

Эффекты фазового перехода в поликристаллических образцах Hg_2Br_2

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский, И.Н. Зимкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2007 г.

В окончательной редакции 3 сентября 2007 г.)

При помощи рентгеноструктурного анализа изучены эффекты сегнетоэластического фазового перехода в поликристаллических образцах Hg_2Br_2 в сравнении с аналогичными эффектами, полученными на монокристаллах Hg_2Br_2 . В частности, изучено “ромбическое”, расщепление рефлексов базисной плоскости и температурное поведение фундаментальных и диффузных рефлексов из X -точек границы зоны Бриллюэна, характеризующих поведение параметра порядка и его флуктуаций соответственно. В случае поликристаллических образцов получено сильное размытие эффектов фазового перехода, связанное с существованием нарушенных поверхностных слоев, полей упругих и пластических деформаций, индуцирующих флуктуации параметра порядка в широкой температурной области.

Работа в значительной степени выполнена благодаря финансовой поддержке программ РФФИ (грант № 05-08-33431), Президиума РАН (П-03), ОФН РАН и молодежному гранту СПб (грант PD07-1.2-105).

PACS: 63.70.+h, 61.10.Nz

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и образуют объемно центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Они имеют специфическую кристаллическую структуру, состоящую из параллельных цепочек (вдоль оптической оси $C_4(Z)$) линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии упругих и оптических свойств. Кристаллы Hg_2Br_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V_{[110]}^{[1\bar{1}0]} = 282 \text{ m/s}$, рекордно высокие двулучепреломление $\Delta n = +0.85$ и акустооптические константы, например $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18} \text{ s}^3/\text{g}$ [2]. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустических линий задержки, акустооптических фильтров, поляризаторов, модуляторов, дефлекторов и др.

При охлаждении при $T_c = 186 \text{ K}$ в кристаллах Hg_2Cl_2 и $T_c = 144 \text{ K}$ в Hg_2Br_2 происходят несобственные сегнетоэластические фазовые переходы из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированные конденсацией наиболее медленной, мягкой ТА-ветви в X -точках границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. Переходы сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки „перебросом“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3,4]. Галогениды одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых пе-

реходов, являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

Значительный интерес представляет изучение влияния „размерных“ эффектов, в том числе и поверхности, на протекание фазовых переходов. Для решения такого вопроса используется метод „матричной изоляции“ — введение изучаемых веществ (соединений) в различные пористые матрицы. В качестве матриц обычно используются цеолиты, асбесты, различные пористые стекла на основе SiO_2 , опалы (см., например, [5–7]) и т.д., в которых в этой последовательности возрастают размеры пор (диаметры) от нескольких единиц до сотен нанометров.

Другой подход к решению этого вопроса — изучение фазовых переходов в очень маленьких „свободных“ кристалликах, в том числе нано- [8] и микро размеров [9]. Последняя работа созвучна нашим исследованиям, особенно в свете аномальных и ярких размерных эффектов при фазовых переходах на близких к Hg_2Br_2 по строению и химической формуле соединениях HgI_2 .

В настоящей работе в качестве модельных объектов использованы поликристаллические образцы (порошки) Hg_2Br_2 . В широком интервале температур, включающем $T_c = 144 \text{ K}$, выполнены рентгеноструктурные исследования эффектов фазового перехода. Изучено „ромбическое“ расщепление рефлексов базисной плоскости, индуцированное фазовым переходом, а также температурное поведение фундаментальных (при $T < T_c$) и диффузных ($T > T_c$) рефлексов из X -точек границы ЗБ, характеризующих поведение параметра порядка и его флуктуаций соответственно; определены значения критических индексов. Следует напомнить, что в кристаллах Hg_2Hal_2 параметр порядка соответствует противополож-

ному сдвигу вдоль направлений $[110]$ центров тяжести ближайших молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, находящихся в соседних плоскостях (110) [3,4]. Появление в рентгеновском рассеянии рефлексов из X -точек границы ЗБ в высокотемпературной тетрагональной парафазе (D_{4h}^{17}) запрещено правилами отбора. Однако в рентгенограммах этой фазы ($T > T_c$) удается наблюдать малоинтенсивные диффузные рефлексы на границе ЗБ (в нашем случае в X -точках), связанные с флуктуациями параметра порядка, индуцирующими зарождение нанокластеров низкотемпературной ромбической фазы в высокотемпературной тетрагональной матрице [10]. Эти рефлексы могут „возгорать“ лишь в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие удвоения при фазовом переходе элементарной ячейки и „переброса“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ. Последнее трансформирует диффузные рефлексы из X -точек ЗБ парафазы ($T > T_c$) в фундаментальные брэгговские в центре ЗБ (Γ -точка) сегнетоэластической фазы ($T < T_c$). Изучение зависимости от температуры интегральной интенсивности этих уже фундаментальных рефлексов ($T < T_c$) позволяет непосредственно получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значение критического индекса.

2. Методика эксперимента

Измерения выполнялись на двухкружном рентгеновском дифрактометре (Siemens NL-202). Использовалось K_α -излучение медного анода мощностью 1.5 kW. Низкотемпературные измерения выполнялись с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла „Stuogenics“ с хорошей стабилизацией температуры (≈ 0.1 K). Образцы — поликристаллический бромид ртути — представляли собой мелкодисперсный порошок (отдельные зерна — монокристаллы — которого имеют размеры порядка микрона), специально приготовленный из высококачественных монокристаллов измельчением в вибрмельнице или в агатовой ступке. Во всех рентгеноструктурных измерениях использовались сканирования „ $2\theta-\theta$ “.

3. Экспериментальные результаты

При помощи рентгеноструктурного анализа в поликристаллических образцах Hg_2Br_2 было изучено температурное поведение фундаментальных (брэгговских) и „возгорающих“ рефлексов (из X -точек границы ЗБ). Проявление последних было индуцировано сегнетоэластическим фазовым переходом, точнее (при $T > T_c$) флуктуациями параметра порядка и индуцированными ими зародышами низкотемпературной ромбической фазы в парафазной тетрагональной матрице, а при $T < T_c$ — удвоением элементарной ячейки и „перебросом“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ, соответствующим трансформации диффузных рефлексов (из X -точек ЗБ) в фундаментальные — брэгговские (центр ЗБ, Γ -точка). Основное

внимание было уделено изучению их поведения в широком интервале температур, включающем $T_c = 144$ K, в частности изучались наиболее интенсивные рефлексы, соответствующие небольшим значениям h и k — брэгговские рефлексы (220) и диффузные типа $(2.5, 1.5, 0)$, $(1.5, 2.5, 0)$ и т.д. Ожидалось наблюдение ромбического расщепления этого фундаментального (220) рефлекса тетрагональной парафазы D_{4h}^{17} , индуцированное фазовым переходом из тетрагональной фазы в ромбическую, когда параметры базисной плоскости ячейки вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ становятся неэквивалентными. Проявление в дифрактограммах этого расщепления при $T \leq T_c$ обусловлено возникновением ромбических доменов, повернутых на 90° друг относительно друга вокруг тетрагональной оси, т.е. рефлексы от плоскости (110) наложены на рефлексы от плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$. Следует заметить, что минимальные размеры ромбических доменов составляют несколько микрон, и можно полагать, что большинство отдельных зерен исследуемых поликристаллов (порошка) являются монокристаллами. При дальнейшем охлаждении монокристаллов Hg_2Br_2 ромбическое расщепление увеличивается. Момент появления этого расщепления обычно служит репером температуры фазового перехода T_c . В этих кристаллах ромбическое расщепление протекает без скачков, указывая на непрерывный характер фазового перехода. Упомянутое выше температурное поведение параметров решетки связано с возникновением спонтанных сегнетоэластических деформаций при температурах $T \leq T_c$. Согласно [3,4], спонтанные деформации ε_i^0 ($i = 1, 2, 3, 6$) в кристаллах Hg_2Br_2 имеют следующие ненулевые компоненты (в обозначениях тетрагональной фазы): $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_2^0 = \varepsilon_{yy}$, $\varepsilon_3^0 = \varepsilon_{zz}$ и $\varepsilon_6^0 = \varepsilon_{xy}$, где x, y, z — тетрагональные оси кристалла. Определяющей в механизме фазового перехода в кристаллах Hg_2Br_2 является сдвиговая спонтанная деформация, описываемая следующим выражением:

$$\varepsilon_6^0 = \frac{d_{110} - d_{\bar{1}\bar{1}0}}{d_{110}^0}. \quad (1)$$

Изотропная деформация в базисной плоскости имеет вид

$$\varepsilon_1^0 = \frac{d_{110} + d_{\bar{1}\bar{1}0}}{2d_{110}^0} - 1, \quad (2)$$

где d_{110}^0 — параметр кристаллической решетки, соответствующий температуре 0°C , при которой спонтанные деформации равны нулю.

На рис. 1 приведено типичное поведение брэгговского рефлекса (220) и диффузных рефлексов $(2.5, 1.5, 0)$ из X -точек границы ЗБ тетрагональной решетки D_{4h}^{17} для случая поликристаллических (порошкообразных) образцов Hg_2Br_2 при различных температурах как выше, так и ниже $T_c = 144$ K. Можно наблюдать плавное возрастание интенсивности диффузных рефлексов $(2.5, 1.5, 0)$ и их сужение при охлаждении исследуемых образцов. Поведение же фундаментального рефлекса (220) при

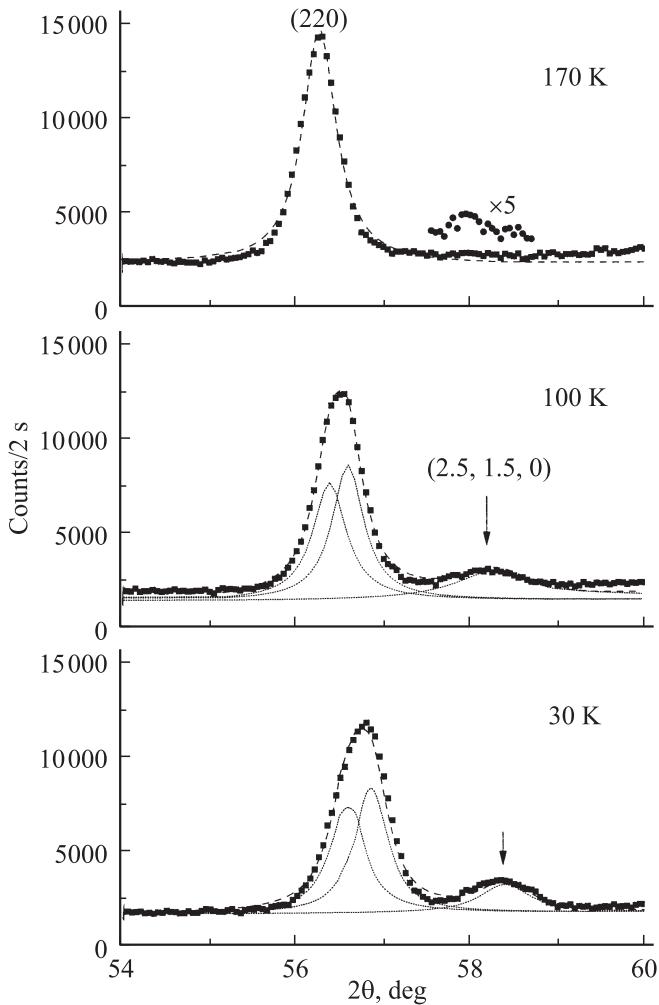


Рис. 1. Типичное поведение брэгговских (220) и диффузных (2.5,1.5,0) рефлексов из X-точки границы зоны Бриллюэна в поликристаллических образцах Hg_2Br_2 при различных температурах. Пунктирные линии — моделирование контуров лоренцианами.

охлаждении — это сдвиг его положения в сторону увеличения 2θ -углов, соответствующий уменьшению при охлаждении параметров базисной плоскости исследуемых образцов, и заметное увеличение его полуширины при $T \leq T_c$. Если в случае монокристаллов Hg_2Br_2 при $T \leq T_c$ надежно наблюдалось расщепление соответствующих рефлексов, а именно расщепление рефлексов (220), (330), (440) (см., например, [11]), индуцированное фазовым переходом из тетрагональной фазы в ромбическую и возникновением соответствующих спонтанных деформаций ε_i^0 , то в нашем случае (поликристаллические образцы) вплоть до гелиевых температур расщепление наблюдать не удастся. Типичное температурное поведение параметров базисной плоскости в монокристаллических и поликристаллических образцах Hg_2Br_2 приведено на рис. 2, откуда видно, что на фоне яркого и сильного расщепления параметра базисной плоскости тетрагонального монокристалла

при $T \leq T_c$ в случае поликристаллических образцов удается наблюдать в окрестности T_c лишь слабый и плавный излом линейной (при $T > T_c$) температурной зависимости, характеризующий поведение изотропной спонтанной деформации $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_2^0 = \varepsilon_{yy}$. Однако, если обратиться к температурной зависимости полуширины рефлекса (220) (рис. 3), то можно видеть anomalous, но плавное увеличение этого параметра при $T \leq T_c$, что естественно связать с фазовым переходом. Была предпринята попытка описать этот рефлекс (220) при $T < T_c$ двумя гауссианами (или лоренцианами) с полуширинами, равными полуширине этого рефлекса при $T > T_c$ (рис. 1). Оказалось, что этот рефлекс при $T \leq T_c$ может быть удовлетворительно описан таким образом, в результате чего мы получаем при $T \approx 25$ К расщепление $\Delta(2d_{110}) \approx 0.02$ Å, приблизительно в 2 раза меньшее, чем в случае монокристаллов Hg_2Br_2 (рис. 2). Количественные характеристики ромбического расщепления при этом фазовом переходе — это спонтанные деформации, главным образом сдвиговые (см. выше, а также формулы (1), (2)), температурные зависимости

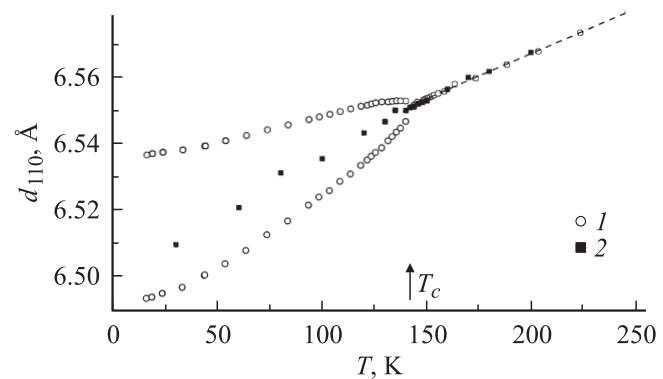


Рис. 2. Температурные зависимости параметров базисной плоскости Hg_2Br_2 , полученные из поведения рефлекса (220) в окрестности $T_c = 144$ К в монокристаллических (1) и поликристаллических (2) образцах Hg_2Br_2 .

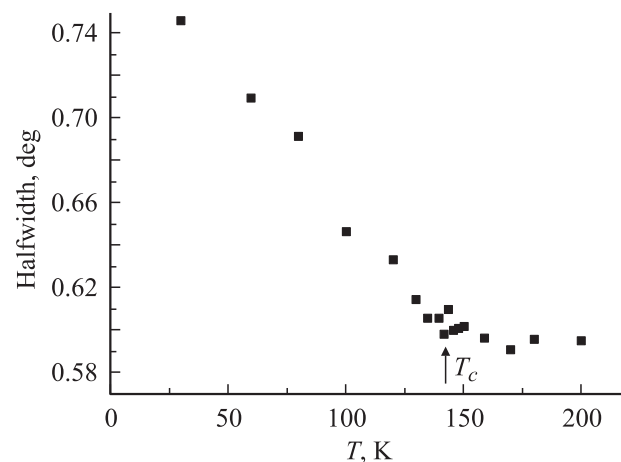


Рис. 3. Зависимость полуширины брэгговского рефлекса (220) от температуры в поликристаллических образцах Hg_2Br_2 .

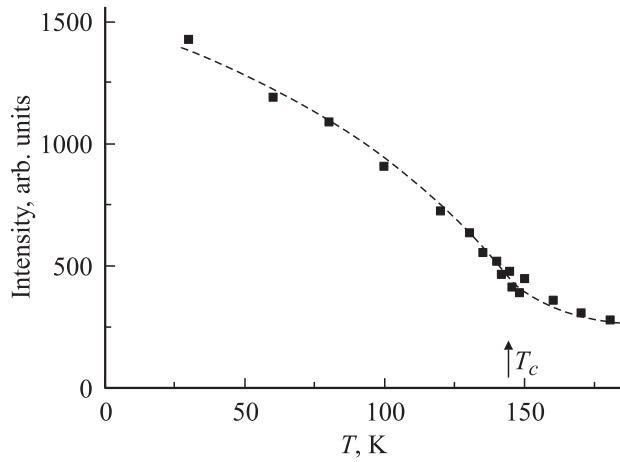


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности „возгорающего“ диффузного (при $T > T_c$) и брэгговского (при $T < T_c$) рефлекса (2.5,1.5,0) из X-точки зоны Бриллюэна в поликристаллическом Hg_2Br_2 . Штриховая линия — визуализация экспериментальных результатов.

которых могут быть описаны выражением

$$\varepsilon_i^0 = a_i \tau^{2\beta}, \quad (3)$$

где a_i — постоянный множитель, $\tau = (T_c - T)/T_c$ — приведенная температура, 2β — критический индекс, оказавшийся в случае монокристаллов Hg_2Br_2 равным 0.5 [11]. Такое значение данного параметра соответствует фазовым переходам вблизи трикритической точки. В случае поликристаллических образцов величины сдвиговых спонтанных деформаций ε_6^0 при низких температурах ($T < T_c$), так же как и фиктивное ромбическое расщепление (см. выше), приблизительно в 2 раза меньше, чем в монокристаллах Hg_2Br_2 . Значение же критического индекса 2β в поликристаллических образцах строго определить невозможно, но оно может отличаться от значения 0.5.

Следует напомнить, что возгорающие рефлексы (2.5,1.5,0) из X-точек границы ЗБ, которые были диффузными ($T > T_c$), проявляются в рентгенограммах вследствие: 1) фазового перехода, 2) флуктуаций параметра порядка и 3) зарождения в высокотемпературной тетрагональной матрице нанокластеров низкотемпературной ромбической фазы. Однако при $T \leq T_c$ в связи с фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и „перебросом“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ, диффузные рефлексы из X-точек переходят в центр ЗБ (Γ -точка) и становятся фундаментальными (брэгговскими) [12,13]. На рис. 4 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности рефлексов из X-точек ЗБ (2.5,1.5,0) выше и ниже T_c . При $T \leq T_c$ эта зависимость характеризует температурное поведение параметра порядка η при фазовом переходе, когда параметр порядка пропорционален квадратному корню из интенсивности ($I \sim \eta^2$) этих возгорающих рефлексов. Можно видеть, что в окрестности T_c параметр порядка не испытывает никаких скачков,

а при $T \leq T_c$ он плавно возрастает, но не приближается к насыщению. Причем температурная зависимость параметра порядка в случае поликристаллических образцов более слабая (более пологая), чем в случае монокристаллов Hg_2Br_2 [13]. Такое поведение указывает на сильное „размытие“ фазового перехода в случае поликристаллических образцов. На сильное размытие фазового перехода указывает также и аномальное изменение полуширины возгорающего рефлекса (2.5,1.5,0) при охлаждении образцов (рис. 5), что полностью контрастирует с поведением аналогичного параметра в монокристаллических образцах Hg_2Br_2 , в которых полуширина этого рефлекса сильно уменьшается лишь при $T > T_c$, а при $T \leq T_c$ остается практически постоянной (рис. 3 в [12]). Следует заметить, что радиус корреляции (при $T > T_c$ это практически размер кластеров ромбической фазы в тетрагональной матрице) обратно пропорционален полуширине диффузного рефлекса (за вычетом аппаратной функции). Используя этот подход, мы оценили средние размеры упомянутых кластеров (при $T > T_c$) в поликристаллических образцах Hg_2Br_2 , которые например, при $T = 180$ К оказались равными ~ 500 Å, что несколько не согласуется с размерами аналогичных кластеров в монокристаллах Hg_2Br_2 [12]. Небольшой размерный эффект естественно связать с влиянием границ зерен, в том числе и нарушенного слоя, на „прорастание“ кластеров низкотемпературной ромбической фазы в парафазной тетрагональной матрице. Уменьшение полуширины в широкой области температур при $T \leq T_c$ этого уже брэгговского рефлекса (2.5,1.5,0) (рис. 5) указывает на значительный вклад в его полуширину, а также в интенсивность (рис. 6) диффузного рассеяния, индуцированного флуктуациями параметра порядка и связанного уже с присутствием нанокластеров тетрагональной фазы в ромбической матрице.

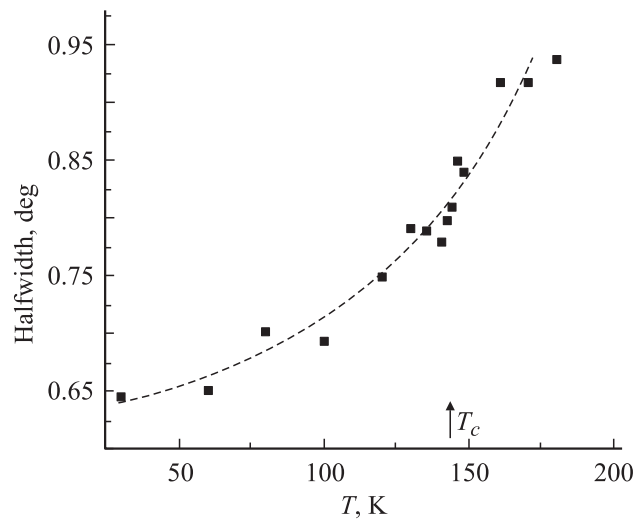


Рис. 5. Аномальная зависимость полуширины рефлекса (2.5,1.5,0) от температуры в поликристаллическом Hg_2Br_2 . Штриховая линия — визуализация эксперимента.

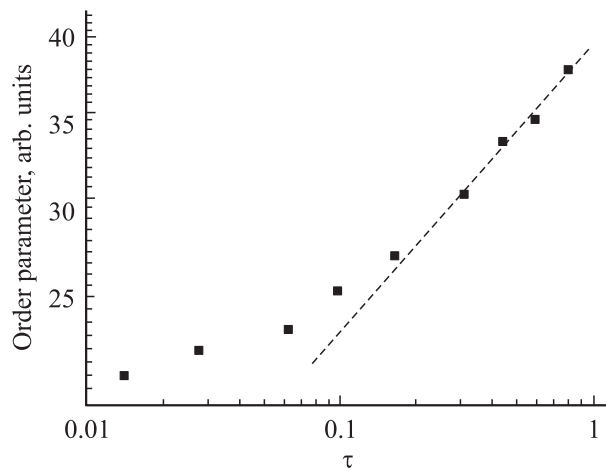


Рис. 6. Зависимость параметра порядка η в поликристаллических образцах Hg_2Br_2 от приведенной температуры τ в двойных логарифмических координатах. Штриховая линия — линейная аппроксимация зависимости.

Для получения значения критического индекса ν , характеризующего температурное поведение параметра порядка η , зависимость параметра порядка от приведенной температуры τ ($\eta \sim \tau^\nu$) была построена в двойном логарифмическом масштабе (рис. 6), как и в случае монокристаллов Hg_2Br_2 [13]. Эту зависимость мы попытались описать прямой линией, но это удалось лишь при низких температурах, в интервале приблизительно от 100 до 30 К, значительно удаленном (~ 50 К) от $T_c = 144$ К. Таким образом, лишь при низких температурах из линейной аппроксимации (рис. 6) было получено значение критического индекса ν , равное 0.23 ± 0.02 , а в температурном интервале от 144 до 100 К мы имеем меньшие значения ν , связанные с большей интенсивностью возгорающего, уже брэгговского, рефлекса из X-точки ЗБ, что определяется значительным вкладом в интенсивность этого брэгговского рефлекса диффузной компоненты, проявление которой в ромбической фазе ($T < T_c$), так же как и в тетрагональной фазе ($T > T_c$), индуцировано флуктуациями параметра порядка.

4. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты, несомненно, представляют большой интерес, так как они оказывают значительное влияние на понимание механизмов фазовых переходов и интерпретацию полученных на поликристаллических образцах результатов. Обычно большинство физико-химических исследований на начальной стадии связано с синтезом исходной шихты, ее очисткой и получением предварительных, но основных свойств изучаемых материалов, а именно структуры, симметрии, параметров кристаллической решетки и т.д. При изучении на поликристаллических образцах динамики кристаллической решетки и фазовых

превращений, связанных с ней, необходимо заметить, что к результатам, полученным на таких образцах, необходимо относиться очень осторожно, так как эти образцы состоят из множества зерен (кристалликов) микронного размера, каждое из которых не является строго монокристаллическим, а обычно состоит из ряда зон: аморфной (наружная оболочка), зоны упругих и неупругих деформаций и, наконец, монокристаллического ядра. Кроме этого нужно помнить, что порошок всегда более „грязный“, менее стехиометричен и более дефектен по сравнению с аналогичными монокристаллами. Обычно очистку исходной шихты осуществляют через многократную кристаллизацию. Итак, работая с порошком, можно получить небольшие отклонения постоянных решетки от истинных значений, связанные с влиянием остаточных упругих и пластических деформаций, нарушением стехиометрии и т.д., т.е. имеет место разброс параметров от зерна к зерну порошка. Обычно в оптических спектрах (в том числе в рамановских и ИК-спектрах) порошков наблюдается значительное уширение линий, так называемое неоднородное уширение, связанное с большей дефектностью порошков по сравнению с монокристаллами. Очевидно, что упомянутые аномалии порошков оказывают влияние на фазовые переходы, главным образом на их проявление. Основной эффект — это „размытие“ протекания фазовых переходов, главным образом связанное с значительным расширением температурной области флуктуаций параметра порядка и разбросом T_c в отдельных зернах порошка. Последний эффект легко понять, приняв во внимание наличие в отдельных зернах Hg_2Br_2 остаточных полей различных упругих напряжений, а также аномально сильной зависимости T_c от приложенного напряжения, равной 46.8 К/кбар [14]. В наших рентгеновских экспериментах наблюдается значительное уширение брэгговских рефлексов и соответственно отсутствие принципиального эффекта фазового перехода, а именно отсутствие проявления ромбического расщепления (рис. 1, рефлекс (220)). В эксперименте удается строго наблюдать лишь небольшое аномальное поведение по 2θ в окрестности T_c (рис. 2) вместо расщепления и аномальное возрастание полуширины $\Delta\theta$ рефлекса (220) (рис. 3) в окрестности T_c , также связанное с фазовым переходом. Можно предположить теоретически, что расщепление имеет место, но оно спрятано в неоднородном уширении рефлекса (220) (рис. 1). Однако при оценках этого эффекта в поликристаллических образцах оказывается, что это фиктивное расщепление при фиксированных температурах приблизительно в 2 раза меньше, чем в монокристаллах Hg_2Br_2 . Следовательно, в поликристаллических образцах сдвиговая спонтанная деформация ϵ_6^0 также приблизительно в 2 раза меньше, чем в монокристаллах, что можно связать с блокирующим действием поверхности, в том числе поврежденного слоя отдельных зерен.

Следует обратить внимание, например, на аномалии поведения теплоемкости C_p в окрестности температуры

фазового перехода в монокристаллах и поликристаллических образцах изоморфного соединения Hg_2Cl_2 . Можно видеть (рис. 3 в [15]), что при сегнетоэластическом фазовом переходе в монокристаллах Hg_2Cl_2 имеет место сильная λ -аномалия при $T = T_c$, а в поликристаллических образцах этот эффект сильно размыт по температуре и λ -аномалия практически отсутствует. Очевидно, что в этом случае имеют место аномально большие флуктуации параметра порядка и разброс T_c в отдельных кристалликах поликристаллического образца. Эти эффекты в поведении теплоемкости еще раз подтверждают интерпретацию наблюдавшихся аномалий в рентгеновских исследованиях, представленных в настоящей работе. Здесь следует подчеркнуть, что температурное поведение рентгеновских рефлексов в этих поликристаллических образцах и значения соответствующих критических индексов при значительном удалении от T_c ($T < T_c$), так же как и в случае монокристаллов Hg_2Br_2 , требуют привлечения модели фазовых переходов в окрестности трикритической точки.

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Каплянскому за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] R.J. Naveghurst. J. Am. Chem. Soc. **48**, 2113 (1926).
- [2] Proc. II. Int. Symp. on univalent mercury halides. Trutnov, ČSSR (1989). P. 1–265.
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 1429 (1976).
- [4] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 1641 (1979).
- [5] Б.С. Задохин, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков, В.П. Петрановский. Письма в ЖЭТФ **52**, 908 (1990).
- [6] D. Wallacher, T. Hofmann, K. Knorr, A.V. Kityk. Phys. Rev. B **71**, 224 202 (2005).
- [7] А.В. Акимов, А.В. Вирченко, В.Г. Голубев, А.А. Каплянский, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Щербаков. ФТТ **45**, 231 (2003).
- [8] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, R.I. Zakharchenya. Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 705 (2007).
- [9] И.Х. Акопян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель. ФТТ **39**, 468 (1997).
- [10] Yu.F. Markov, K. Knorr, E.M. Roginskii. Ferroelectrics **265**, 67 (2001).
- [11] М.Е. Бойко, Б.С. Задохин, К. Лукашевич, Ю.Ф. Марков, А. Пиетражко, Ю. Степиен-Дамм. ФТТ **35**, 1483 (1993).
- [12] Ю.Ф. Марков, К. Кнорр, Е.М. Рогинский. ФТТ **48**, 1670 (2006).
- [13] Ю.Ф. Марков, К. Кнорр, Е.М. Рогинский. ФТТ **49**, 499 (2007).
- [14] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Н.Н. Степанов. ФТТ **27**, 223 (1985).
- [15] Ч. Барта, В.П. Жигалов, Б.С. Задохин, Ю.Ф. Марков. ФТТ **33**, 2739 (1991).