, Zn, Mg) bileşiğın geçişlerini incelemişlerdir. Zhou vd. (2016) oda sıcaklığında BaMnF₄'ün fotoluminesans özelliklerini hem deneysel hem de teorik olarak incelemişlerdir. Yaptıkları teorik çalışmada BaMnF₄ bileşiğın elektronik bant yapısını ve toplam ve parçalı durum yoğunluklarını (DOS) elde etmiş ve tartışmışlardır. Keve vd. (1969) BaMnF₄ bileşiğın oda sıcaklığında paraelektrik ve 30 K üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik özelliklerini araştırmışlardır. Belirtilen makale ((Keve vd (1969)) incelendi fakat hesaplanmış herhangi bir yasak enerji değeri bulunamadı. Golderg vd. (1979) BaMnF₄ ve KMnF₃ bileşiklerin luminesanslarını incelemişlerdir ve Mn⁺² iyonun eksitonik seviyesinin altında yer alan emisyonlar ile karşılaştırmışlardır. Regis vd. (1980) BaMnF₄ yapısal faz geçişini farklı sıcaklıklarda 3950-4000 Å optiksel soğurma aralığında deneysel olarak incelemişlerdir. Samara vd. (1976) farklı frekans ve sıcaklık aralığında BaMnF₄ bileşiğın faz geçişini ve statik dielektrik özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Bildiğimiz kadarı ile BaMnF₄ bileşiğın mekanik özellikleri teorik olarak şimdiye kadar incelenmemiştir.

2. Materyal ve Metot

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) (Hohenberg and Kohn 1964) altında geliştirilen ab-initio toplam

enerji ve moleküler dinamik programı ABINIT (Gonze *et al.* 2002) kullanılarak yapılan tüm hesaplamalarda değişim korelasyon enerji fonksiyonu, Perdew vd. (1996) yoğunluk fonksiyonelleri kullanılarak bir spin polarize GGA (genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı) altında hesaba katılmıştır. Her iki yaklaşım da (GGA ve LDA) malzemelerin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özelliklerini hesaplamada kullanılmaktadır. Biz hesaplamamızda GGA yaklaşımını kullanmayı uygun gördük. GGA hesaplamaları için kullanılan potansiyeller her bir Ba için 5p⁶6s², Mn için 3d⁵4s² ve F için 2s²2p⁵ değerlik elektronlarını dikkate alır. Bu çalışmada BaMnF₄ bileşiği için 20.34 Ha kesilim enerjisinin alınması yeterli olmuştur. Brillouin bölgesindeki hesaplamalar, Monkhorst-Pack metodu (Monkhorst and Pack 1976) ile oluşturulan özel k noktaları kullanılarak yapıldı. BaMnF₄ bileşiğın yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerini tanımlamak için 5x5x4 k-point grid değeri alındı. Optimizasyon işlemi toplam enerjideki değişim 1 meV/atom oluncaya kadar yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

Bir malzemenin bütün fiziksel özelliklerini belirlemek için toplam enerji hesaplanır. Toplam enerjiyi hesaplamak için optimize işlemi yapılır. Tablo 1 ve Tablo 2 de verilen deneysel atomik konumları ve örgü parametreleri (Cox *et al.* 1979, Ederer and Spaldin 2006, Posse *et al.* 2011, Yoshimura and Hidaka 2005) kullanılarak yapılan optimize işleminde minimum enerjiye karşılık gelen hacim değerinden örgü parametreleri hesaplandı. Hesaplanan örgü parametreleri deneysel ve teorik değerler ile birlikte Tablo 1 de verilmiştir. Elde edilen örgü parametre değerleri deneysel ve teorik değerler ile uyum içindedir. Hesaplanan toplam manyetik moment 10 μ_B /f.u. olarak hesaplandı. Maalesef bu değer ile karşılaştıracak deneysel ve teorik değerler bulunamadı.

Tablo 1. Hesaplamalarda kullanılan deneysel atomik konumlar.

Bileşik	Uzay grubu (No)	Yapı	Atom	Wyckoff	x	y	z
BaMnF ₄	Cmc2_1 (36)	ortorombik	Ba	4a	0.00	0.34348	0.37367
			Mn	4a	1.00	0.08418	0.32741
			F ₁	4a	1.00	0.03712	0.97967
			F ₂	4a	1.00	0.16565	0.60185
			F ₃	4a	0.00	0.20056	0.13114
			F ₄	4a	0.50	0.08123	0.30036

Datalar Referans (Cox *et al.* 1979) den alınmıştır.

Tablo 2. Hesaplanan örgü sabitleri ve toplam manyetik moment ($\mu_B/f.u$ biriminde).

Bileşik	Kaynak	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> ₀ (Å ³)	μ_m
BaMnF ₄	Bu Çalışma	4.285	15.355	6.086	400.4	10
	Deneysel [^a Ref.]	4.221	15.107	5.998	382.5	
	Deneysel [^b Ref.]	4.211	14.853	5.924	370.5	
	Deneysel [^c Ref.]	4.215	15.096	5.966	379.6	
	VASP - LSDA [^d Ref.]	4.18	14.58	5.81	354.4	

^aReference [Cox *et al.* 1979]; ^bReference [Posse *et al.* 2011]; ^cReference [Yoshimura and Hidaka 2005]; ^dReference [Ederer and Spaldin 2006]

Kristallerin mekanik ve dinamik davranışı arasında önemli bir bağlantı sağlayan elastik sabitleri katılarda faaliyet gösteren kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgi verir. Burada elastik sabitlerini hesaplamak için "zor-zorlama" metodu kullanıldı (Page and Saxe 2001). Ortorombik bileşikler için dokuz bağımsız elastik sabitleri hesaplanır. BaMnF₄ için hesaplanan elastik sabitleri Tablo 3 de verilmiştir. Maalesef buradaki sonuçlar ile karşılaştırılacak teorik ve deneysel sonuçlar bulunamadı. BaMnF₄ bileşiği için hesaplanan

elastik sabitler mekanik kararlılık şartını sağlamaktadırlar (Beckstein *et al.* 2001, Wallace 1972). Polikristal Bulk modülü (B) (hacim modülü) ve Shear modülü (G) hesaplanan elastik sabitleri kullanılarak Voigt (V)-Reuss (R)-Hill (H) yaklaşımından elde edildi (Voight 1928, Reuss 1929, Hill 1952). Hesaplanan Bulk modülü ve Shear modüllerinden Young modülü (E), Poisson oranı (ν), ortamdaki ses hızları ve Debye sıcaklığı hesaplandı ve Tablo 3 ve Tablo 4 de verildi.

Tablo 3. Hesaplanan elastik sabitleri (GPa), Bulk Modülü (GPa), Shear modülü (GPa), Young modülü (GPa) ve Poisson oranı.

Bileşik	Kaynak	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
		125.2	40.6	55.2	97.3	51.6	96.2	21.4	32.2	35.4
BaMnF ₄	Bu çalışma	B _R	B _V	B _H	G _R	G _V	G _H	E	ν	B/G
		67.4	68.2	67.8	27.6	29.2	28.4	74.7	0.32	2.39

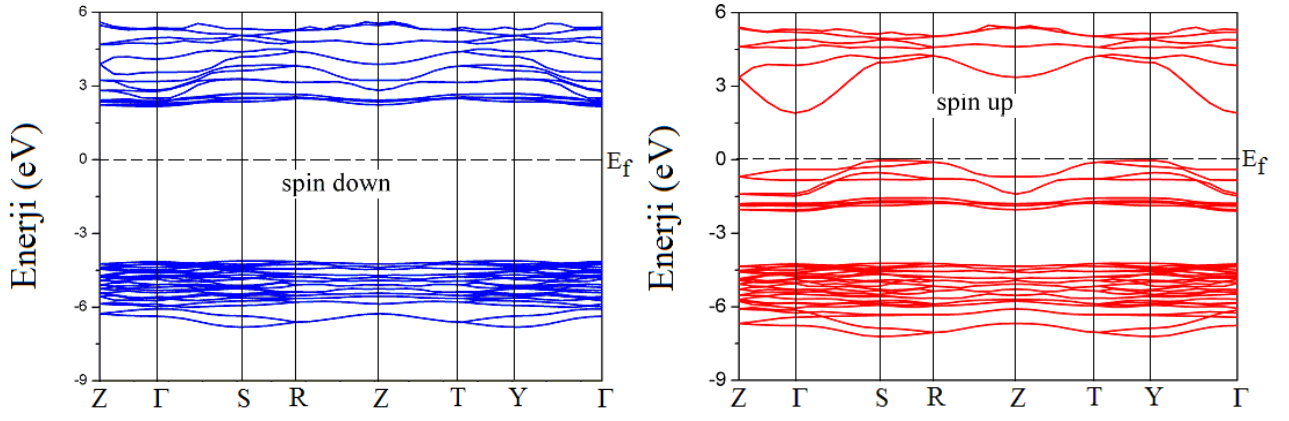
Tablo 4. Hesaplanan anizotropi faktörleri, ortamdaki ses hızları (m/sn) ve Debye sıcaklığı (K).

Bileşik	Kaynak	A ₁	A ₂	A ₃	A _B (%)	A _G (%)	v_t	v_l	v_m	θ_D
BaMnF ₄	Bu çalışma	0.771	1.426	1.002	0.576	2.936	2527	4874	2828	330

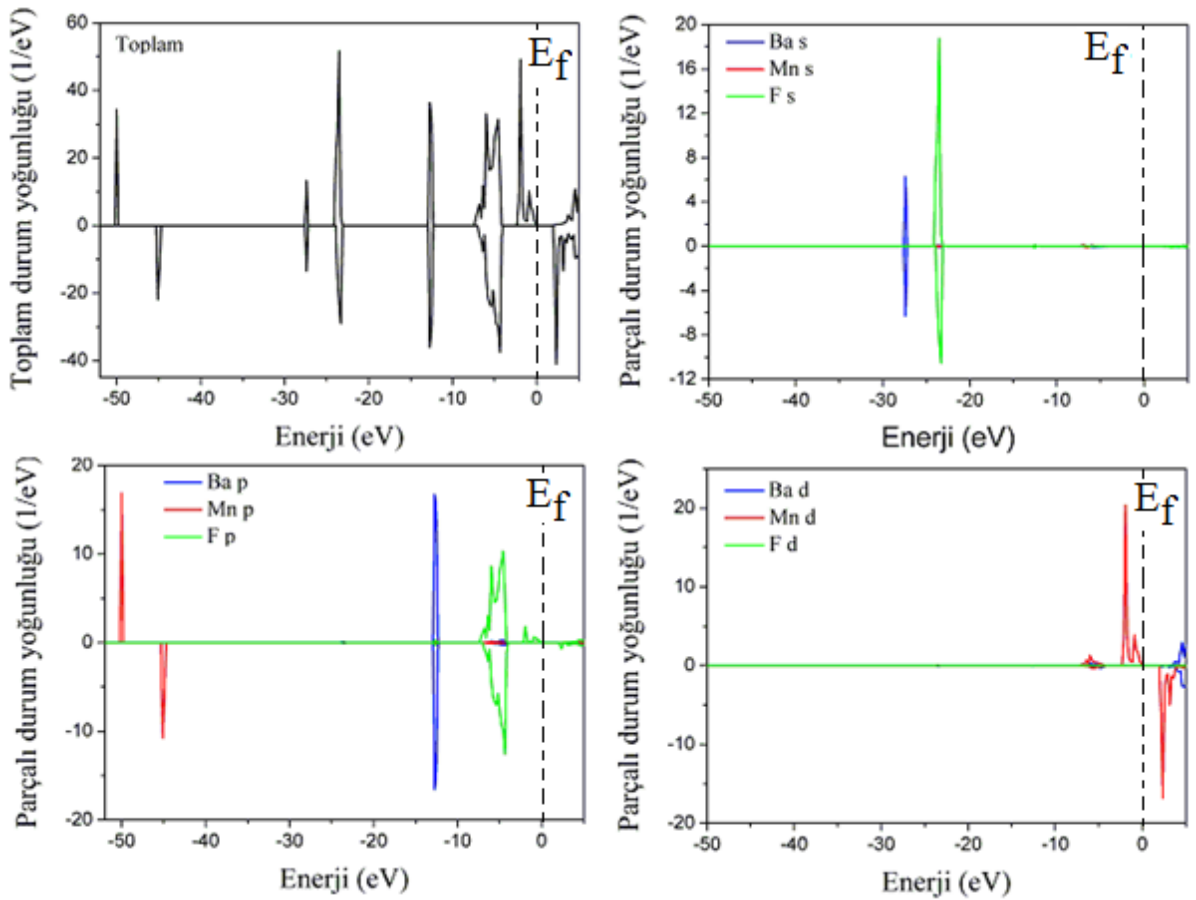
Her iki modül sertliğın bir ölçüsünü verir. Bulk modülü hacim değişimine karşı gösterilen direncin Shear modülü ise makaslama zorlanmasına karşı gösterilen sertliğın bir ölçüsünü verir. BaMnF₄ bileşiğı için hesaplanan Bulk ve Shear modülü sırasıyla 67.8 GPa ve 28.4 GPa dır. Young modülü de sertliğın bir ölçüsünü verir. Young modülü değeri yüksek ise malzeme serttir. Hesaplanan Young değeri 74.7 GPa dır. Bu nedenle malzemenin çok sert bir malzeme olduğı söylenemez. Poisson oranı değeri kovalent materyaller için 0.1 iken iyonik materyaller için 0.25 dir (Bannikov 2007, Koc *et al.* 2012a, Koc *et al.* 2012b). Hesaplanan Poisson oranı 0.32 dir. Bu nedenle, bu bileşik için iç atomik bağlanmaya iyonik katkı baskındır. B / G oranı 1,75'ten daha düşük (yüksek) ise bir malzeme kırılğan (esnek) dır (Shein and Ivanovskii 2008, Pugh 1954). BaMnF₄ için B/G oranı 2.39 olduğı için bu bileşik esnektir. BaMnF₄ bileşiğı için hesaplanan Debye sıcaklığı ve ortamdaki ses hızları (Johnston *et al.* 1996, Anderson 1963, Schreiber *et al.* 1973) Tablo 4 de verilmiştir. Debye sıcaklık değeri sert malzemelerde yüksek, esnek malzemelerde ise düşüktür. BaMnF₄ bileşiğın Debye sıcaklık değeri 330 K dir. Dolayısıyla bu bileşiğē esnek bir malzeme denilebilir. A₁, A₂, A₃ anizotropik faktörleri, Bulk ve Shear yüzde elastik anizotropiler de hesaplandı ve

Tablo 4 de verildi. %0 değeri izotropiyi ve %100 değeri büyük elastik anizotropiyi gösterir (Chung and Buessem 1968). Hesaplanan anizotropik faktör değeri dikkate alındığında BaMnF₄ bileşiğı düşük anizotropi sergiler.

BaMnF₄ bileşiğın elektronik bant yapısı k-uzayında Şekil 1 de belirtilen yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı. Fermi enerji seviyesi sıfır enerjiye çekildi. Şekil 1 de görüldüğü gibi -9-0 eV valans enerji bant aralığı dikkate alınmıştır. Bu valans bant enerji aralığının altındaki bantlar da dikkate alındığında toplam valans bant sayısı spin up için 56 iken spin down için ise 46 dir. BaMnF₄ bileşiğın spin up ve spin down için hesaplanan E_g (yasak enerji aralığı) değeri sırasıyla 1.94 eV ve 6.3 eV dir. Spin polarize için elde edilen değeri ise 1.94 eV dir. Bu değeri spin polarize LDA-U (U_{eff}=1eV) yaklaşımı kullanılarak yaklaşık olarak elde edilen 3 eV (Zhou *et al.* 2016)değeri ile uyum içinde olduğı görülmektedir. BaMnF₄ bileşiğı her iki spin için indirekt bant aralığına sahiptir. Spin up için BaMnF₄ bileşiğı yarıiletken davranış sergilerken spin down için yalıtkan davranış sergiler. Her iki spin için maksimum valans bantları Brillouin bölgesinin (BZ) hem S hem de Y noktasında bulunurken minimum iletim bantları ise Γ noktasında bulunur.



Şekil 1. BaMnF₄ bileşiğın spin up ve spin down için hesaplanan elektronik band yapısı.



Şekil 2. Toplam ve parçalı durum yoğunlukları.

BaMnF₄ bileşiğın elektronik band yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunlukları Şekil 2 de verilmiştir. Şekil 2 de görüleceğı gibi en alt bantlar Mn p durumlarından oluşur. -30 eV ile -25 eV arasındaki bantlar Ba s, -25 eV ile -20 eV arasındaki bantlar F s ve -15 eV ile -10 eV arasındaki bantlar Ba p durumlarından oluşur. Spin up için -5 eV ile 0 eV enerji aralığındaki işgal edilen valans

bantlardan en alttaki bantlarda F p durumları baskın iken üstteki valans bantlarda Mn p durumları baskındır. Fermi seviyesinin hemen üstündeki işgal edilmeyen bantlar Ba d durumlarından oluşur. Spin down için bu enerji aralığındaki işgal edilen valans bantlar da F p durumları baskın iken Fermi seviyesinin hemen üstündeki işgal edilmeyen iletim bantlarda Mn d +

Ba d durumları baskındır. Her iki spin için valans bandından iletim bandına geçişler d-d karakterindedir.

4. Sonuç

Spin polarize GGA altında yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak BaMnF₄ bileşiminin yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri incelendi. Optimize işlemi sonucunda elde edilen örgü parametreleri deneysel ve teorik örgü parametreleri ile uyum içindedir. Spin up BaMnF₄ bileşimi yarıiletken davranış sergilerken spin down BaMnF₄ bileşimi ise yalıtkan davranış sergiler. Her iki spin için valans bandından iletim bandına geçişler d-d karakterindedir. Elde edilen elastik sabitleri mekanik kararlılık şartlarını sağlamaktadır. Elastik sabitlerinden hesaplanan Bulk modülü, Shear modülü, Young sabiti ve Debye sıcaklık değerlerinden BaMnF₄ bileşiminin sert bir malzeme olmadığı anlaşılmıştır.

5. Kaynaklar

Anderson, O. L., 1963. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, **24** (7), 909-917.

Bannikov, V. V., Shein, I. R. and Ivanovskii, A. L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Physica status solidi (rrl)*, **1** (3), 89-91.

Beckstein, O., Klepeis, J. E., Hart, G. L. W. and Pankratov, O., 2001. First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi. *Physical Review B*, **63**, 134112.

Chung, D. H. and Buessem, W. R., 1968. Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds. Volume 1, Vahldiek, F. W., Mersol, S. A. (eds), Plenum, New York, p 217.

Cox, D. E., Shapiro, S. M., Cowley, R. A., Eibschütz, M. and Guggenheim H. J., 1979. Magnetic and structural phase transitions in BaMnF₄. *Physical Review B*, **19** (11), 5754-5772.

Ederer, E. and Spaldin, N. A., 2006. Origin of ferroelectricity in the multiferroic barium fluorides

BaMF₄: A first principles study. *Physical Review B*, **74**, 024102.

Feldmann, C., Roming, M. and Trampert, K., 2006. Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale CaF₂ and CaF₂:Ce,Tb. *Small*, **2** (11), 1248-1250.

Gao, P., Xie, Y. and Li, Z., 2006. Controlling the Size of BaF₂ Nanocubes from 1000 to 10 nm. *European Journal Inorganic Chemistry*, **2006** (16), 3261-3265.

Goldberg, V., Pacheco, D., Moncorge, R. and Di Bartolo, B., 1979. Luminescence characteristics of BaMnF₄ and KMnF₃. *Journal of Luminescence*, **18-19**, 143-146.

Gonze, X., Beuken, J. M. and Caracas R., 2002. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, **25**(3), 478-492

Hill, R., 1952. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society, Section A*, **65** (5), 349-354.

Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review Journals*, **136** (3B), B864.

Holmes, L., Eibschütz, M. and Guggenheim, H. J., 1969. Spin-flopp transition in BaMnF₄. *Solid State Communications*, **7** (14), 973-976.

Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R. W., Spicklemire, S., 1996. Solids State Physics Simulations: The Consortium for Upper Level Physics Software. John Wiley, New York.

Keve, E. T., Abrahams, S. C. And Bernstein, J. L., 1969. Crystal Structure of Pyroelectric Paramagnetic Barium Manganese Fluoride, BaMnF₄. *The Journal of Chemical Physics*, **51**, 4978-4933.

Koc, H., Mamedov, A. M., Deligoz, E. and Ozisik, H., 2012b. First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ compounds. *Solid State Science*, **14** (8), 1211-1220.

Koc, H., Yildirim, A., Tetik, E. and Deligoz, E., 2012a. Ab initio calculation of the structural, elastic, electronic, and linear optical properties of ZrPtSi and TiPtSi ternary compounds. *Computational Materials Science*, **62**, 235-242.

Mao, Y., Zhang, F. and Wong, S. S., 2006. Ambient Template-Directed Synthesis of Single-Crystalline Alkaline-Earth Metal Fluoride Nanowires. *Advanced Materials*, **18**(14), 1895-1899.

Monkhorst H. J. and Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, **13** (12), 5188-5192.

Page, Y. L. and Saxe, P., 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab

- initio total energy calculations. *Physical Review B*, **63**, 174103.
- Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77 (18)**, 3865-3868.
- Posse, J. M., Friese, K. and Grzechnik, A., 2011. Structural stability of BaMF₄ (M = Mg, Zn and Mn) at high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23 (21)**, 215401-13.
- Pugh, S. F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and Journal*, **45**, 823-843.
- Quan, Z., W., Yang, D., Yang, P., Zhang, X., Lian, H., Liu, X. and Lin, J., 2008. Uniform Colloidal Alkaline Earth Metal Fluoride Nanocrystals: Nonhydrolytic Synthesis and Luminescence Properties. *Inorganic Chemistry*, **47 (20)**, 9509-9517.
- Régis, M., Candille, M. and St-Gregoire, P., 1980. Optical study of the structural phase transition of BaMnF₄. *Journal de Physique Lettres*, **41 (17)**, L423-L425.
- Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **9 (1)**, 49-58.
- Samara, G. A. And Richards, P. M., 1976. Low-Temperature dielectric properties and phase transition in BaMnF₄. *Physical Review B*, **14**, 5073-5079.
- Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., 1973. Elastic Constants and Their Measurements. McGraw-Hill, New York.
- Scott, J. F., 1979. Phase transitions in BaMnF₄. *Reports on Progress Physics*. **42 (6)**, 1055-1084.
- Shein, I. R. and Ivanovskii, A. L., 2008. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. *Journal of Physics Condensed Matter*, **20 (41)**, 415218.1-9.
- Voight, W., 1928. Lehrbuch der kristallphysik (mitausschluss der kristalloptik). Leipzig Berlin, Teubner B., G., p. 962
- Wallace, D. C., 1972. Thermodynamics of Crystals. John Wiley and Sons Ltd. chichester, New York. Chap. 1, where finite Lagrangian strains ϵ_{ij} are discussed. In the case of infinitesimal strains these reduce to our e_{ij} of classical elasticity theory.
- Wang, W-S., Zhen, L., Xu, C-Y., Chen, J-Z. and Shao, W-Z., 2009. Aqueous Solution Synthesis of CaF₂ Hollow Microspheres via the Ostwald Ripening Process at Room Temperature. *ACS Applied Materials Interfaces*, **1 (4)**, 780-788.
- Yoshimura, M. and Hidaka, M., 2005. Cooperative Displacements of Ba²⁺ Ions in the Incommensurate Structural Phase of Piezoelectric Layer Compound BaMnF₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, 1181-1189.
- Zhou, S., Weng, Y., Wu, Z., Wang, J., Wu, L., Ni, Z., Xu, Q. and Dong, S., 2016. Strong room-temperature blue-violet photoluminescence of multiferroic BaMnF₄. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18 (3)**, 2054-2058.