

## Размытый фазовый переход в поверхностном слое кварца при изменении температуры

© В.И. Веттегрень<sup>1</sup>, Р.И. Мамалимов<sup>1</sup>, Г.А. Соболев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2013 г.)

Исследована температурная зависимость концентрации  $\alpha$ -фазы в поверхностных слоях выращенного из раствора кристалла кварца в интервале температур 290–820 К. Измерялась интенсивность полос 695.1, 785 и  $1061.5\text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\epsilon''(\nu)$  затухания инфракрасного света. Обнаружено, что в поверхностном слое толщиной  $\sim 0.15\ \mu\text{м}$  концентрация  $\alpha$ -фазы при повышении температуры ведет себя, как и ожидается для фазового перехода первого рода: до 800 К она неизменна, а затем при  $T \rightarrow 846\text{ К}$  стремится к нулю. Однако на расстоянии от  $\sim 1$  до  $20\ \mu\text{м}$  от поверхности концентрация  $\alpha$ -фазы начинает уменьшаться уже при  $\sim 350\text{ К}$ , а при 812 К уменьшается в 5 раз. Одновременно растет интенсивность полосы  $804\text{ см}^{-1}$ , приписанной  $\beta$ -фазе. „Размытие“ фазового  $\alpha$ - $\beta$ -перехода вызвано искажением кристаллической решетки кварца вокруг ростовых дислокаций. По смещению максимумов полос оценены внутренние напряжения в рассмотренных слоях. Установлено, что на расстояниях до  $\sim 1\ \mu\text{м}$  от поверхности при 400 К формируются растягивающие напряжения, достигающие  $\sim 300$ – $400\text{ МПа}$ . Под их влиянием в поверхностном слое макрокристалла образуются микротрещины, которые приводят к полному разрушению образца. Появление растягивающих напряжений связано с увеличением объема слоя макрокристалла, расположенного на расстоянии от поверхности от  $\sim 1$  до  $20\ \mu\text{м}$  и вызванного ростом в нем концентрации  $\beta$ -фазы. Одновременно в слое достигают максимального значения при  $\sim 650\text{ К}$ , а, затем уменьшаются при увеличении температуры. Сжатие обусловлено колебанием петель ростовых дислокаций в указанном диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 130500010.

### 1. Введение

Кварц — самый распространенный минерал в земной коре. Исследованию его структуры и свойств посвящено большое число работ. Известно, что при комнатной температуре и нормальном давлении он существует в виде  $\alpha$ -фазы. Нагрев до 846 К вызывает фазовый переход первого рода из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу.

Недавно в работе [1] было установлено, что нагрев псевдотахилита вызывает размытый на  $\sim 300\text{ К}$  фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход в содержащихся в нем нанокристаллах кварца размером  $\sim 20\text{ нм}$ . Переход начинается при  $T \sim 300\text{ К}$  и заканчивается уже при  $\sim 650\text{ К}$ , т.е. приблизительно на 300 К ниже, чем в объеме макрокристаллов кварца.

Интересно было выяснить — присущи ли обнаруженные особенности трансформации кристаллической решетки только нанокристаллам или они проявляются и в поверхностном слое макрокристалла кварца. Чтобы ответить на этот вопрос, были проведены исследования структуры естественной поверхности роста макрокристалла кварца при изменении температуры.

### 2. Объект и метод исследования

Исследованные образцы имели вид плоскопараллельных пластинок с поперечными размерами  $\sim 3 \times 3\text{ см}$ ,

толщиной  $\sim 2\text{ мм}$ . Они были выпилены из макрокристалла синтетического кварца, выращенного из раствора. Образцы помещали в приставку для записи спектров отражения SRM-8000, так чтобы инфракрасный луч падал на естественную поверхность роста кристалла, перпендикулярную главной оптической оси  $C$ . Затем приставку с образцом устанавливали в кюветное отделение Фурье-спектрометра IR-21 „Prestige“. Устройство для вариации температуры представляло собой нагреваемый нихромовой спиралью стальной цилиндр, к концу которого был прижат образец. Его температура контролировалась с помощью хромель-копелевой термопары, подсоединенной к цифровому вольтметру. Нагрев образца осуществлялся ступенями. На каждом этапе перед измерением спектра отражения образца при заданной температуре осуществлялось его термостатирование в течение 10 min. Угол падения луча на поверхность роста макрокристалла составлял  $10^\circ$ .

Для расчета спектра  $\epsilon''(\nu)$  затухания инфракрасного света использовали три метода: Крамерса–Кронига, дисперсионный анализ и комбинированный — основанный на комбинации обоих методов [2,3].

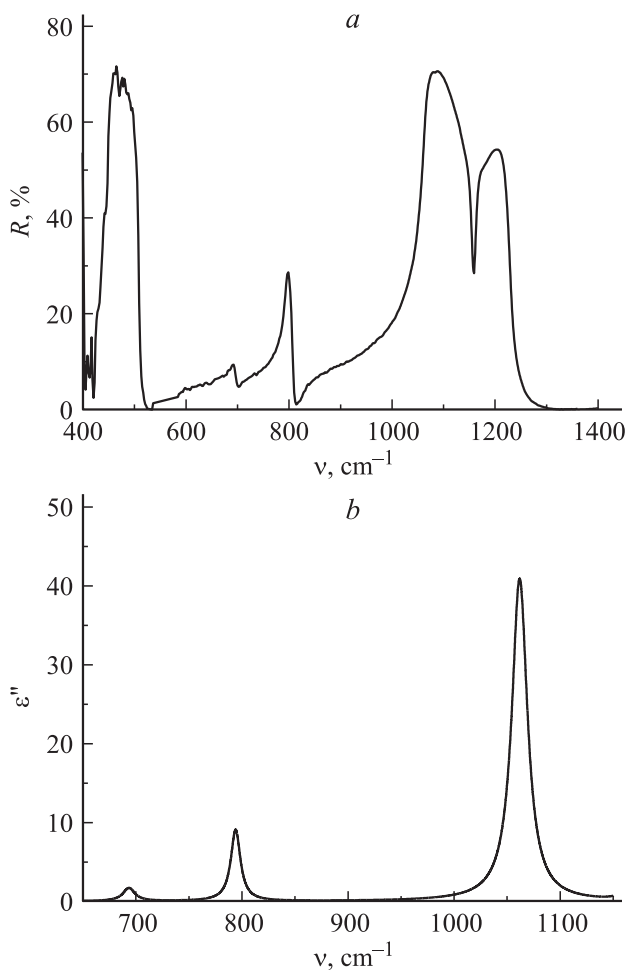
Известно, что все колебания в решетке одноосного кристалла  $\alpha$ -кварца разделяются на продольные (атомы смещаются при колебаниях вдоль оси  $C$ ) и поперечные (атомы смещаются поперек оси  $C$ ). Полосы, соответствующие продольным колебаниям, наблюдаются, когда

электрический вектор ИК-излучения параллелен оси  $C$ , а поперечным колебаниям — когда он перпендикулярен ей. Для анализа изменений структуры кварца при вариации температуры оказались наиболее удобными спектры, полученные при перпендикулярной ориентации вектора ИК-излучения относительно оси  $C$  и параллельной поверхности кристалла. Поэтому ниже будут изложены результаты исследования, полученные только при такой поляризации.

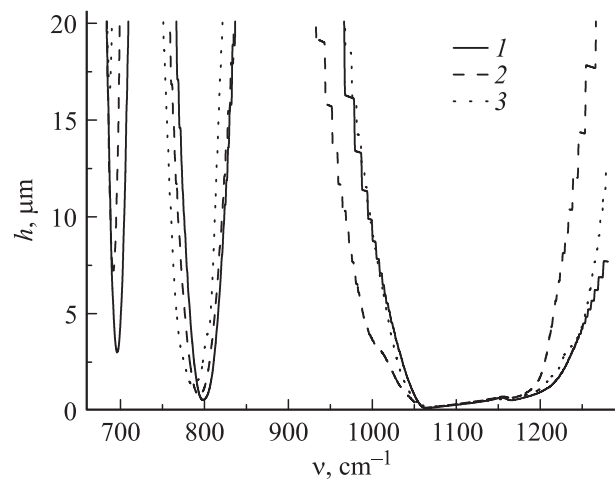
### 3. Спектры отражения и затухания ИК-излучения в кварце

Спектр отражения  $R(\nu)$  и рассчитанный из него спектр затухания  $\varepsilon''(\nu)$  ИК-излучения в монокристалле кварца при комнатной температуре показаны на рис. 1.

Нас будет интересовать интенсивность, форма и положение полос, частоты максимумов которых при комнатной температуре равны  $695.1$ ,  $795$  и  $1061.5 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Спектр отражения макрокристалла кварца при перпендикулярном направлении электрического вектора ИК-излучения относительно оси  $C$  (а) и найденный из него спектр затухания (б).



**Рис. 2.** Зависимость толщины поверхностного слоя  $h$ , на которую проникает ИК-излучение в монокристалле кварца, от частоты излучения при различных температурах, К: 1 — 295, 2 — 504, 3 — 812.

Все они приписаны валентным колебаниям Si—O связей в кристаллической ячейке  $\alpha$ -фазы кварца [2,4].

Амплитуда электрического вектора света, падающего на поверхность поглощающего образца, затухает экспоненциально от поверхности вглубь. Эффективная толщина поверхностного слоя, о строении которого несет информацию спектр отражения, задана глубиной  $h$ , на которой амплитуда электрического вектора света уменьшается в  $e \sim 2.7$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов), а интенсивность света — в  $e^2 \sim 8$  раз. Она вычислена по формуле [5]

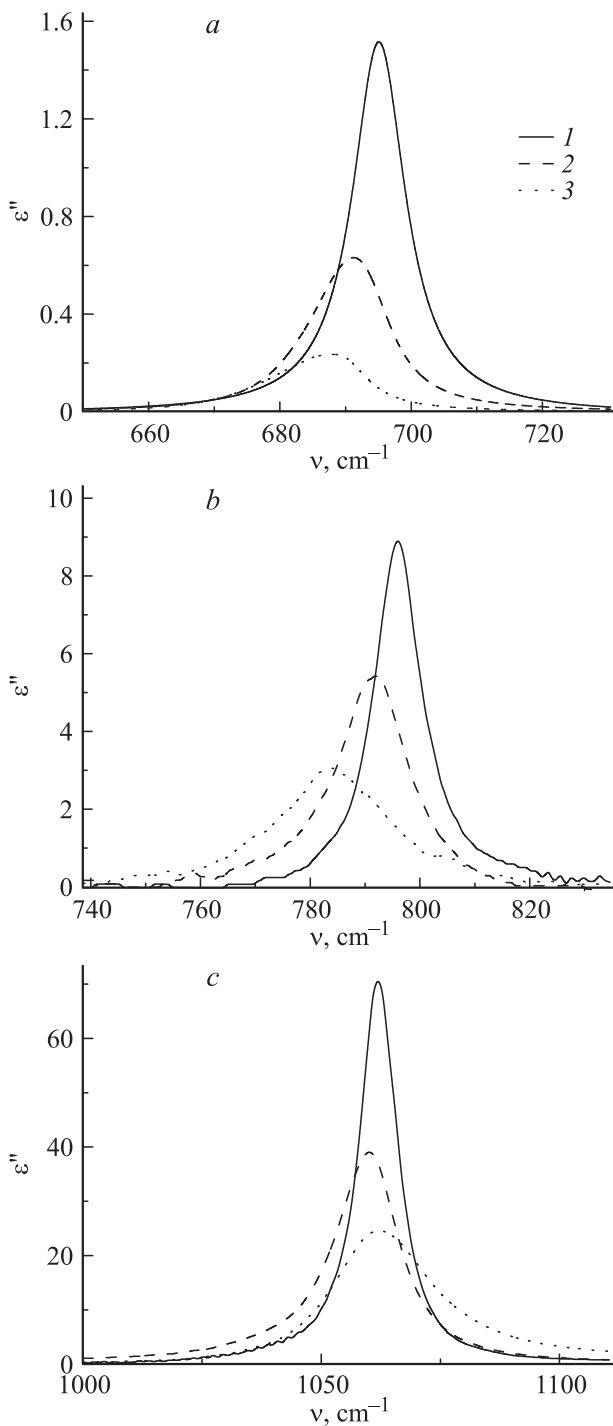
$$h \approx \frac{1}{4\pi\nu k_e},$$

где  $k_e$  — показатель поглощения.

Рассчитанные по этой формуле зависимости эффективной толщины  $h$  от частоты ИК-излучения  $\nu$  показаны на рис. 2. При комнатной температуре значение  $h$  изменяется от  $\sim 0.1$  до  $\sim 3 \mu\text{m}$  в максимумах полос и до  $50\text{--}100 \mu\text{m}$  вне них. При увеличении температуры интенсивность в максимуме полос уменьшается (рис. 3), и толщина  $h$  растет. Так, при увеличении температуры от 298 до 812 К значение  $h$  для полосы  $1061.5 \text{ cm}^{-1}$  увеличивается от  $\sim 0.1$  до  $\sim 0.2 \mu\text{m}$ , для  $795 \text{ cm}^{-1}$  — от  $\sim 0.6$  до  $\sim 1 \mu\text{m}$  и для  $695.1 \text{ cm}^{-1}$  — от 3 до  $\sim 17 \mu\text{m}$ .

Таким образом, выбирая для исследований разные полосы, мы получаем возможность исследовать, как зависит от температуры концентрация  $\alpha$ -фазы кварца в поверхностных слоях различной толщины.

В области частот  $402\text{--}410 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах отражения, записанных при температуре выше 500 К, проявляется максимум  $\sim 405 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4), обусловленный деформационными колебаниями SiOSi кристаллической решетки  $\beta$ -фазы кварца [2,4]. К сожалению, из-за слабой



**Рис. 3.** Полосы  $695.1\text{ cm}^{-1}$  (a),  $795\text{ cm}^{-1}$  (b) и  $1061.5\text{ cm}^{-1}$  (c) в спектрах  $\epsilon''(\nu)$  макрокристалла при различных температурах, К: 1 — 295, 2 — 504, 3 — 812.

интенсивности максимума достоверно рассчитать его форму и интенсивность в спектрах затухания  $\epsilon''(\nu)$  не удалось. Оказалось возможным только грубо оценить величину показателя поглощения  $k_e$  и по нему рассчитать эффективную толщину  $h$ . В максимуме полосы  $405\text{ cm}^{-1}$  при  $\sim 500\text{ K}$  она составляет  $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ , а при  $812\text{ K}$   $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ .

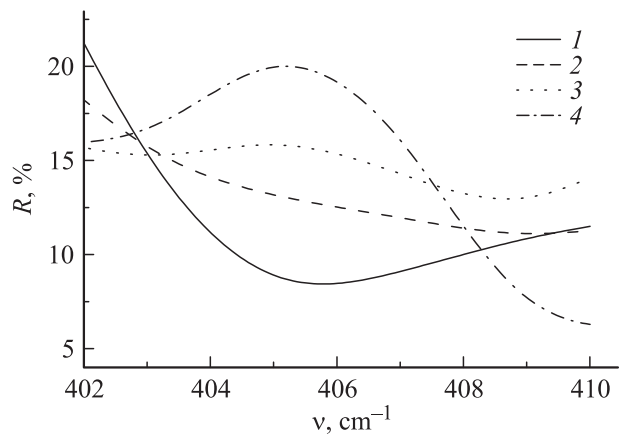
#### 4. Фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход в поверхностном слое кварца

Исследования показали, что при повышении температуры интенсивности полос  $695.1$ ,  $795$  и  $1061.5\text{ cm}^{-1}$  уменьшаются (рис. 3) из-за уменьшения концентрации  $\alpha$ -фазы. Частота полос также уменьшается из-за теплового расширения и роста внутренних напряжений.

Рассмотрим вначале первый эффект — уменьшение концентрации  $\alpha$ -фазы. Для удобства анализа полученных результатов интегральную интенсивность  $A(T)$ , измеренную при температуре  $T$ , разделим на интенсивность  $A(298)$  при  $298\text{ K}$ . Найденная таким образом величина  $C = A(T)/A(298)$  представляет собой концентрацию  $C$   $\alpha$ -фазы при данной температуре  $T$  в поверхностных слоях разной толщины:  $\sim 0.15$ ,  $\sim 0.8$  и  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  (в зависимости от того, какая полоса выбрана для расчета).

Известно, что температура фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  составляет  $846\text{ K}$ . Поэтому ожидалось, что при увеличении температуры до  $\sim 800\text{ K}$  содержание  $\alpha$ -фазы будет приблизительно постоянно, и только при приближении к  $846\text{ K}$  начнет резко уменьшаться. Исследования показали, что эти ожидания оправдались только для поверхностного слоя толщиной  $\sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ . Концентрация  $\alpha$ -фазы в этом слое при повышении температуры от комнатной до  $800\text{ K}$  неизменна, а при более высокой температуре стремится к нулю (рис. 5).

Однако при больших толщинах слоев  $\sim 0.8$  и  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  концентрация  $\alpha$ -фазы при увеличении температуры изменялась совсем не так, как ожидалось. Так, в слое толщиной  $\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$  концентрация  $\alpha$ -фазы при нагреве до  $500\text{ K}$  уменьшилась на  $\sim 20\%$ , при нагревании до  $812\text{ K}$  произошло уменьшение на  $30\%$  и лишь при дальнейшем увеличении температуры она стремилась к нулю. Еще значительно изменяется концентрация  $\alpha$ -фазы в слое толщиной  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ . Уже при нагреве до  $500\text{ K}$  она уменьшается в  $\sim 2$  раза, а до  $812\text{ K}$  —



**Рис. 4.** Коэффициент отражения кварца в области  $402\text{--}410\text{ cm}^{-1}$  при различных температурах, К: 1 — 295, 2 — 543, 3 — 623, 4 — 673.

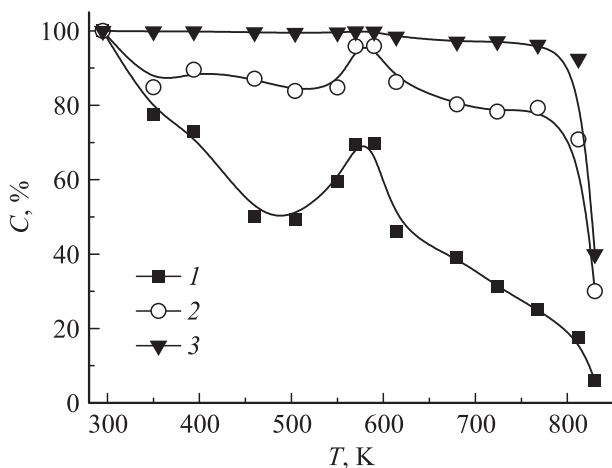


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации ячеек  $\alpha$ -кварца в поверхностных слоях макрокристалла различной толщины,  $\mu\text{m}$ : 1 —  $\sim 10$ ; 2 —  $\sim 1$ ; 3 —  $\sim 0.15$ .

более, чем в 5 раз. Кроме того, становится заметной немонотонность температурной зависимости концентрации  $\alpha$ -фазы: при  $\sim 500$  К она увеличивается, при  $\sim 620$  К достигает максимального значения, а затем вновь уменьшается.

Выше уже отмечалось, что в спектрах поверхностного слоя толщиной от  $\sim 2$  до  $\sim 8 \mu\text{m}$  наблюдалось появление полосы  $405 \text{ cm}^{-1}$  (см. рис. 4), приписанной колебаниям кристаллической решетки  $\beta$ -фазы кварца.

Совокупность этих результатов показывает, что в поверхностных слоях кварца толщиной  $\sim 0.8$  и  $\sim 10 \mu\text{m}$  уже при температуре  $\sim 350$  К начинается фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход.

К сожалению, использованный нами метод исследования кварца — ИК-спектроскопия — не позволяет исследовать слои глубже, чем на  $20 \mu\text{m}$  от поверхности кристалла. О фазовом составе в более глубоких слоях мы можем судить только по литературным данным. Фазовый переход в объеме макрокристалла кварца при  $846$  К был зафиксирован методом рентгеновского рассеяния в работах [6–8]. Эта же температура фазового перехода была найдена методом рассеяния нейтронов [9–12], рамановской спектроскопии [13], ядерного магнитного резонанса [14] и другими методами. Во всех упомянутых работах уменьшение концентрации  $\alpha$ -фазы кварца за счет перехода в  $\beta$ -фазу наблюдалось только при приближении к температуре  $846$  К. Однако в работе [5] методом нейтронной дифракции было обнаружено, что  $\alpha$ - $\beta$ -переход в кварците начинается уже при температуре  $540$  К.

Полученные нами данные показывают, что в образцах кварца существует слой, расположенный на расстоянии от  $\sim 1 \mu\text{m}$  от его поверхности и имеющий толщину не менее  $\sim 20 \mu\text{m}$ , в котором фазовый переход „размыт“ на  $\sim 500$  К: он начинается уже при температуре  $350$  К и растянут до  $846$  К.

Механизм возникновения размытых фазовых переходов был развит в работах [16–20]. Согласно этим исследованиям, размытие вызвано образованием зародышей новой фазы с линейными размерами порядка  $1 \mu\text{m}$  из-за искажений кристаллической решетки около дислокаций. Винтовые дислокации в кварце возникают на границах роста микрокристаллов навстречу друг другу, при механических напряжениях, тепловых деформациях, около скоплений атомов железа, алюминия, вакуолей воды и т.д. [21,22]. Концентрация ростовых дислокаций в кварце достигает  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ , и они ориентированы, как правило, почти нормально к поверхности роста [23]. Фазовый переход начинается в наиболее искаженных областях кристалла около дислокаций, затем, по мере повышения температуры и интенсивности теплового движения, он распространяется все в менее и менее искаженные области кристалла.

В этом аспекте интересно было исследовать, как зависят от температуры напряжения в поверхностных слоях кварца.

## 5. Напряжения в поверхностных слоях кварца

Известно [24], что деформация  $\varepsilon = \Delta V/V$  ( $V$  — объем,  $\Delta V$  — его изменение) кристаллических ячеек вызывает смещение частоты  $\nu$  их колебаний. Величина смещения  $\Delta \nu$  связана с деформацией выражением [25,26]

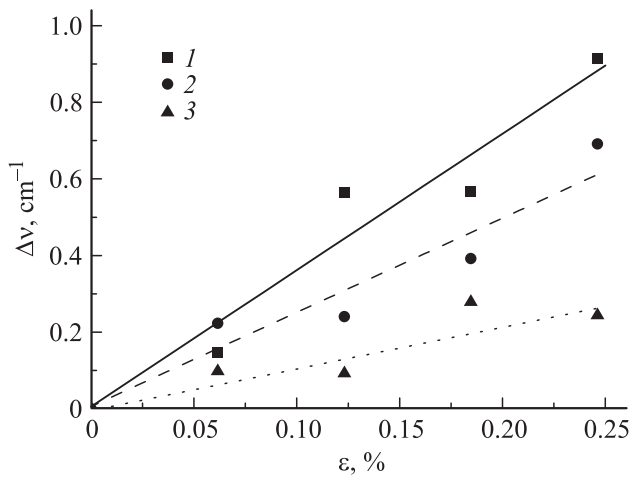
$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -G \frac{\Delta V}{V} = G \varepsilon(T),$$

где  $G$  — параметр Грюнайзена. Если известна его величина, то, используя это уравнение, по измеренному значению частоты можно определить величину деформации.

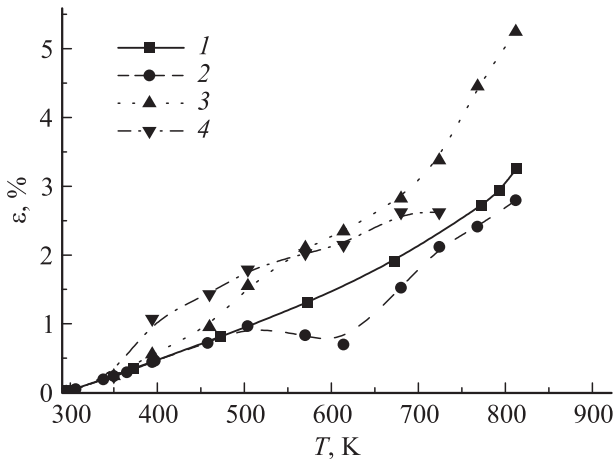
Из рассмотрения рис. 3 следует, что при повышении температуры частоты полос уменьшаются. Это значит, что рост температуры вызывает увеличение объема кристаллических ячеек  $\alpha$ -кварца. Существуют три причины, вызывающие это изменение объема. Первая — тепловое расширение. Вторая — изменение концентрации и расположения дислокаций роста в образце. Третья — увеличение концентрации  $\beta$ -фазы, объем и модуль упругости кристаллических ячеек которой больше, чем ячеек  $\alpha$ -фазы [11,12,15,27]. Ячейки  $\beta$ -фазы „давят“ на соседние ячейки  $\alpha$ -фазы и деформируют их.

В диапазоне температур  $298$ – $350$  К фазовый переход на глубине  $\sim 0.15 \mu\text{m}$  отсутствует. Он осуществляется на глубинах  $\sim 0.8$  и  $10 \mu\text{m}$ , но изменение концентрации ячеек  $\alpha$ -кварца мало (см. рис. 5) и, в первом приближении, вкладом их изменения в деформацию можно пренебречь. Основная причина смещения частоты колебаний в этом диапазоне температур — тепловое расширение. Это позволило оценить величину параметра  $G$ .

На рис. 6 приведены зависимости смещения частоты полос  $695.1$ ,  $795$  и  $1061.5 \text{ cm}^{-1}$  от тепловой деформации



**Рис. 6.** Зависимость смещения частоты полос (1 — 695.1 см<sup>-1</sup>, 2 — 795 см<sup>-1</sup>, 3 — 1061.5 см<sup>-1</sup>) от деформации кристаллической решетки α-кварца.



**Рис. 7.** Тепловая деформация кристаллической решетки ячеек α-кварца в объеме (1) и поверхностных слоях макрокристалла различной толщины, μm: 2 — ~ 0.15; 3 — ~ 1; 4 — ~ 10.

кристаллической решетки найденной при использовании метода рентгеновского рассеяния [28], в диапазоне температур 290–350 К. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые линии, из наклона которых были найдены значения параметров Грюнайзена. Они оказались равными 0.68, 0.32 и 0.08 для полос 695.1, 796 и 1061.5 см<sup>-1</sup> соответственно. (Погрешность определения  $G \cong 20\%$ ). Полученные значения близки к найденным в [24] — 0.6 и 0.4 для полос 695.1 и 796 см<sup>-1</sup> соответственно.

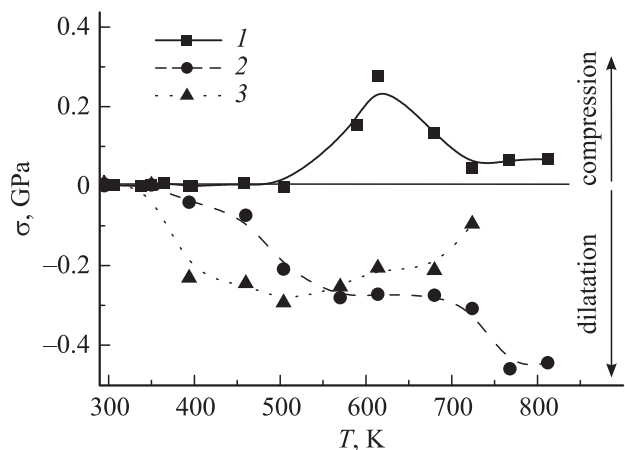
Нами были использованы температурные зависимости смещения частоты полос 695.1, 796 и 1061.5 см<sup>-1</sup>, для вычисления деформации кристаллической решетки α-фазы кварца при повышении температуры в поверхностных слоях толщиной ~ 0.15, ~ 0.8 и ~ 10 μm. Найденные зависимости деформации от температуры приведены на рис. 7. Там же приведена величина теп-

лового расширения кристаллической решетки в объеме кристалла кварца, найденная по смещению рефлексов рентгеновского рассеяния [28]. Видно, что при нагреве выше 400 К кристаллическая решетка α-кварца деформируется не только из-за теплового расширения. Так, в слоях толщиной ~ 0.15 и ~ 0.8 μm ее объем увеличен больше, а в слое толщиной ~ 10 μm, наоборот, — меньше.

Эти отступления от теплового расширения вызваны появлением полей напряжений  $\sigma$  в приповерхностных слоях α-фазы кварца. Чтобы оценить их величину, рассчитывалась разница  $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_T$  между измеренной  $\varepsilon$  и тепловой деформацией  $\varepsilon_T$ , которая умножалась на объемный модуль упругости  $B$  (значения  $B$  при соответствующих температурах взяты из работы [27]):  $\sigma = B\Delta\varepsilon$ . Температурные зависимости напряжений  $\sigma$  в поверхностных слоях кристалла кварца приведены на рис. 8.

Видно, что в слоях толщиной ~ 15 и ~ 0.8 μm при 350–400 К появляются и начинают расти растягивающие напряжения. Максимальная величина этих напряжений в слое толщиной ~ 0.15 μm составляет ~ 300 МПа, а в слое ~ 0.8 μm — 450 МПа. Появление таких напряжений приводит к резкому ослаблению поверхностных слоев кварца. Уже при ~ 400 К на поверхности образцов наблюдалось появление микротрещин, видимых в оптический микроскоп. Часто исследуемые образцы при 400–500 К разрушались в отсутствие приложенных к ним внешних напряжений. Так, из 10 измерений только в двух случаях удалось увеличить температуру до ~ 820 К. Поверхность этих образцов уже при 700 К была усеяна микротрещинами. По-видимому, зарождение трещин привело к уменьшению растягивающих напряжений в слое толщиной 0.15 μm от 300 до 100 МПа при 725 К (рис. 8). При температуре выше 820 К образцы распадались на фрагменты размером в несколько мм.

Перейдем к рассмотрению температурной зависимости напряжений в слое толщиной ~ 10 μm. Видно,



**Рис. 8.** Температурная зависимость напряжений в слоях макрокристалла кварца различной толщины, μm: 1 — ~ 0.15; 2 — ~ 0.8; 3 — ~ 10.

что до 500 К напряжения в этом слое пренебрежимо малы. При дальнейшем увеличении температуры в нем развиваются сжимающие напряжения. Они достигают наибольшей величины  $\sim 270$  МПа при  $\sim 600$  К, затем, при  $\sim 725$  К, уменьшаются до  $\sim 50$  МПа и при дальнейшем росте температуры остаются неизменными. Появление максимума на температурных зависимостях напряжений в этом слое, вероятно, вызвано колебаниями дислокационных петель перпендикулярно их оси. Так, в работах [29,30] было обнаружено, что на температурных зависимостях внутреннего трения кварца в килогерцовом диапазоне частот в области 570–620 К имеется максимум. Он был приписан колебаниям дислокационных петель длиной  $\sim 2 \mu\text{m}$  [29,30]. Колеблющиеся дислокации давят на соседние области кристалла и сжимают их.

Интересно, что на температурной зависимости концентрации  $\alpha$ -фазы кварца в слое толщиной  $10 \mu\text{m}$ , как уже отмечалось выше, наблюдается максимум при  $\sim 570$  К (см. рис. 5). По-видимому, сжатие, вызванное колебаниями дислокаций, препятствует образованию кристаллических ячеек  $\beta$ -фазы, имеющих объем больше, чем ячейки  $\alpha$ -фазы [11,12,15,27], и способствует росту концентрации последних.

## 6. Заключение

Установлено, что нагрев кристалла синтетического кварца вызывает в слое, лежащем под поверхностью на глубине от  $\sim 1$  до  $\sim 20 \mu\text{m}$ , аномально размытый (на  $\sim 500$  градусов) фазовый  $\alpha$ - $\beta$ -переход. Размытие вызвано искажениями кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы кварца под влиянием ростовых дислокаций. При нагреве выше 400 К в поверхностном слое кварца толщиной до  $\sim 1 \mu\text{m}$  формируются растягивающие напряжения, достигающие 300 МПа. Появление напряжений в нем объяснено увеличением объема слоя, лежащего под ним, из-за образования  $\beta$ -фазы кварца.

## Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, Р.И. Мамалимов, Г.А. Соболев, С.М. Кириенкова, Ю.М. Морозов, А.И. Смольская. ФТТ **55**, 5, 981 (2013).
- [2] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman. Phys. Rev. **121**, 5, 1324 (1961).
- [3] A.B. Kuzmenko. Rev. Sci. Instr. **76**, 083 108 (2005).
- [4] J. Etchepare, M. Merian, P.J. Kaplan. Chem. Phys. **60**, 5, 1873 (1974).
- [5] Г.С. Ландсберг. Оптика. Физматлит. М. (2003). 848 с.
- [6] W.L. Bragg, R.E. Gibbs. Proc. Roy. Soc. Lond. A **109**, 405 (1925).
- [7] R.E. Gibbs. Proc. Roy. Soc. Lond. A **107**, 561 (1925).
- [8] K. Kihara, J. Eur. Mineral. **2**, 63 (1990).
- [9] A.F. Wright, M.S. Lehmann. J. Sol. State Chem. **36**, 371 (1981).
- [10] M.G. Tucker, D.A. Keen, M.T. Dove. Mineral. Mag. **65**, 4, 489 (2001).
- [11] А.Н. Никитин, Р.Н. Васин, А.М. Балагуров, Г.А. Соболев, А.В. Пономарев. Письма в ЭЧАЯ **3**, 1, 76 (2006).
- [12] А.Н. Никитин, Г.В. Маркова, А.М. Балагуров, Р.Н. Васин, О.В. Алексеева. Кристаллография **52**, 3, 450 (2007).
- [13] S.M. Shapiro, D.C. O'Shea, H.Z. Cummins. Phys. Rev. Lett. **19**, 7, 361 (1967).
- [14] D.R. Spering, I. Farnan, J.F. Stebbins. Phys. Chem. Minerals. **19**, 307 (1992).
- [15] Г.А. Соболев, А.В. Пономарев, А.Н. Никитин, А.М. Балагуров, Р.Н. Васин. Физика Земли. **10**, 5 (2004).
- [16] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: ИЛ (1960). 235 с.
- [17] М.В. Белоусов, Б.Е. Вольф. Письма в ЖЭТФ **31**, 6, 348 (1980).
- [18] M.T. Dove. Am. Mineral. **82**, 213 (1997).
- [19] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 2, 187 (2001).
- [20] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростовского ун-та (1983). 320 с.
- [21] P.M. Dove, N. Han, J.J. De Yoreo. PNAS **102**, 43, 15 357 (2005).
- [22] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. Springer Handbook of Crystal Growth. (2010). V. 38. 1818 p.
- [23] A.R. Lang, V.F. Miuscov. J. Appl. Phys. **38**, 2477 (1967).
- [24] F. Gervais, B. Priou. Phys. Rev. B **11**, 10, 3944 (1975).
- [25] V.I. Vettegren, I.I. Novak, K.J. Friedland. Int. J. Fracture **11**, 5, 789 (1975).
- [26] O. Madelung. Festkorpertheorie. Springer, Berlin (1972). 416 p.
- [27] D.L. Lakshtanov, S.V. Sinogeikin, J.D. Bass. Phys Chem. Minerals. **34**, 11 (2007).
- [28] U. Raz, S. Girsperger, A.B. Thompson. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/cgi-bin/show.pl?type=bericht&nr=184>.
- [29] Y. Hiki. Phys. Soc. Jpn. **15**, 586 (1960).
- [30] H.E. Bommei, W.P. Mason, A.W. Warner. Phys. Rev. **102**, 2, 64 (1956).