

Локальная атомная структура ниобатов и титанатов по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии

© Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, М.П. Лемешко, Е.С. Назаренко,
А.А. Новакович, Л.А. Резниченко, В.Н. Фокин, В.А. Шуваева

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vedr@ip.rsu.ru

Локальная атомная структура кристаллов типа перовскита $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и твердых растворов $K_xNa_{1-x}NbO_3$ изучена в разных фазах с использованием угловой зависимости предкраевой структуры рентгеновских K -спектров поглощения атомов Ti и Nb , а также данных EXAFS. В некубических фазах существенное отклонение локальной структуры от структуры, получаемой из дифракционных данных, обнаруживается лишь в тетрагональной фазе кристалла $BaTiO_3$. В кубической фазе ниобатов выявлены значительные смещения атомов ниобия из centrosymmetricheskikh позиций вдоль осей третьего порядка, близкие по величине и направлению к смещениям в низкотемпературных ромбоэдрических фазах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-02-00796а.

PACS: 64.70.kp, 61.05.cj

1. Введение

Для развития микроскопической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов в оксидах ABO_3 со структурой перовскита (ОСП) важна информация о геометрии BO_6 -октаэдров и ее изменении при фазовых переходах. Ценные сведения здесь, дополняющие сведения, получаемые дифракционными методами, дает тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (РСП) (см., например, [1,2]). Большая часть выполненных работ использует протяженную тонкую структуру РСП (EXAFS), которая дает информацию о радиальной функции распределения атомов кислорода вокруг атомов B . Получать качественные спектры EXAFS на монокристаллах сложно, и чаще всего используются спектры, измеренные на поликристаллах. В этом случае надежно определить направление смещения атома B из центра BO_6 -октаэдра трудно, и здесь возможны ошибки (см., например, обсуждение вопроса о смещении атомов ниобия в ниобате калия в ромбической фазе [3–6]). Более информативной оказывается так называемая предкраевая тонкая структура (ПКТС), которую реально получать на монокристаллах образцов ОСП при различной ориентации вектора электрического поля e рентгеновского излучения относительно осей кристалла [7–10].

В разделе 2 описаны механизмы формирования ПКТС и приведено соотношение, связывающее интенсивность $p-d$ -пика в ПКТС с компонентами вектора e и вектора смещения атома B из центра BO_6 -октаэдра. Показано, что это соотношение можно использовать для исследования геометрии TiO_6 -октаэдров в тетрагональной фазе кристаллов $PbTiO_3$ (PT) и $BaTiO_3$ (BT). В разделе 3 указанное соотношение применено для обработки экспериментальных данных, полученных в работах [8,9] для монокристаллов кристаллов $KNbO_3$ (KN). В разделе 4 обсуждаются возможности совместного использования

данных по EXAFS и ПКТС для исследования геометрии NbO_6 -октаэдров в кубической фазе твердых растворов $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ [6,11].

2. Тонкая предкраевая структура в K -спектрах поглощения атомов переходных металлов в слабо искаженных кислородных октаэдрах

K -спектры поглощения возникают при радиационных переходах электронов с $1s$ -уровней на свободные электронные состояния. В нашем случае поглощающий атом B — это атом переходного металла в состоянии полного окисления, помещенный в слабо искаженный BO_6 -октаэдр в ОСП ABO_3 . К числу таких ОСП относятся многие важные сегнетоэлектрики: PT, BT, KN, $NaNbO_3$ (NN) и др. Нижние свободные полосы в них сформированы в основном d -орбиталями атома B . Таких полос две [12]: нижняя сформирована состояниями t_{2g} -симметрии; верхняя, лежащая на 2.5–3.5 eV выше, — состояниями e_g -симметрии. Поле экранированной $1s$ -дырки, возникающей при фотоионизации $1s$ -уровня атома B , отщепляет от этих полос экситонные уровни, сдвинутые вниз по энергии на величину порядка 3 eV. Радиационные переходы с $1s$ -уровней атомов B в t_{2g} - и e_g -полосы и на t_{2g} - и e_g -экситонные уровни ведут к появлению ряда предкраевых пиков малой интенсивности. Исключение составляет пик, обусловленный переходом на e_g -экситонный уровень. Этот пик может быть интенсивным, если атом B смещен из центра BO_6 -октаэдра. В таком случае к e_g -состояниям атома B подмешиваются его p -состояния, что делает переход с $1s$ -уровня на e_g -экситонный уровень дипольно разрешенным. Эффект $p-d$ -смешивания и приведенная выше схема формирования ПКТС описаны в [13], где показано, что интенсивность пика, вызванного $p-d$ -смешиванием ($p-d$ -пика),

пропорциональна квадрату смещения атома B и заметно превышает интенсивности других пиков в ПКТС, если смещение превышает 0.1 \AA . Для иллюстрации на рис. 1 показаны ПКТС в K -РСП титана в сегнетоактивных ОСП РТ, ВТ и в параэлектрике EuTiO_3 [7], полученные для поликристаллических образцов при комнатной температуре. В качественном согласии с приведенным выше обсуждением и со структурными данными о смещении атомов титана из центров TiO_6 -октаэдров в РТ и ВТ p - d -пик наиболее интенсивен в РТ, менее интенсивен в ВТ и слаб в EuTiO_3 . Однако отношение интенсивностей p - d -пика в РТ и ВТ с учетом величин смещений в них атомов титана [14] должно, казалось бы, превышать 4, чего нет в экспериментальных спектрах. Чтобы выявить природу несогласия, нужна более точная теория p - d -пика и дополнительные экспериментальные данные.

Рассмотрим теорию p - d -пика. Учитывая сравнительно слабое искажение VO_6 -октаэдров в типичных ОСП, будем считать, что оси ($i = 1, 2, 3$) псевдоперовскитной решетки, проходящие через противоположные атомы кислорода, ортогональны. Пусть x_{i1}, x_{i2} — мгновенные координаты на оси i ближайших друг к другу атомов кислорода (1, 2), а x_{iB} — мгновенная координата лежащего между ними атома B . Тогда мгновенное смещение атома B из мгновенного центра отрезка $\text{O}_{i1}\text{—O}_{i2}$, параллельного оси i , вдоль этой оси равно: $\Delta u_i = (x_{iB} - (x_{i1} + x_{i2})/2)$. Исследования показали, что интенсивность p - d -пика определяется только взаимным расположением атома B и ближайших к нему атомов кислорода. Основываясь на учете симметрии системы и результатах модельных расчетов, нами найдена связь между интенсивностью $I(\mathbf{e})$ p - d -пика в спектре монокристаллического образца и направлением вектора \mathbf{e}

$$I(\mathbf{e}) \sim \langle (e_1 \Delta u_1 - e_2 \Delta u_2)^2 + (e_1 \Delta u_1 - e_3 \Delta u_3)^2 + (e_2 \Delta u_2 - e_3 \Delta u_3)^2 \rangle, \quad (1)$$

где треугольные скобки обозначают усреднение по всем VO_6 -октаэдрам в образце и по времени. Здесь и далее считается, что вектор \mathbf{e} имеет единичную длину. Полный вывод соотношения (1) ввиду его громоздкости будет приведен в другом месте.

Если вектор \mathbf{e} направлен по оси i , то

$$I(\mathbf{e}) \sim 2 \langle \Delta u_i^2 \rangle, \quad (2)$$

где $\langle \Delta u_i^2 \rangle$ — среднеквадратичная величина мгновенного смещения атома B из мгновенного центра отрезка $\text{O}_{i1}\text{—O}_{i2}$ вдоль этого отрезка. Следует подчеркнуть, что величина $\langle \Delta u_i^2 \rangle$ является полным среднеквадратичным смещением, включающим вклады как статических, так и динамических смещений.

В случае поликристаллического образца интенсивность p - d -пика I не зависит от направления вектора \mathbf{e} и

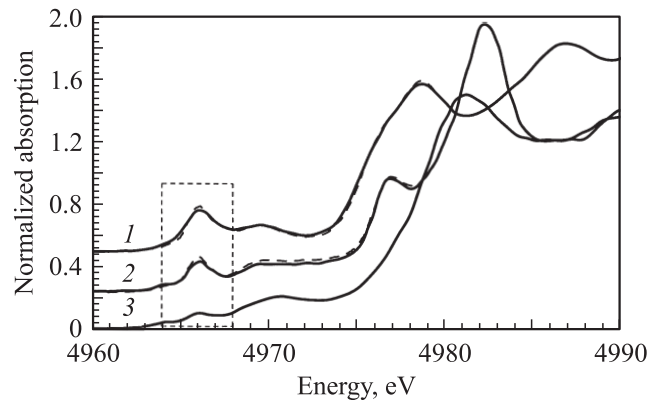


Рис. 1. Предкраевые структуры в Ti K -спектрах поглощения, экспериментально полученные [7] для поликристаллических RbTiO_3 (1), BaTiO_3 (2) и EuTiO_3 (3) (сплошные линии) и найденные по экспериментальным спектрам [7] для монокристаллов (штриховые линии). p - d -пики выделены штриховым прямоугольником.

пропорциональна величине

$$I \sim \frac{2}{3} \sum_i \langle \Delta u_i^2 \rangle. \quad (3)$$

Вернемся к спектрам РТ и ВТ. В работе [7] были также получены спектры на a -доменных образцах РТ и ВТ при комнатной температуре, которые показали, что в случае РТ $I(\mathbf{e} \parallel c) \gg I(\mathbf{e} \parallel a)$, а в случае ВТ $I(\mathbf{e} \parallel c)$ лишь немного превышает $I(\mathbf{e} \parallel a)$, причем величина $I(\mathbf{e} \parallel c)$ для РТ много больше величины $I(\mathbf{e} \parallel c)$ для ВТ. Этот результат объясняет кажущееся несогласие интенсивностей p - d -пигов в спектрах РТ и ВТ, полученных для поликристаллических образцов, с данными структурного анализа. Для подтверждения согласованности результатов, полученных для поли- и монокристаллов, на рис. 1 штриховыми линиями показаны спектры для поликристаллов, рассчитанные нами по спектрам монокристаллических образцов. Согласованность результатов для поли- и монокристаллов, а также результатов для монокристаллов с данными структурного анализа указывает на то, что поверхностный слой исследованного кристалла ВТ, в котором измеряются спектры, не был полидоменизирован. Таким образом, результаты работы [7] надежно свидетельствуют о радикальном различии с распределении атомов титана в TiO_6 -октаэдрах в РТ и ВТ: в РТ смещение атома титана из центра октаэдра происходит преимущественно вдоль полярной оси c , в то время как в ВТ средние смещения вдоль полярной оси и в перпендикулярном ей направлении близки друг к другу. Зависимости спектров от температуры, изученные в работах [15,16] для a -доменного образца РТ, показали, что среднеквадратичное смещение атома титана вдоль оси c убывает с ростом температуры, а вдоль оси a незначительно растет.

3. Локальная структура ниобатов по данным о предкраевой тонкой структуре в Nb K-спектрах поглощения

В работах [8,9] экспериментально исследованы угловые зависимости ПКТС в Nb K-РСП для монокристаллов KN в ромбоэдрической фазе при комнатной температуре. Если принять, что полярные оси в исследованных кристаллах направлены по оси [101] псевдоперовскитной решетки, то в работе [8] спектры были измерены для направлений вектора \mathbf{e} вдоль осей [100] и [010], а в работе [9] — вдоль осей [-101] и [010]. Из-за большой ширины Nb K-уровня наблюдать для ниобатов пики различной природы в ПКТС отдельно друг от друга невозможно, так что в Nb K-РСП есть лишь один широкий предкраевой пик в отличие от Ti K-РСП в титанатах. Согласно данным раздела 2, интенсивная ПКТС может возникнуть только за счет p - d -пики, поэтому можно считать, что присутствие в спектре интенсивного предкраевого пика указывает на большую интенсивность p - d -пики и, следовательно, на большие среднеквадратичные смещения атомов ниобия из центров NbO_6 -октаэдров.

Измерения, независимо проведенные в работах [8,9], показали, что интенсивность предкраевого пика при $\mathbf{e} \parallel [010]$ мала. С учетом соотношения (2) отсюда следует, что при комнатной температуре мала величина $\langle \Delta u_2^2 \rangle$. (Считается, что ось 1 $\parallel [100]$, ось 2 $\parallel [010]$, ось 3 $\parallel [001]$). Этот результат указывает на неприменимость модели Гинье [16] для описания локальной структуры NbO_6 -октаэдров в кристалле KN при комнатной температуре. Согласно результатам работ [8,9], при других направлениях вектора \mathbf{e} в спектрах наблюдаются интенсивные предкраевые пики. Из соотношений (1), (2) следует, что $I(\mathbf{e} \parallel [-101]) \sim \langle \Delta u_1^2 \rangle + \langle \Delta u_3^2 \rangle + \langle \Delta u_1 \Delta u_3 \rangle$, а $I(\mathbf{e} \parallel [100]) \sim 2\langle \Delta u_1^2 \rangle$. Если принять, что смещения атомов ниобия из центров NbO_6 -октаэдров не только в среднем ориентированы по оси [101], но и в

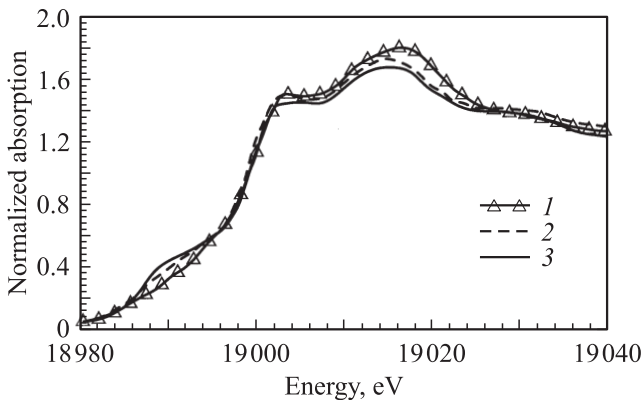


Рис. 2. Nb K-спектры поглощения, полученные на монокристаллах ниобата калия. 1 — $\mathbf{e} \parallel [010]$ [8,9], 2 — $\mathbf{e} \parallel [100]$ [8], 3 — $\mathbf{e} \parallel [-101]$ [9].

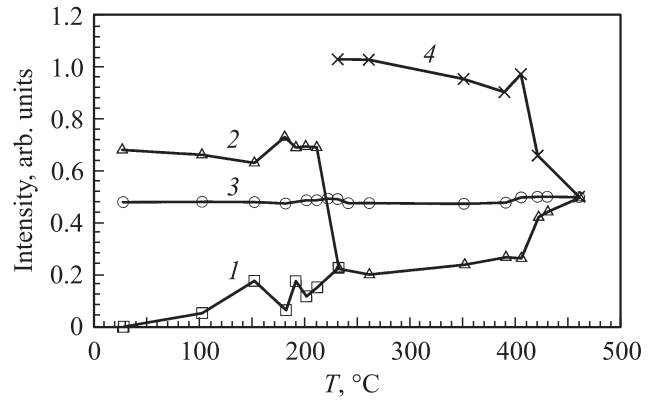


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности предкраевого пика в экспериментальных Nb K-спектрах поглощения в ниобате калия [8]. 1 — $\mathbf{e} \parallel [010]$, 2 — $\mathbf{e} \parallel [100]$, 3 — данные для поликристаллического образца, 4 — $\mathbf{e} \parallel [001]$.

каждый момент времени $\Delta u_1 \approx \Delta u_3 \approx \Delta u$, тогда окажется, что $I(\mathbf{e} \parallel [-101]) \sim 3\langle \Delta u^2 \rangle$, т.е. $I(\mathbf{e} \parallel [-101]) \approx 3/2 I(\mathbf{e} \parallel [100])$. Результат выполненной нами обработки спектров из работ [8,9], представленный на рис. 2, согласуется с такой оценкой и указывает на то, что направление мгновенных смещений атомов ниобия в ромбоэдрической фазе кристалла KN при комнатной температуре действительно близко к направлению их среднего смещения по оси [101], и значительного разупорядочения в положении атомов ниобия в этом случае в KN нет.

В работе [8] измерения на монокристалле KN были проведены в широком температурном диапазоне, вплоть до кубической фазы, при $\mathbf{e} \parallel [100]$ и $\mathbf{e} \parallel [010]$. В ромбической фазе полярная ось кристалла направлена по [101], в тетрагональной — по [001]. Нами заново проведена обработка спектров работы [8] и найдены интенсивности $I(\mathbf{e} \parallel [100])$ и $I(\mathbf{e} \parallel [010])$, а также интенсивности I для поликристаллического образца при различных температурах. Полученные результаты представлены на рис. 3. Как видно, в ромбической фазе при $T < 150^\circ\text{C}$ величина $I(\mathbf{e} \parallel [010])$ медленно растет с температурой, а величина $I(\mathbf{e} \parallel [100])$ медленно убывает. В области, близкой к точке фазового перехода, интенсивности ведут себя нерегулярно. Природа этого неясна. В тетрагональной фазе при $T > 215^\circ\text{C}$ интенсивности $I(\mathbf{e} \parallel [100])$ и $I(\mathbf{e} \parallel [010])$, как и должно быть, близки друг к другу. Они совместно быстро возрастают вблизи точки Кюри при 426°C . Напротив, интенсивность I для поликристалла практически не зависит от температуры на всем исследованном интервале ее изменения. Используя соотношения (2), (3), по данным, полученным в [8] для моно- и поликристаллов, можно определить зависимость от температуры интенсивности $I(\mathbf{e} \parallel [001])$, не измеренной в ходе эксперимента. В ромбической фазе величина $I(\mathbf{e} \parallel [001])$ с точностью до ошибки измерения интенсивности предкраевого пика оказалась близкой к величине $I(\mathbf{e} \parallel [100])$, и на рис. 3 она отдельно не

показана. Величина $I(\mathbf{e} \parallel [001])$, найденная указанным образом для тетрагональной фазы, приведена на рис. 3. Как видно, в тетрагональной фазе величина $I(\mathbf{e} \parallel [001])$ плавно убывает с ростом температуры, а величина $I(\mathbf{e} \parallel [100]) = I(\mathbf{e} \parallel [010])$ растет. При этом величина $I(\mathbf{e} \parallel [001])$ в среднем более чем в 4 раза превышает величину $I(\mathbf{e} \parallel [100])$. Отсюда следует, что с точки зрения геометрии BO_6 -октаэдра и ее изменения с температурой тетрагональная фаза кристалла KN напоминает тетрагональную фазу кристалла РТ, а не тетрагональную фазу кристалла ВТ, где $I(\mathbf{e} \parallel [001])$ лишь немного превышает $I(\mathbf{e} \parallel [100])$.

В работе [10] угловые зависимости p - d -пика были исследованы при комнатной температуре для монокристалла NN. При ориентации полярной оси кристалла $[101]$ спектры были измерены для $\mathbf{e} \parallel [010]$ и $\mathbf{e} \parallel [100]$. Оказалось, что предкраевой пик для $\mathbf{e} \parallel [010]$ малоинтенсивен, а для $\mathbf{e} \parallel [100]$ его интенсивность близка к интенсивности для KN. К сожалению, для NN нет спектров, измеренных при $\mathbf{e} \parallel [-101]$.

4. Локальная структура кубической фазы твердых растворов NaNbO_3 — KNbO_3 по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии

Если не учитывать малоинтенсивные квадрупольные переходы, рентгеновские спектры поглощения в кубических кристаллах не зависят от направления вектора \mathbf{e} , так что использование монокристаллов в этом случае не дает дополнительной информации. Такую информацию дает совместная обработка EXAFS и предкраевой структуры, проведенная в [6] для твердых растворов $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ при $x = 0, 0.05, 0.30, 0.40, 0.50, 0.65$. Nb К-РСП измерены в Европейском центре синхротронных исследований при температурах от 10 до 1023 К. Обработка EXAFS показала, что наилучшее согласие с экспериментом для кубической фазы получается в предположении о существовании двух различных расстояний Nb—O [6,11]. При проведении совместной обработки EXAFS и ПКТС в [6] допущены небольшие неточности, которые устранены далее.

Понятно, что вывод о существовании двух различных расстояний Nb—O относится к каждой из осей i , введенных в разделе 3. Обсудим, как выглядят результаты обработки EXAFS с использованием введенных там величин. Рассмотрим те BO_6 -октаэдры, в которых $\Delta u_i > 0$. Тогда атом кислорода O_{i1} , для которого $x_{i1} > x_{i2}$, всегда ближе к атому B , чем атом O_{i2} . Больше и меньшее расстояния между проекциями на оси i точек, где в данный момент располагаются атомы кислорода и атом B , равны: $l_{i2} = x_{iB} - x_{i2}$, $l_{i1} = x_{i1} - x_{iB}$. Обработка EXAFS может дать эти расстояния, усредненные по выделенным

(условием $\Delta u_i > 0$) BO_6 -октаэдрам и по времени

$$\langle l_{i2} \rangle' = \langle x_{iB} \rangle' - \langle x_{i2} \rangle', \quad \langle l_{i1} \rangle' = \langle x_{i1} \rangle' - \langle x_{iB} \rangle', \quad (4)$$

где штрих означает, что усреднение проводится по тем ячейкам, в которых $\Delta u_i > 0$.

Необходимо отметить, что, во-первых, если выделить ячейки, в которых $\Delta u_i < 0$, с учетом симметрии кристалла получится тот же результат с точностью до знака; во-вторых, EXAFS дает, строго говоря, не проекции средних расстояний на оси, а сами средние расстояния $\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$, которые в случаях кубической (и ромбоэдрической) фаз простым образом связаны с введенными проекциями: $\langle l_{i1} \rangle = \langle l_1 \rangle / \sqrt{3}$, $\langle l_{i2} \rangle = \langle l_2 \rangle / \sqrt{3}$. Используя (4) и определение величины Δu_i , найдем ее среднее значение

$$\langle \Delta u_i \rangle = (\langle l_{i1} \rangle - \langle l_{i2} \rangle) / 2. \quad (5)$$

Обработка EXAFS, проведенная в [11], показала, что величины $\langle \Delta u_i \rangle$ при всех концентрациях ионов калия почти одинаковы в кубической и низкотемпературных ромбоэдрических фазах (в последних фазах не нужно накладывать условие $\Delta u_i > 0$, так как при должном выборе направления осей оно имеет место для всех ячеек). В свою очередь равенство интенсивностей предкраевых пиков в этих фазах, установленное в [6], показывает, что аналогичным свойством обладают также величины $\langle \Delta u_i^2 \rangle$. Воспользуемся тождеством $\langle \Delta u_i^2 \rangle - \langle \Delta u_i \rangle^2 = \langle (\Delta u_i - \langle \Delta u_i \rangle)^2 \rangle$. Из указанного выше следует, что его левая часть в кубической фазе такая же, как и в ромбоэдрических фазах. Понятно, что тот же вывод имеет место и для его правой части. Поскольку в низкотемпературных ромбоэдрических фазах мгновенные значения величин Δu_i близки к их средним значениям, можно заключить, что и в кубической фазе в случае всех исследованных твердых растворов положительные мгновенные смещения атомов ниобия из мгновенных центров NbO_6 -октаэдров вдоль осей четвертого порядка ($\Delta u_i > 0$) близки к средним значениям этих смещений $\langle \Delta u_i \rangle$ в кубической фазе.

5. Заключение

В работе на примере кристаллов РТ, ВТ и KN показано, что, используя в случае монокристаллов ABO_3 зависимость интенсивности предкраевой структуры в ВК-спектрах поглощения от направления вектора электрического поля рентгеновской волны, можно надежно определить направление смещений атомов B из центров BO_6 -октаэдров в некубических фазах этих кристаллов и сопоставить величины смещений в различных фазах. При исследовании локальной структуры BO_6 -октаэдров в кубической фазе этих кристаллов необходимо совместно использовать данные, полученные при обработке протяженной (EXAFS) и предкраевой тонких структур.

Авторы благодарны Европейскому центру синхротронных исследований за выделение времени на пучке по гранту HE2192.

Мы признательны В.П. Сахненко и Ю.М. Гуфану, а также членам семинара НИИ физики ЮФУ за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS & XANES / Ed. R. Prins. Wiley, John & Sons, Inc. (1988).
- [2] И.Б. Боровский, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, В.П. Сахненко. УФН **149**, 275 (1986).
- [3] N. de Mathan, E. Prouzet, E. Husson, H. Dexpert. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 1261 (1993).
- [4] Л.А. Бугаев, В.А. Шуваева, И.Б. Алексеенко, К.Н. Жуков, Р.В. Ведринский. ФТТ **40**, 1097 (1998).
- [5] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. Solid State Commun. **106**, 335 (1998).
- [6] M.P. Lemesenko, E.S. Nazarenko, A.A. Gonchar, L.A. Reznichenko, T.I. Nedoseykina, A.A. Novakovich, O. Mathon, Y. Yoly, R.V. Vedrinskii. Phys. Rev. B **76**, 134 106 (2007).
- [7] B. Ravel, E.A. Stern, R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman. Ferroelectrics **206–207**, 407 (1998).
- [8] V.A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. J. Synchrotron Rad. **6**, 367 (1999).
- [9] E. Mamontov, T. Egami, W. Dworski, T. Gog, C. Venkataraman. Phys. Rev. B **66**, 134 106 (2002).
- [10] V.A. Shuvaeva, Y. Azuma, K. Yagi, K. Sakaue, H. Terauchi. J. Synchrotron Rad. **8**, 833 (2001).
- [11] M.P. Lemesenko, E.S. Nazarenko, A.A. Gonchar, L.A. Reznichenko, O. Mathon, Y. Yoly, R.V. Vedrinskii. Europhys. Lett. **77**, 26 003 (2007).
- [12] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 2. 332 с.
- [13] R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, Ph.V. Demekhin, S.V. Urazhdin. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 9561 (1998).
- [14] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскитов и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [15] B. Ravel, E.A. Stern. J. de Phys. IV **7** (Supple. an J. de Phys. III), 1223 (1997).
- [16] R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, S.V. Urazhdin, Ph.V. Demekhin, B. Ravel, E.A. Stern. J. de Phys. IV **7** (Supple. an J. de Phys. III), 107 (1997).