

Пирозлектрические свойства высокоомных кристаллов KTiOPO_4 в области температур 4.2—300 К

© Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik*, M.X. Рабаданов, N. Angert**, M. Roth***, M. Tseitlin****

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

* International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
53-421 Wroclaw, Poland

** Raicol Crystals Ltd, Industrial Zone,
56712 Yelud, Israel

*** Scholl of Applied Sciences Hebrew University of Jerusalem,
91904 Jerusalem, Israel

**** Research Institute College Judea and Samaria,
44837 Ariel, Israel

E-mail: graimo@aha.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 сентября 2005 г.)

Приведены результаты измерений пирозлектрического коэффициента γ_s^σ номинально совершенных кристаллов KTiOPO_4 (КТР), выращенных раствор-расплавным методом при отношении концентрации калия к концентрации фосфора ~ 2 . В интервале от 4.2 до 250 К зависимость $\gamma_s^\sigma(T)$ монотонна. Начиная с 250 К наблюдается отклонение от линейной зависимости, что рассматривается как результат транспорта междоузельного калия в поле кристаллической решетки КТР. По данным измерений проводятся оценки величин спонтанной поляризации, соответствующих механически свободному состоянию образца КТР. В рамках кристаллофизического подхода показано, что основной вклад в полярное состояние КТР вносят дипольные моменты двух неэквивалентных мезотетраэдров, образующих две поляризованные в противоположных направлениях подрешетки, которые связаны между собой ионами Ti(1).

PACS: 77.70.+a, 77.84.-s

1. Введение

В результате целенаправленного поиска достигнуто значительное расширение класса пирозлектриков от относительно простых (ZnO) [1] до более сложных по составу соединений $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2(\text{COOH})_3\text{CaC}_{13})$ [2]. Это позволило установить значительный разброс величин пирокоэффициентов γ_s^σ , выявить различие температурных зависимостей последних в области низких температур, обнаружить ряд аномалий, обусловленных реальным строением исходных монокристаллов и т.д. [1–7]. И хотя объем экспериментального материала на данный момент можно считать значительным, сформулировать на этой основе четкие теоретические подходы к проблеме пирозлектричества монокристаллов не удастся из-за сложности их строения. Эти трудности можно минимизировать в рамках кристаллофизического подхода [8], позволяющего выделить в структуре ответственные за спонтанную поляризацию P_s отдельные мезофрагменты, в качестве которых могут выступать тетраэдры, дающие наиболее наглядное представление об утрате средой симметрии относительно инверсии.

Существенного продвижения в понимании природы пироэффекта можно добиться на пути поиска и исследования кристаллических систем, сохраняющих свою симметрию в результате изоморфных замещений. К их числу следует отнести кристаллы KTiOPO_4 (КТР), входящие в семейство с общей формулой XTiOYO_4 (где X — K, Rb, Cs, Ti; Y — P, As), представляющие огромный интерес для технических приложений [9].

Влияние изоморфных замещений на область существования сегнетоэлектрического состояния кристаллов семейства КТР однозначно установлено диэлектрическими и оптическими методами [9]. При их исследовании было обнаружено, что температура фазового перехода T_c в результате изоморфных замещений изменяется в пределах от ~ 870 до 1250 К и в свою очередь для каждого соединения варьируется в пределах от $T_c - \Delta T_d$ до T_c , где ΔT_d не превышает значения 70 К и является неявной функцией концентрации разнообразных структурных дефектов. По-видимому, по величине ΔT_d можно качественно судить о свойствах исходного монокристалла, что и было предложено в [10].

Высокие значения температуры фазового перехода (согласно эмпирическому правилу, $P_s^2 \sim T_c$ [11] для кислородооктаэдрических сегнетоэлектриков) позволяют надеяться на весьма значительные величины как спонтанной поляризации P_s , так и пирозлектрического коэффициента γ_s^σ . Однако ионный транспорт начинает проявляться уже при $T > 200$ К и его интенсивность зависит от степени несовершенства исходных монокристаллов, что затрудняет привлечение стандартных методов исследования. Впервые спонтанную поляризацию КТР удалось измерить только в импульсных электрических полях при $T \sim 300$ К, она оказалась равной 0.201 C/m^2 [12], что соответствует, на наш взгляд, механически зажатому состоянию образца. Из-за высоких значений коэрцитивных полей в области ниже 300 К проводились исследования только температурной зави-

симости изменения спонтанной поляризации ΔP_s . Приводимые в [13,14] результаты для $\Delta P_s(T)$ и γ_s не типичны для сегнетоэлектриков [4] и весьма похожи на температурную зависимость изменения спонтанной поляризации и пирозэффекта в LiIO_3 [15], также обладающем ионной проводимостью за счет междуузельного Li.

Вычисленные по данным измерений $\Delta P_s(T)$ величины пирозлектрических коэффициентов КТР имеют сильный разброс, позволяющий (при отсутствии данных о величине T_c в большинстве работ [13,14,16]) трактовать результаты измерений только как качественные. Аналогичная ситуация имеет место и в случае других представителей данного семейства [16].

В настоящей работе излагаются результаты экспериментальных исследований пирозлектрического эффекта высокоомных образцов КТР ($T_c \sim 1220$ К) в области температур от 4.2 до 300 К. Представленные результаты анализируются в рамках кристаллофизического подхода, позволяющего выделить в структуре мезофрагменты, образующие две спонтанно поляризованные (в противоположных направлениях) подрешетки, показать второстепенную роль ионов щелочных металлов и трактовать наблюдаемые аномалии в области выше 250 К как следствие перехода образца в суперионное состояние.

2. Кристаллы КТР

Монокристаллы КТР относятся к ромбической сингонии и при комнатной температуре обладают сегнетоэлектрическим упорядочением. Известны два способа выращивания монокристаллов, пригодных для практического применения: раствор-расплавный и гидротермальный методы [17,18]. При выращивании на затравку оба метода позволяют получать достаточно массивные (оптического качества) образцы с весьма совершенной огранкой.

Отличительной особенностью кристаллов данного семейства служить разброс экспериментальных данных по температуре фазового перехода. Так, для КТР значения T_c лежат в пределах от 1165 до 1235 К. Как уже отмечалось [10], такой разброс можно в первом приближении связать с реальной структурой кристаллов и рассматривать величину разброса ΔT_d как меру дефектности соединений типа КТР.

Ситуация с идентификацией дефектов монокристаллов КТР весьма неопределенна, прежде всего из-за сложности строения этих монокристаллов, в результате чего дефекты могут возникать во всех кристаллографических позициях. В настоящее время четко показано, что калиевая подрешетка разупорядочена за счет перехода калия в междуузельные позиции (K_i) с образованием вакансий V_K . В первую очередь степень разупорядочения калиевой подрешетки зависит от условий выращивания, задаваемых в расплаве атомным отношением концентрации калия к концентрации фосфора: $[K]/[P]$ составляет от 1 до 2 [10].

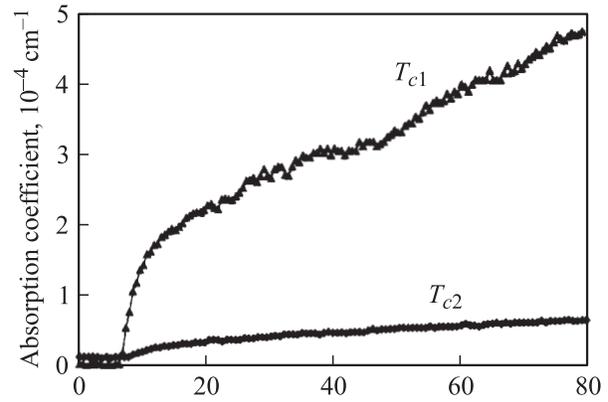


Рис. 1. Динамика возникновения центров окраски в образцах КТР, выращенных в условиях дефицита (меньшее значение температуры Кюри T_{c1}) и профицита (большее значение температуры Кюри T_{c2}) раствора-расплава по калию, на длине волны 1064 nm при облучении аргоновым лазером мощностью 10 kW/cm^2 .

По аналогии с кристаллами ZnO [19] при определенной концентрации калия в междуузлиях в зонной структуре КТР должна возникнуть довольно широкая зона примесного поглощения, перекрывающаяся с зоной проводимости и определяющая окраску исходных монокристаллов [9].

Данные оптических, электрических и термических воздействий [9,10,12,13] не противоречат тому факту, что в КТР протекает менее интенсивный процесс образования вакансий по кислороду V_O . Наличие междуузельного калия провоцирует возникновение как однократно заряженных $[V\ddot{O}e']$, так и нейтральных ассоциатов $[V\ddot{O}2e']^x$. По-видимому, от соотношения концентраций междуузельного калия и заряженных вакансий кислорода зависит степень окраски образцов КТР. При определенной концентрации центров окраски в кристаллах КТР индуцируется процесс самоорганизации точечных дефектов в слабо связанные с решеткой кластеры, вклад которых в ΔP_s в области низких температур выходит за рамки ошибок измерения [13]. Ситуация еще более усложняется за счет антиструктурных дефектов, когда K^+ занимает место титана, и наличия неконтролируемой примеси, например железа, частично вытесняющего Ti^{3+} из его кристаллографических позиций [9].

Имевшиеся в нашем распоряжении сертифицированные кристаллы КТР, предназначенные для преобразования оптического излучения, были предоставлены фирмой Raicol Crystals Ltd (Израиль). Предварительные результаты исследований показали, что приготовленные нами образцы монокристаллы и обладают удельным сопротивлением свыше $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ при 300 К вдоль полярного направления. Тот факт, что в монокристаллах этой фирмы большая часть собственных дефектов сведена к минимуму, подтверждают результаты сравнительных исследований динамики образования центров окраски на образцах с низким (T_{c1}) и высоким (T_{c2}) значениями температур фазового перехода (рис. 1). Представленные

зависимости характеризуют изменение коэффициента поглощения образцов КТР, имеющих разные температуры Кюри $T_{c1} < T_{c2}$, на длине волны 1064 nm при их облучении аргоновым лазером мощностью $\sim 10 \text{ kW/cm}^2$.

3. Мезоструктура кристаллов КТР

Впервые структура КТР была описана в [20], а продолжено исследование структуры этих кристаллов в работах [21–23]. В классическом описании структура КТР представляет собой трехмерный каркас, собранный из тетраэдров PO_4 и двух типов октаэдров TiO_6 . Атомы калия заполняют пустоты структуры, вытянутые вдоль оси c . Элементарная ячейка сегнетофазы КТР содержит восемь формульных единиц. Результаты структурных исследований при 300 К показывают, что кристаллы типа КТР относятся к нецентросимметричной точечной группе $mm2$ (пространственная группа $Pna2_1$). В [24] по данным оптических исследований КТР было установле-

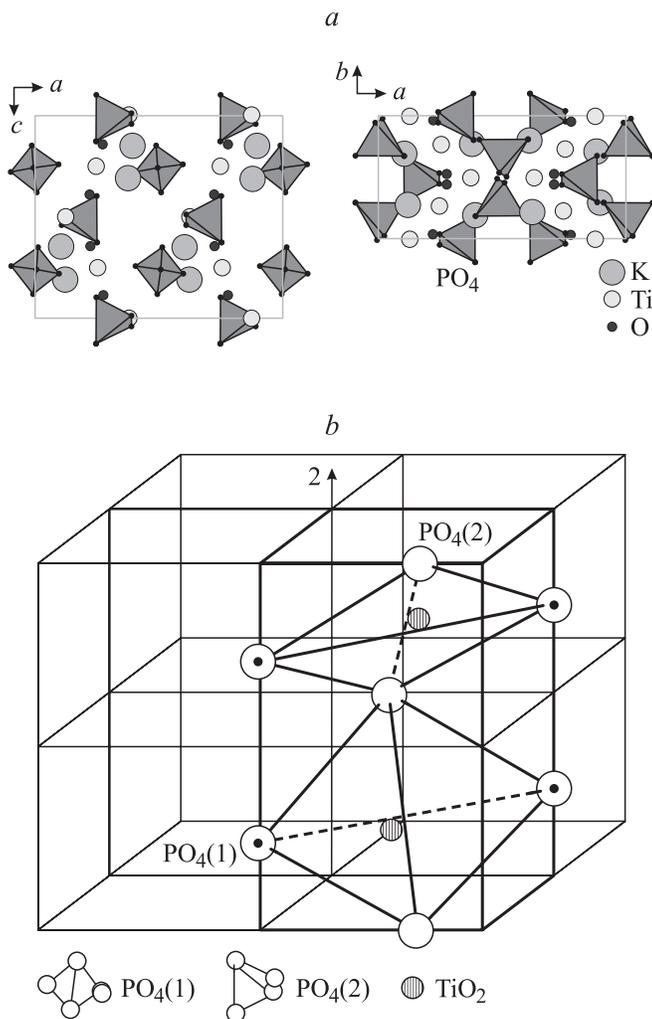


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры КТР на плоскости (010) и (001) (a) и ее представление в виде комбинации мезотетраэдров A- и B-типов (b).

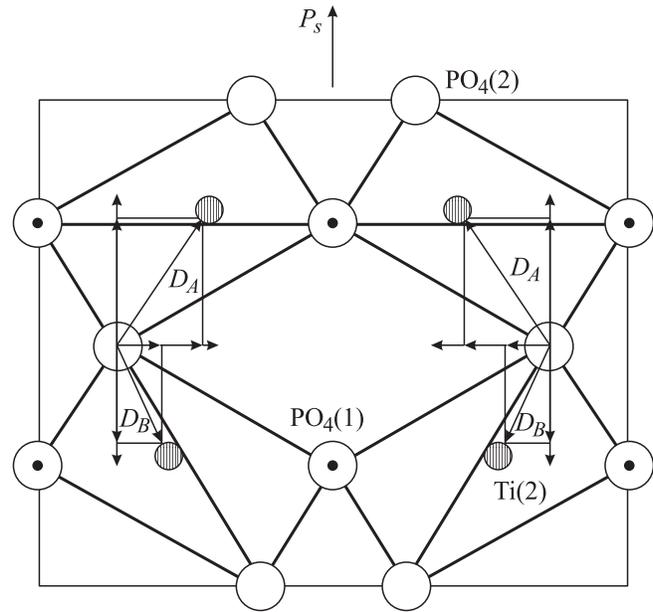


Рис. 3. Ориентация дипольных моментов D_A и D_B мезотетраэдров A- и B-типов относительно полярного направления в кристаллах КТР.

но, что высокотемпературная фаза является центросимметричной (точечная группа mmm).

В соответствии с [6] отклонение структуры КТР от центросимметричной при фазовом переходе следует описывать с помощью инвариантов, которые можно ввести как результат разложения симметричного по любой паре индексов полярного тензора третьего ранга на тензорные подпространства векторов ($L = 1$), псевдодевяторов ($L = 2$) и септоров ($L = 3$) [25]. Введенные инварианты для кристаллов типа КТР можно связать с дисторсией среды при ее переходе в сегнетофазу. С этой целью обратимся к структуре полярной фазы КТР, представленной на рис. 2. Координационные тетраэдры PO_4 двух видов и один из ионов титана $\text{Ti}(2)$ можно объединить в два типа мезотетраэдров A и B, заполняющих послойно элементарную ячейку. Выбранные нами мезотетраэдры образуют две связанные между собой ионами $\text{Ti}(1)$ (на рис. 2, b они отсутствуют) подрешетки, векторы спонтанной поляризации которых по условиям симметрии должны быть ориентированы в противоположных направлениях. Поэтому в первом приближении в мезоструктуре КТР катионы K^+ играют второстепенную роль в формировании полярного состояния, о чем свидетельствуют многочисленные результаты измерений физических свойств (см. обзор [9]).

Показанные на рис. 3 мезотетраэдры сконструированы нами из ионов титана $\text{Ti}(2)$ и двух типов координационных тетраэдров $\text{PO}_4(1)$ и $\text{PO}_4(2)$. Мезотетраэдры вдоль полярного направления связаны между собой ионами $\text{Ti}(1)$. Как нам представляется, симметрия мезотетраэдров не выше симметрии точечной группы $mm2$; последние сильно деформированы, поэтому создается впечатление, что их ориентация относительно основного

мотива структуры не совпадает с элементами макросимметрии. Это означает, что дипольный момент каждого мезотетраэдра ориентирован вдоль иррациональных направлений кристаллической структуры КТР. Схематически проекции дипольных моментов неэквивалентных друг другу мезотетраэдров представлены на рис. 3, а сами мезотетраэдры за счет $\text{Ti}(1)$ образуют вдоль оси симметрии второго порядка непрерывные цепи, обеспечивая тем самым дальний порядок и связанную с этим спонтанную поляризацию среды.

4. Особенности техники эксперимента

Исследования температурной зависимости пирозлектрического эффекта кристаллов КТР проводились известным квазистатическим методом в интервале от 4.2 до 300 К. В качестве объекта экспериментов использовался монокристалл КТР, выращенный раствор-расплавным методом (фирма Raicol Crystals Ltd) при отношении концентрации калия к концентрации фосфора в расплаве ~ 2 . Исходный монокристалл имел практически совершенную огранку, что существенно облегчило приготовление ориентированных образцов z -среза в виде прямоугольных пластинок площадью 33.28 mm^2 и толщиной порядка 1.5 мм. Ошибка в ориентации плоскости образца относительно (001) не превышала $30'$. По предварительным данным измерений (изучалась температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}(T)$ образца КТР) температура фазового перехода была равна $\sim 1220 \text{ K}$.

Для исследования пирозэффекта на плоскости образца (001) были нанесены серебряные электроды, к которым с помощью серебряной пасты прикреплялись медные токоподводы. Образец монтировался в специальном кристаллодержателе на уровне термометра типа Сетох-1050СD. Кристаллодержатель с образцом размещался на конце коаксиальной линии, образованной нержавеющей трубкой диаметром 10 мм и центральным медным проводом, который фиксировался шайбами из диэлектрика. В эксперименте использовался продувной гелиевый криостат, температура в котором регулировалась с точностью $\pm 0.001 \text{ K}$ в интервале от 4.2 до 300 К. Скорость изменения температуры составляла $\sim 2 \text{ K/min}$. Перед каждым измерением образец закорачивался и погружался в жидкий гелий. По достижении 4.2 К образец подключался на вход электрометра типа 617 фирмы Keithly и выдерживался при этой температуре до тех пор, пока дрейф нуля всей измерительной системы можно было аппроксимировать линейной функцией от T , что крайне упрощало обработку данных измерений (особенно в области $T < 30 \text{ K}$). Все измерения выполнялись в режиме повышения температуры от 4.2 до 300 К. Температурная зависимость пирозлектрического заряда, генерируемого образцом КТР при изменении температуры от 4.2 до 300 К, приведена на рис. 4. При высоком уровне сигнала $\sim 200 \text{ nC}$ (длительность эксперимента $\sim 300 \text{ min}$) на фоне дрейфа нуля измерительного

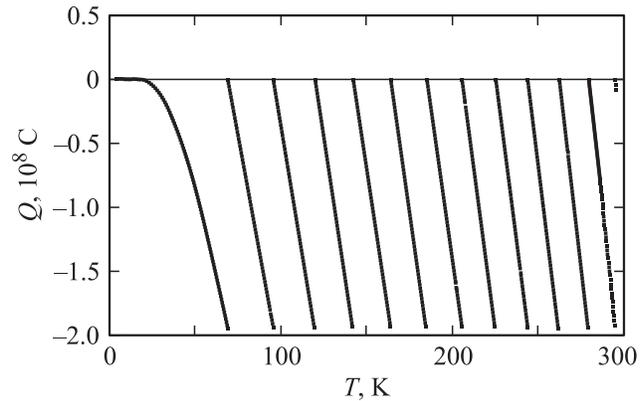


Рис. 4. Температурная зависимость пирозлектрического заряда, генерируемого образцом КТР, на выходе электрометра.

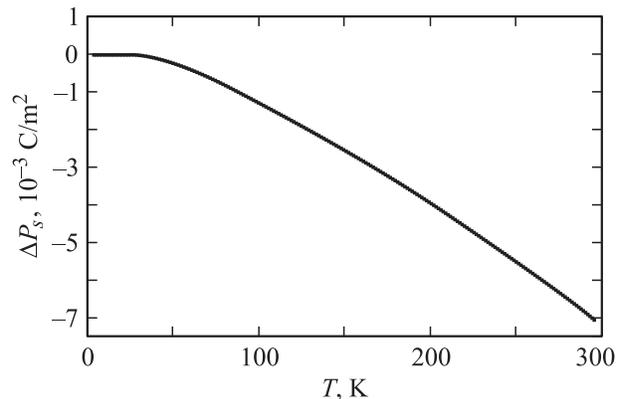


Рис. 5. Температурная зависимость изменения спонтанной поляризации монокристалла КТР в области 4.2–300 К.

комплекса $\sim 0.03 \text{ pC/min}$ учет систематической ошибки за счет дрейфа оказался существенным только в области ниже 20 К.

5. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты обработки данных измерений, описывающих изменение спонтанной поляризации кристаллов КТР

$$\Delta P_s = P_s(T) - P_s^0 \quad (1)$$

относительно ее начального значения (P_s^0) при $T \rightarrow 0$, представлены на рис. 5. Здесь следует обратить внимание на общий вид зависимости, который принципиально отличается от более ранних данных, соответствующих весьма нестехиометрическим образцам КТР ($T_c = 1165 \text{ K}$) [13]. Отсутствие аномалий в области низких температур указывает на то, что концентрация дефектов в виде отдельных ассоциатов и, возможно, кластеров, обладающих дипольным моментом, пренебрежимо мала. В такой ситуации большая часть междоузельного калия свободна и образует с вакансиями

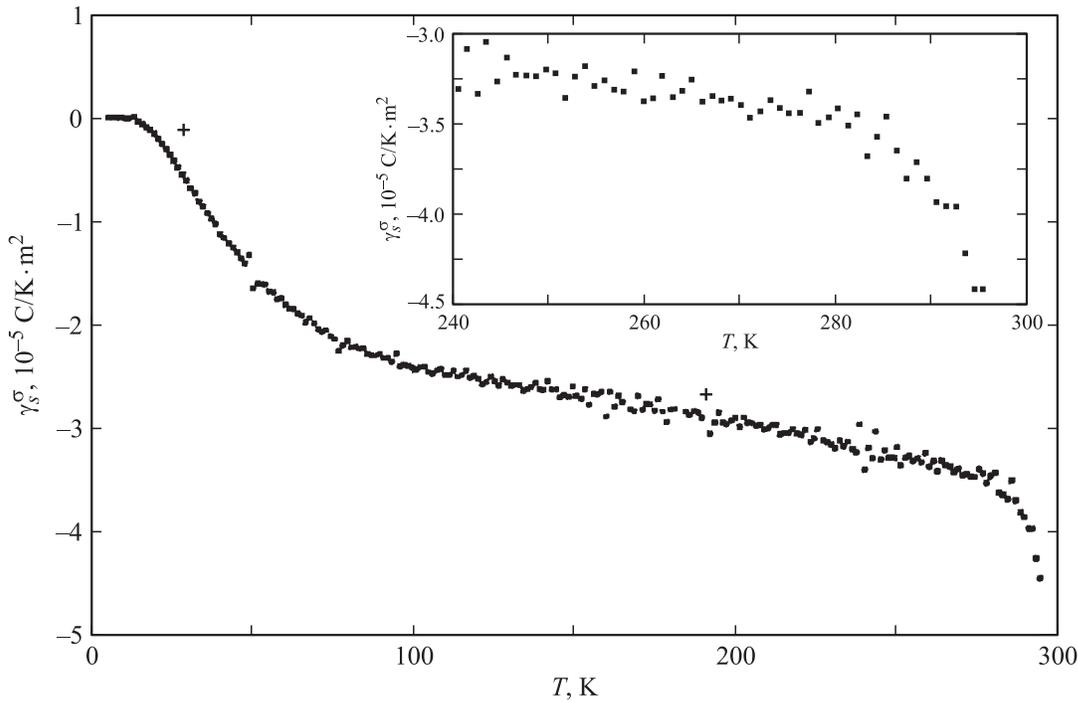


Рис. 6. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента механически свободного образца КТР в области 4.2–300 К. На вставке — область от 240 до 300 К.

кислорода сложный ассоциат $K_i - V^{\circ\circ} - K_i$, обеспечивая тем самым повышение удельного сопротивления КТР вдоль полярного направления. Однако высокое электро-сопротивление образца при статическом электрическом поле $\sim 20 \text{ kV/cm}$ не позволило нам решить проблему измерения спонтанной поляризации КТР при $T \sim 300 \text{ K}$. Попытка вычислить величину P_s согласно [8]

$$P_s = 2\gamma_s^\sigma \Delta n_{13} / (\partial \Delta n_{13} / \partial T) \quad (2)$$

по данным пьезоэлектрических (γ_s^σ) и оптических (величины двупреломления $\Delta n_{13}(P_s^2)$ и ее производной при $T = \text{const}$) измерений, успешно апробированная на ряде пьезоэлектриков, наталкивается на ряд, по-видимому, непреодолимых трудностей, связанных с выделением вклада спонтанной поляризации в суммарные значения Δn_{13} и $\partial \Delta n_{13} / \partial T$ образца КТР из-за его оптической двуосности при $T > T_c$.

Экспериментальные результаты, описывающие температурную зависимость пьезоэлектрического коэффициента высокоомного КТР для механически свободного образца, приведены на рис. 6. Общий вид зависимости γ_s^σ типичен для номинально чистых сегнетоэлектриков [4]. Исключение составляет область температур от 250 К и выше, в которой зависимость пьезокоэффициента отклоняется от линейной. Как нам представляется, подобное поведение обусловлено термической активизацией указанных выше ассоциатов, приводящей к возникновению суперионной проводимости. Подобная ситуация в поведении пьезокоэффициента имеет место также в других кристаллах этого семейства [17] и LiB_3O_5 [26].

В области низких температур зависимость $\gamma_s^\sigma(T)$ монотонна, что указывает на высокое качество образцов КТР фирмы Raicol Crystals Ltd. Достаточно резкое убывание с температурой величины пьезокоэффициента для механически свободного состояния образца

$$\gamma_s^\sigma = \gamma_s(T) + \sum e_{3ii}(T) \alpha_{ii}(T) \quad (3)$$

(где e_{3ii} — пьезоэлектрические коэффициенты, α_{ii} — коэффициенты тензора линейного расширения) указывает на то, что основной вклад в величину пьезокоэффициента вносят оптические колебания решетки. В этом можно убедиться, обработав данные эксперимента в системе координат $\gamma_s^\sigma / T - T^2$. Зависимость пьезокоэффициента существенно отклоняется от теоретической ($\sim T^3$) [27], что свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе акустики в величину пьезоэффекта КТР в этом температурном интервале по сравнению, например, с кристаллами ниобата лития (рис. 7), полные результаты измерений для которого будут опубликованы позднее.

Для оценки вклада вторичного пьезоэффекта в суммарное значение пьезокоэффициента следует воспользоваться результатами работы [28], которая содержит наиболее полную информацию о пьезоэффекте и упругой жесткости кристаллов КТР. И хотя в этой работе не приведены ни относительные, ни тем более абсолютные знаки пьезоэлектрических констант d_{ijk} , нами в первом приближении оценены величины произведения коэффициентов $d_{3jk} c_{3jkl}^E$, соответствующие минимальным ($e_{311} = 0.37 \text{ C/m}^2$, $e_{322} = 0.23 \text{ C/m}^2$, $e_{333} = -0.1 \text{ C/m}^2$) и максимальным (соответственно 3.0, 3.9, 1.4 C/m^2) значениям пьезоэлектрических постоянных. С учетом данных

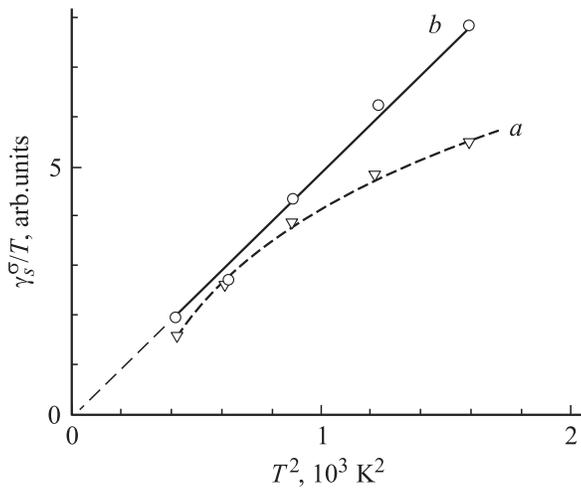


Рис. 7. Зависимость нормированной на температуру величины пирозлектрического коэффициента от T^2 для кристаллов КТР (a) и ниобата лития (b).

по дилатометрии [9] вклад вторичного пирозэффекта в γ_s^σ может находиться в пределах $(0.6-8) \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$. Полагая, что в (2) величины Δn_{13} и $\partial \Delta n_{13} / \partial T$ не зависят от механического состояния образца, приведем оценку по данным [12] величины спонтанной поляризации КТР, которая лежит в пределах от 0.24 до 0.66 C/m². Представленные оценки еще раз подтверждают справедливость соотношения $P_s^2 \sim T_c$ для кислородоктаэдрических сегнетоэлектриков. Только высоким значением спонтанной поляризации можно объяснить одну из рекордных нелинейностей кристаллов КТР [9,29].

6. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты со всей очевидностью свидетельствуют о существенном влиянии реальной структуры на формирование полярного состояния КTiOPO₄. Однако если в случае КТР возникают центры окраски в сильном поле световой волны, то в случае другого кислородсодержащего сегнетоэлектрика — LiNbO₃ — наблюдается изменение показателя преломления. Есть основания полагать, что в указанных явлениях основная роль отводится вакансиям кислорода: в зависимости от соотношения концентраций $[V_{\text{O}}]$ и $[V_{\text{O}} 2e']^x$ можно наблюдать одно из них. Нечто подобное реализуется в пьезоэлектрических кристаллах лангасита [30], когда превышение концентрации ассоциатов $[V_{\text{O}} 2e']^x$ над концентрацией заряженных вакансий $[V_{\text{O}}]$ приводит к их окрашиванию.

Список литературы

[1] G. Heiland, Y. Ibach. *Solid State Commun.* **4**, 3, 353 (1966).
 [2] Г.А. Смоленский, И.Г. Синий, А.К. Таганцев, С.Д. Прохорова, В.Д. Миквабия, В. Виндш. *ЖЭТФ* **88**, 3, 1020 (1085).

[3] Н.Д. Гаврилова, Е.Н. Максимов, В.К. Новик, С.Н. Дрождин. *ФТТ* **27**, 9, 2597 (1985).
 [4] В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. *ФТТ* **42**, 6, 961 (2000).
 [5] Ю.В. Шалдин. *Кристаллография* **47**, 3, 531 (2002).
 [6] Ю.В. Шалдин, Р. Поправски, С. Матьясик, В.В. Дозмаров, В.А. Дьяков. *ФТТ* **37**, 4, 1160 (1995).
 [7] Ю.В. Шалдин, С. Матьясик, М.Х. Рабаданов. *Кристаллография* **48**, 2, 374 (2003).
 [8] Ю.В. Шалдин. *ФТТ* **19**, 6, 1580 (1977).
 [9] M.N. Satyanarayan, A. Deepthy, H.L. Bhat. *Critical Rev. Solid State Mat. Sci.* **24**, 2, 103 (1999).
 [10] M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin, A. Aleksandrovski. *Opt. Mat.* **16**, 131 (2001).
 [11] S. Abrachams, S. Kurts, P. Jamienson. *Phys. Rev.* **172**, 2, 551 (1968).
 [12] G. Rosenman, A. Skliar, M. Oron, M. Katz. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 277 (1997).
 [13] Yu.V. Shaldin, R. Popravski. *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 2, 101 (1990).
 [14] J. Mangin, A. Khodjaouri, G. Marnier. *Phys. Stat. Sol. (a)* **120**, K111 (1990).
 [15] R. Popravski, Yu. Shaldin, S. Matyjasik. *Phys. Stat. Sol. (a)* **90**, 1, 167 (1985).
 [16] P. Urenski, G. Rosenman. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2069 (2000).
 [17] J.K. Kumar, D. Jajaraman, D. Subramanian, P. Ramasamy. *J. Crys. Growth* **137**, 535 (1994).
 [18] F.C. Zumstags, J.D. Bierlein, T.E. Gier. *J. Appl. Phys.* **47**, 11, 4980 (1976).
 [19] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко, Ю.В. Шалдин, Д.А. Белогуров, О.А. Залеская. *Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов*. Наука, М. (1982). С. 40.
 [20] J. Tordjman, R. Mase, J.C. Guitel. *Z. Krist.* **139**, 103 (1974).
 [21] P.A. Tomas, A.M. Glazer, B.E. Watts. *Acta Cryst. B* **46**, 333 (1990).
 [22] N.I. Sorokina, B.V. Andreev, V.A. Daykov, I.A. Verin, V.I. Simonov. *Solid State Commun.* **80**, 10, 777 (1991).
 [23] М.К. Бломберг, М.Ю. Мерисало, Н.И. Сорокина, В.И. Симонов. *Кристаллография* **43**, 5, 801 (1998).
 [24] V.K. Yanovski, V.I. Voronkova. *Phys. Stat. Sol. (a)*. **93**, 665 (1986).
 [25] Я.А. Схоутен. *Тензорный анализ для физиков*. Наука, М. (1965). 456 с.
 [26] Ю.В. Шалдин, С. Матьясик. *ФТТ* **43**, 8, 1405 (2001).
 [27] M. Born, K. Huang. *Dinamical Theory of Crystals Lattices*. Clarendon Press, Oxford (1954). 327 p.
 [28] И.М. Сильвестрова, В.А. Маслов, Ю.В. Писаревский. *Кристаллография* **37**, 5, 1227 (1992).
 [29] J. Bierlein, C. Arweiler. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 917 (1986).
 [30] Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубровский, Е.А. Тюнина, С.Ю. Степанов. *Перспективные материалы* **4**, 17 (2004).