

Низкотемпературные спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br},\text{I})_2$

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский

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

E-mail: Yu.Markov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2002 г.)

Изучены спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br},\text{I})_2$. Обнаружено и объяснено разномодовое поведение оптических колебаний с учетом существования в этих кристаллах трех типов молекул (Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 и Hg_2BrI). Наблюдалось проявление в спектрах эффектов фазовых переходов, в том числе мягких мод, плотности состояний ИК-активных колебательных ветвей и нанокластеров, возникновение которых индуцировано дипольными молекулами Br-Hg-Hg-I .

Работа в значительной степени выполнена благодаря финансовой помощи РФФИ (гранты № 01-02-17599, 02-02-06778).

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при комнатной температуре образуют тетрагональную объемно-центрированную решетку D_{4h}^{17} с двумя линейными молекулами (формульными единицами) в элементарной ячейке [1]. Молекулы образуют линейные цепочки вдоль оси $C_4(Z)$ в этих кристаллах, что приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств. Они обладают уникальными свойствами: рекордно высоким двулучепреломлением, рекордно низкой скоростью звука и большими величинами акустооптических констант [2]. Например, кристаллы Hg_2I_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V_{[110]}^{[110]} = 254 \text{ m/s}$, рекордно высокое двулучепреломление $\Delta n = +1.5$ и акустооптическое взаимодействие ($M_2 = 4284 \cdot 10^{-18} \text{ CGSU}$ для ТА волны) [2]. Эти кристаллы используются в технике в качестве основных элементов поляризаторов, акустических линий задержки, акустооптических фильтров и др.

Значительное внимание к этим объектам связано с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов. Несобственные сегнетоэластические фазовые переходы $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ (из тетрагональной фазы в ромбическую), индуцированные конденсацией наиболее медленной мягкой ТА-ветви в X -точке границы зоны Бриллюэна, сопровождаемые удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“ в зоне Бриллюэна, обнаружены в этих кристаллах при охлаждении до $T_c = 186 \text{ K}$ (Hg_2Cl_2) и 144 K (Hg_2Br_2) [3]. Фазовый переход в кристаллах Hg_2I_2 удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ($P_c = 9 \text{ kbar}$ при $T = 293 \text{ K}$) [4].

В последние годы значительно возрос интерес к изучению динамики решеток и фазовых переходов в кристаллах смешанных галогенидов одновалентной ртути. Изучены кристаллы $\text{Hg}_2(\text{Cl},\text{Br})_2$ [5] и начато изучение кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Cl},\text{I})_2$ [6] и $\text{Hg}_2(\text{Br},\text{I})_2$ [7]. В настоящей работе при низких температурах, вплоть до гелиевых,

при помощи комбинационного рассеяния света выполнено изучение динамики решеток и эффектов фазовых переходов в смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br},\text{I})_2$. По спектрам изучены концентрационное поведение колебаний, эффекты фазовых переходов, влияние неупорядоченности анионной подрешетки на нарушение трансляционной симметрии и правил отбора в колебательных спектрах, а также проявление в спектрах колебаний симметричных (Hg_2Br_2 , Hg_2I_2) и асимметричных (Hg_2BrI) смешанных молекул и нанокластеров, индуцированных последними.

1. Методика эксперимента

Оптические спектры регистрировались при помощи тройного раман-спектрометра „Dilor-Z24“ с использованием аргонового ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) и гелий-неонового ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) лазеров, мощности которых варьировались от десятков до сотен mW. В низкотемпературных оптических измерениях использовались гелиевые криостаты замкнутого цикла „Cryogenics“ с хорошей стабилизацией температуры ($\sim 0.1 \text{ K}$). Образцами в этих измерениях служили монокристаллы $\text{Hg}_2(\text{Br},\text{I})_2$ размером $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$, выколотые по плоскостям спайности (110), (1 $\bar{1}$ 0), вырезанные по (001), шлифованные и полированные.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния (СКР) чистых исходных монокристаллов Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 этого твердого раствора. В спектрах наблюдается по две линии ν_1, ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия) и ν_3, ν_4 в поляризации ZZ (A_{1g} -симметрия), что согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения. Согласно последнему, в СКР первого порядка кристаллов Hg_2Br_2 ,

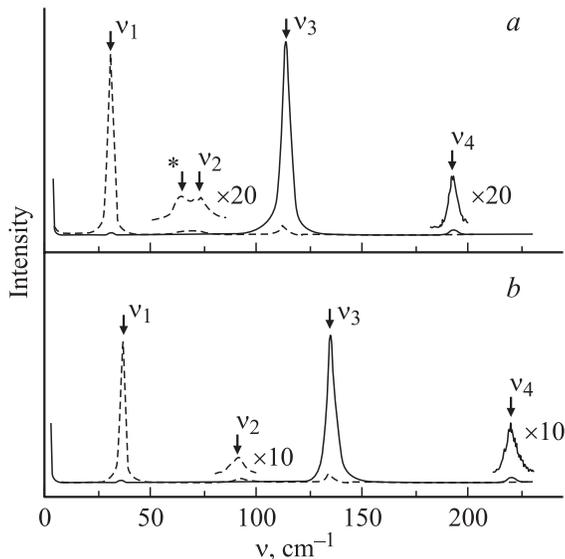


Рис. 1. СКР монокристаллов Hg_2I_2 (a) и Hg_2Br_2 (b) при комнатной температуре. Штриховые линии — $XZ(YZ)$ -поляризация, сплошные — ZZ -поляризация; * — обертоны колебания ν_1 .

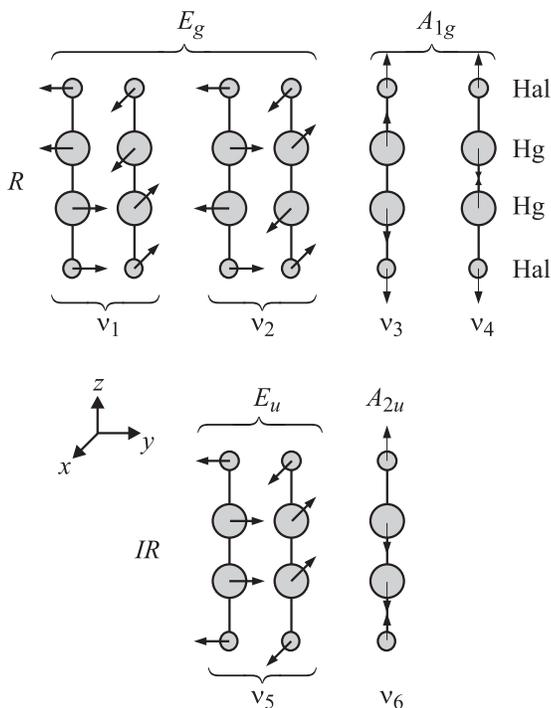


Рис. 2. Собственные вектора колебаний в кристаллах Hg_2Hal_2 . R — колебания, активные в комбинационном рассеянии, IR — в инфракрасном поглощении (отражении).

Hg_2I_2 , имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку D_{4h}^{17} и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу Hal-Hg-Hg-Hal) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии $E_g(XZ, YZ)$ и два

полносимметричных $A_{1g}(XX + YY, ZZ)$ (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в СКР). На рис. 2 приведены собственные вектора этих колебаний. Следует заметить, что первое колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), обозначенное ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям Hg-Hg (ν_3) и Hal-Hg (ν_4). В ИК-спектрах разрешены нечетные колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6), отвечающие смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и вдоль оси Z соответственно (рис. 2).

В случае смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ при комнатной температуре сохраняется, как показали рентгеноструктурные исследования, тетрагональная решетка, аналогичная чистым галогенидам одновалентной ртути. Сохраняется также и спайность по плоскостям $\{110\}$. Правила отбора для колебательных спектров этих смешанных кристаллов в предположении хаотического распределения ионов брома и йода по узлам анионной подрешетки должны быть теми же, что и в случае чистых исходных кристаллов.

Были изучены СКР ряда смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ следующих составов: $x = 0, 0.12, 0.18, 0.30, 0.50, 0.75, 0.90, 1.0$. Измерения выполнены на этих образцах в различных поляризациях при низких температурах, от комнатной до гелиевых, с температурным шагом 50 градусов. Ожидалось, что при охлаждении в спектрах будет иметь место значительное сужение линий I-го порядка, вымораживание линий спектра II-го порядка, а также проявление эффектов фазовых переходов.

На рис. 3 приведены низкочастотные СКР лишь при $T = 10\text{ K}$ в области либрационного ν_1 (E_g) и деформационного ν_2 (E_g) колебаний в разрешенных геометриях опыта. Следует заметить, что линии либрационного колебания имеют большую интенсивность и малую полуширину, несмотря на то, что это колебание является межмолекулярным. Частота этого колебания ν_1 плавно меняется в зависимости от концентрации x , увеличиваясь при переходе от Hg_2I_2 к Hg_2Br_2 ($x \rightarrow 0$), а полуширина увеличивается при движении к средним концентрациям. В данном случае, когда в спектре в области ν_1 для всех составов смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) наблюдается только одна линия, реализуется так называемое одномодовое поведение. Теоретически в этих молекулярных смешанных кристаллах возможна реализация в спектрах одно-, двух- и трехмодового поведения колебаний, так как в этих кристаллических системах возможно существование трех типов молекул, симметричных чистых Br-Hg-Hg-Br , I-Hg-Hg-I и асимметричных смешанных Br-Hg-Hg-I , I-Hg-Hg-Br ; последние два случая статистически не идентичны и в расчете вероятности должны учитываться

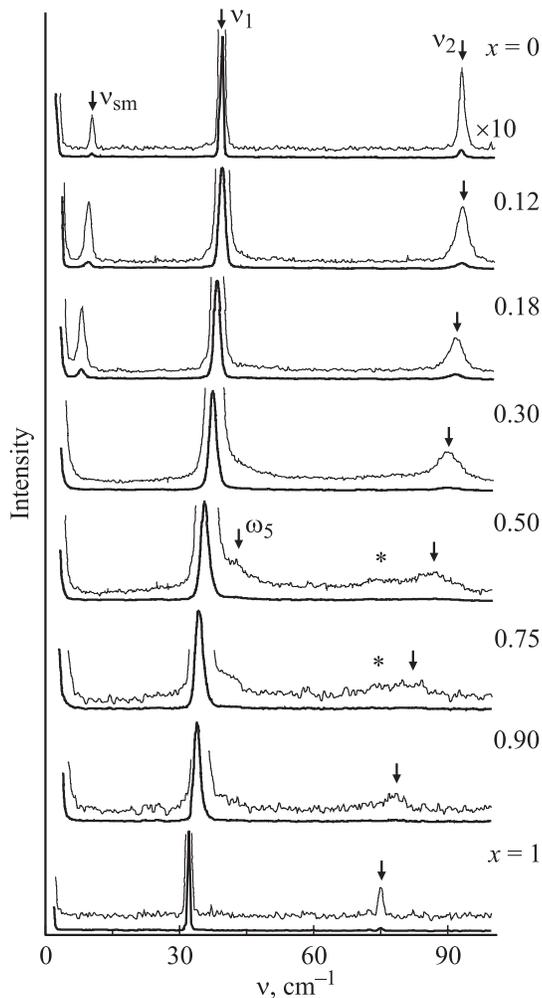


Рис. 3. Низкотемпературные (10 К) низкочастотные СКР смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ в $XZ(YZ)$ -поляризации; колебания ν_2 обозначены стрелкой, * — обертоном фоновой ветви, соответствующей в центре зоны Бриллюэна либрационному колебанию ν_1 .

дважды. Частоты либрационных колебаний в чистых исходных кристаллах близки (например, при $T = 10 \text{ K}$ $\nu_1 = 32 \text{ cm}^{-1}$ в случае кристаллов Hg_2I_2 и 38 cm^{-1} в кристаллах Hg_2Br_2), и, по-видимому, дисперсия этих решеточных колебаний по зоне Бриллюэна достаточно велика. При легировании исходной матрицы Hg_2Br_2 (Hg_2I_2) примесной компонентой Hg_2I_2 (Hg_2Br_2) частоты примесных щелевых колебаний попадают в область высокой плотности либрационных и акустических колебательных состояний и „рассасываются“. В результате в эксперименте проявляются лишь колебания самой исходной матрицы. Итак, реализация одномодового поведения либрационного колебания может быть связана с близостью частот ν_1 в чистых исходных кристаллических компонентах, значительной дисперсией этого колебания по зоне Бриллюэна и высокой плотностью колебательных состояний, в том числе и акустических, в этой области частот.

В области деформационного колебания ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ наблюдается одна малоинтенсивная широкая линия, частота, полуширина и интенсивность которой сильно зависят от концентрации x . Причем эта линия несколько уширена и в чистых исходных компонентах Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 , что связано со значительным ангармонизмом этого колебания. Заметим, что в случае чистых компонент полуширина этой линии при охлаждении от комнатной до гелиевых температур уменьшается в несколько раз, что свидетельствует в пользу упомянутой выше причины. Частотный интервал здесь значительно больше, чем в предыдущем случае (при $T = 10 \text{ K}$ $\nu_2 = 75$ и 92 cm^{-1} в кристаллах Hg_2I_2 и Hg_2Br_2 соответственно), а дисперсия этой внутримолекулярной колебательной ветви по зоне Бриллюэна должна быть меньше, чем дисперсия межмолекулярного либрационного колебания. Однако, как и в случае колебания ν_1 , в спектрах наблюдается одномодовое поведение деформационного колебания ν_2 в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$.

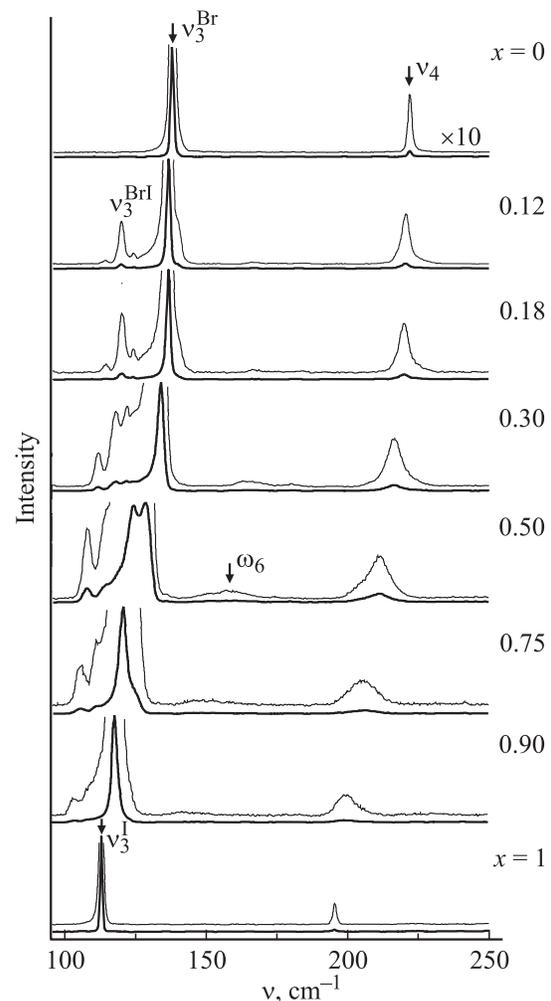


Рис. 4. Высокочастотные СКР кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ при $T = 10 \text{ K}$ в ZZ -поляризации.

На рис. 4 приведены СКР в области валентных полносимметричных A_{1g} -колебаний при низкой температуре (10 К). В случае колебания ν_4 , связанного со смещением $Hal-Hg$, наблюдается сильная концентрационная зависимость частоты и значительное уширение, в том числе и небольшая асимметрия линии этого колебания в области средних составов ($x = 0.5$). Однако опять реализуется лишь одномодовое поведение, причины реализации которого, по-видимому, те же, что и в двух предыдущих случаях.

Наиболее интересным и информативным оказалось поведение внутримолекулярного валентного колебания ν_3 , связанного главным образом со смещением $Hg-Hg$. При комнатной температуре в области колебания ν_3 в спектрах смешанных кристаллов $Hg_2(Br_{1-x}I_x)_2$ возникает интенсивная, асимметричная и более широкая по сравнению с чистыми исходными кристаллами полоса, плавно смещающаяся от $\nu_3 = 135$ (Hg_2Br_2) до 113 cm^{-1} (Hg_2I_2), причем в средних составах она сильно уширена и имеет сложную структуру [7]. При низких температурах (10 К, рис. 4) в СКР смешанных кристаллов $Hg_2(Br_{1-x}I_x)_2$, близких к чистым Hg_2Br_2 , т.е. при x немного больше нуля (например, $x = 0.12$ и 0.18), уже можно уверенно видеть в области ν_3 наряду с упомянутой выше интенсивной линией ν_3^{Br} , плавно смещающейся в область низких частот при увеличении x и связанной с колебаниями $Hg-Hg$ в молекулах $Br-Hg-Hg-Br$, малоинтенсивный симметричный триплет ν_3^{BrI} на низкочастотном крыле этой линии в области частот ~ 120 cm^{-1} . Этот триплет, как можно видеть из рисунка, состоит из трех узких линий с полуширинами порядка $3-4$ cm^{-1} , причем интенсивность центральной компоненты почти на порядок превосходит интенсивности боковых компонент. Интенсивность триплета при увеличении x растет относительно интенсивности основной линии ν_3 (рис. 4 и 5), что и должно иметь место, если связать этот триплет с колебаниями $Hg-Hg$ в смешанных молекулах $Br-Hg-Hg-I$. При приближении к средним составам смешанных кристаллов $Hg_2(Br_{1-x}I_x)_2$, например к соединениям с $x = 0.3, 0.5$, интенсивности боковых компонент этого триплета аномально быстро растут и приближаются к интенсивности центральной компоненты. Причем все линии триплета заметно уширяются, частично перекрываются и образуют сложный контур на низкочастотном крыле основной линии ν_3 . Следует заметить также, что в смешанных кристаллах с $x = 0.5$ линия ν_3 представляет собой уже ярко выраженный дублет с приблизительно равными интенсивностями компонент: высокочастотная соответствует колебаниям $Hg-Hg$ в молекулах $Br-Hg-Hg-Br$ (ν_3^{Br}), а низкочастотная — в молекулах $I-Hg-Hg-I$ (ν_3^I).

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости интегральных интенсивностей валентных колебаний $Hg-Hg$ (ν_3) в чистых Hg_2Br_2 (ν_3^{Br}), Hg_2I_2 (ν_3^I) и смешанных молекулах Hg_2BrI (ν_3^{BrI}). При возрастании x от нуля до единицы можно видеть резкое падение интенсивности колебаний ν_3^{Br} и соответствующее возраста-

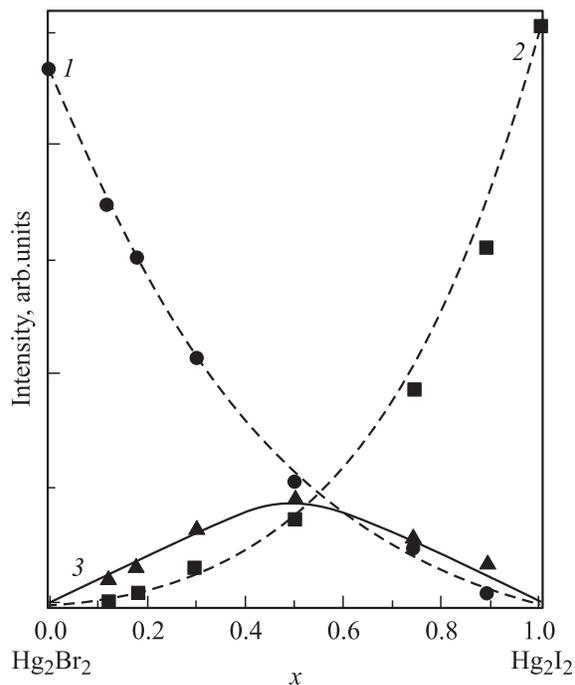


Рис. 5. Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей колебаний $Hg-Hg$ (ν_3) в молекулах Hg_2Br_2 (1), Hg_2I_2 (2) и смешанных молекулах Hg_2BrI (3); линии — визуализация экспериментальных зависимостей.

ние интенсивности колебаний ν_3^I . Интенсивность этих колебаний в смешанных молекулах ν_3^{BrI} , равная сумме интегральных интенсивностей триплета, ведет себя иначе, демонстрируя ярко выраженный максимум в средних концентрациях в области $x \approx 0.5$. Если предположить хаотическое распределение атомов галогенов по анионным подрешеткам в $Hg_2(Br_{1-x}I_x)_2$, вероятность образования молекул Hg_2BrI пропорциональна $2x(1-x)$, вероятность образования молекул $Hg_2I_2 \sim x^2$, а молекул $Hg_2Br_2 \sim (1-x)^2$. Численные значения вероятности образования асимметричных смешанных молекул Hg_2BrI равны 0.21 (для случая $x = 0.12$), 0.29 ($x = 0.18$), 0.42 ($x = 0.3$), 0.5 ($x = 0.5$), 0.37 ($x = 0.75$), 0.18 ($x = 0.90$). Экспериментально полученное поведение суммарной интегральной интенсивности этого триплета от концентрации коррелирует с концентрационным поведением вероятности. Очевидно, что концентрационные зависимости экспериментальных интегральных интенсивностей ν_3^{Br} и ν_3^I , соответствующие колебаниям $Hg-Hg$ в симметричных молекулах $Br-Hg-Hg-Br$ и $I-Hg-Hg-I$, ведут себя согласно теории. Однако при количественной оценке отношений интегральных интенсивностей этих колебаний в чистых и смешанных молекулах необходимо предположить несколько разные силы осцилляторов в симметричных и асимметричных молекулах.

В спектрах этих смешанных кристаллов наблюдались также новые малоинтенсивные линии, не имеющие аналогов в СКР чистых исходных компонент Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 . Эти широкие линии, обозначенные на рис. 3 и 4 как ω_5

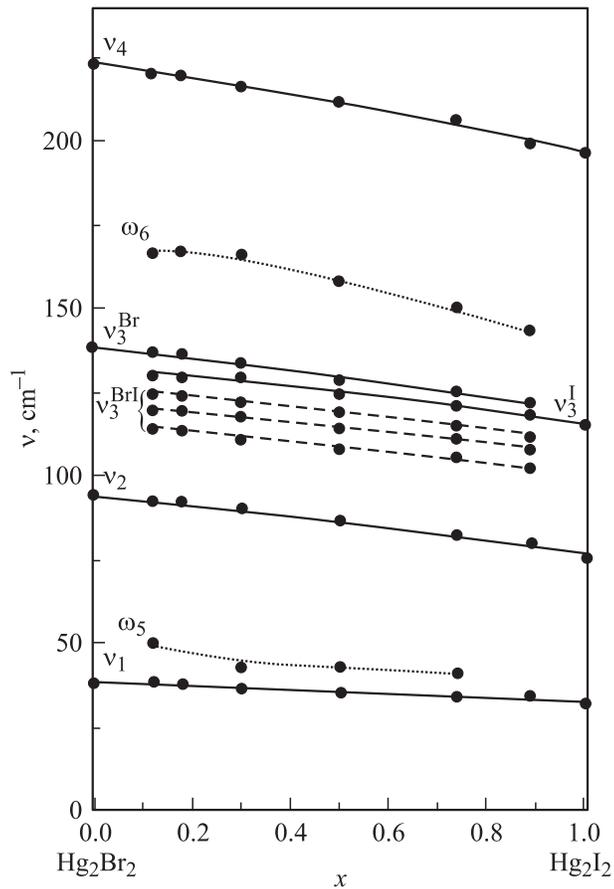


Рис. 6. Концентрационные зависимости частот колебаний в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ при низких температурах (10 К). Точки — эксперимент, сплошные линии — визуализация экспериментальных зависимостей фундаментальных колебаний ν_1 , ν_2 , ν_3^{Br} , ν_3^{I} , ν_4 ; штриховые и пунктирные линии — визуализация концентрационных зависимостей компонент триплета ν_3^{BrI} и частот ω_5 и ω_6 , генетически связанных с ИК-активными ветвями.

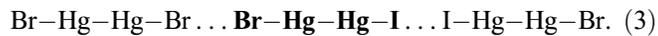
и ω_6 , лежат на высокочастотном крыле либрационного колебания ν_1 и в интервале частот $140\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ соответственно. Эти линии имеют частоты, близкие к частотам ИК-активных колебаний ν_5 и ν_6 , которые запрещены в СКР чистых галогенидов одновалентной ртути Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 . Однако в связи с хаотичностью анионной подрешетки смешанных кристаллов и соответствующим нарушением трансляционной симметрии естественно имеет место некоторое нарушение правил отбора по импульсу и проявление в спектрах плотности колебательных состояний ИК-активных ветвей, причем основной вклад вносят состояния из высокосимметричных точек границы зоны Бриллюэна. Здесь следует заметить также, что в случае асимметричных смешанных молекул Br-Hg-Hg-I , не имеющих центра симметрии, разрешено (но уже на молекулярном уровне) проявление в СКР упомянутых выше ИК-активных колебаний ν_5 и ν_6 .

Наши более ранние спектроскопические и рентгеновские исследования смешанных кристаллов

$\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ [8], в том числе и предварительное изучение фазовых переходов, показали, что некоторые из них демонстрируют сегнетоэластические переходы в области реальных температур, а другие указывают на возможность реализации лишь виртуальных переходов. В первом случае речь идет о смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ с $x = 0, 0.12, 0.18$ и 0.30 , а виртуальные переходы ожидаются для соединений с $x = 0.75, 0.90$ и 1.0 . В случае кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5})_2$ ($x = 0.5$) фазовый переход сильно размыт и реализуется в некоторой области температур в окрестности 0 К. В СКР этих смешанных кристаллов при реальных фазовых переходах должны возгораться нечетные колебания с границы зоны Бриллюэна (X-точка) — акустические и ИК-активные [3]. Наиболее ярко проявляется возгорание мягких мод, генетически связанных с самыми „медленными“ ТА-ветвями в X-точке зоны Бриллюэна, индуцированное удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“. Эффекты возгорания мягких мод ν_{sm} надежно наблюдаются в СКР в области низких частот (несколько cm^{-1}) для соединений с $x = 0, 0.12$ и 0.18 (рис. 3). Обнаружение возгорания других нечетных колебаний при фазовых переходах II-го рода, даже в случае чистых исходных кристаллов, например Hg_2Br_2 , представляет собой специальную и трудную задачу. В смешанных же кристаллах эта задача еще более усложняется, так как все линии спектра, в том числе возгорающие линии, уширены и попадают в область частот, где наблюдаются максимумы плотности соответствующих колебательных состояний, главным образом из X-точки границы зоны Бриллюэна, проявление которых индуцировано нарушением трансляционной симметрии.

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости частот колебаний в этих смешанных кристаллах, некоторые из которых получены путем моделирования линий спектра осцилляторами. Можно видеть одномодовое поведение колебаний ν_1, ν_2, ν_4 , когда колебания исходной матрицы плавно переходят в колебания другой исходной матрицы, т.е. реализуется случай, когда в спектрах наблюдается одна линия для каждого типа колебания. В случае колебания ν_3 реализуется сложное многомодовое поведение, что главным образом связано с очень малой дисперсией этого колебания по зоне Бриллюэна по сравнению с дисперсией других колебательных ветвей (см., например, случай Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 [9]). Как указывалось выше, соответствующие моды обозначены ν_3^{Br} (валентное колебание Hg–Hg в молекулах Hg_2Br_2), ν_3^{I} (валентное колебание Hg–Hg в молекулах Hg_2I_2) и ν_3^{BrI} -триплет (колебания Hg–Hg в смешанных молекулах Hg_2BrI). Очень строго прослеживаются концентрационные зависимости частот колебаний Hg–Hg (ν_3) в симметричных молекулах Hg_2Br_2 (ν_3^{Br}) и Hg_2I_2 (ν_3^{I}). Достаточно надежным выглядит частотное поведение триплета в зависимости от концентрации x , связанного с проявлением колебаний Hg–Hg в асимметричных смешанных молекулах Hg_2BrI . Возникновение триплета

объясняется различным ближайшим окружением дипольной молекулы Hg_2BrI (вдоль линейной цепочки)



Причем при малых x наиболее вероятным является конфигурация (1), так как смешанных молекул еще мало и очевидно, что ближайшее окружение может состоять лишь из чистых симметричных (не дипольных) молекул Hg_2Br_2 . Эта конфигурация и связана с наиболее интенсивной центральной компонентой этого триплета. Вероятность двух других конфигураций, когда вдоль цепочки соседствуют две асимметричных смешанных молекулы, образуя сегнетоэлектрическое и антисегнетоэлектрические локальные состояния (нанодомены), значительно ниже, что и проявляется в очень малой интенсивности двух сателлитов этого триплета. Однако при увеличении концентрации x и приближении к средним составам этих смешанных кристаллов вероятность возникновения нанодоменов растет и приближается к вероятности первой конфигурации, что и проявляется в выравнивании интенсивностей всех трех компонент триплета (рис. 4).

Концентрационная зависимость частот максимумов плотности однофононных состояний ИК-активных колебательных ветвей (в центре зоны Бриллюэна — ν_5, ν_6), проявление которых в СКР индуцировано нарушением трансляционной симметрии и правил отбора по импульсу, приведена на рис. 6. Упомянутые выше ИК-колебания, обозначенные на рис. 3–5 как ω_5 и ω_6 , демонстрируют одномодовое поведение и плавную зависимость частот от концентрации. В смешанных кристаллах, испытывающих реальные фазовые переходы при $T < T_c$, в СКР на эти линии должны также накладываться колебания ИК-активных ветвей из X -точки зоны Бриллюэна, проявление которых индуцировано удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“, но наблюдение этого эффекта возможно только при прецизионных поляризационных исследованиях.

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Каплянскому за обсуждение и поддержку настоящих исследований.

Список литературы

- [1] R.J. Naveghurst. J. Am. Chem. Soc. **48**, 2113 (1926).
- [2] Proc. II Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ČSSR (1989). 265 p.
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 4, 1429 (1976).
- [4] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мирвицкий. ФТТ **27**, 8, 2500 (1985).

- [5] Ч. Барта, Г.Ф. Добржанский, Г.М. Зингер, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. ФТТ **24**, 10, 2952 (1982); G.F. Dobrzanski, A.A. Kaplyanski, M.F. Limonov, Yu.F. Markov. Ferroelectrics **48**, 69 (1983).
- [6] Г.М. Зингер, Ю.Ф. Марков, В.В. Шабалин. ФТТ **29**, 12, 3620 (1987).
- [7] Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. ФТТ **37**, 7, 2133 (1995).
- [8] Ю.Ф. Марков, К. Кнорр, Е.М. Рогинский. ФТТ **42**, 5, 925 (2000).
- [9] А.А. Каплянский, Б.С. Задохин, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. ФТТ **29**, 1, 187 (1987).