

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.732

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛА НА “ЗАПРЕЩЕННЫЕ” ОТРАЖЕНИЯ В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2012 г. Г. Т. Мулявко, Е. Н. Овчинникова, А. П. Орешко,
В. Е. Дмитриенко*, Э. Х. Мухамеджанов**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

** Институт кристаллографии РАН, Москва*

*** Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва*

E-mail: muliavko@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.12.2010 г.

Рассмотрено влияние деформации кристалла, статической или вызванной длинноволновыми акустическими колебаниями, на энергетический спектр и азимутальную зависимость интенсивности “запрещенных” отражений в кристаллах при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения. Показано, что деформация, вызывающая слабое изменение симметрии элементарной ячейки, может также привести к появлению дополнительных вкладов в тензорный атомный фактор. Рассмотрены примеры изменения азимутальной зависимости интенсивности «запрещенных» отражений в оксиде цинка ZnO и дигидрофосфате калия KH_2PO_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Резонансная дифракция синхротронного излучения является перспективным и интенсивно развивающимся методом исследования структуры и свойств кристаллов [1–5]. Анизотропные свойства рассеяния рентгеновского излучения проявляются в области энергий, близких к краям поглощения атомов в веществе, что делает метод селективным по отношению к его химическому составу. При этих резонансных энергиях амплитуда рассеяния излучения обладает тензорными свойствами и сильно зависит от локального окружения резонансного атома, поэтому резонансная дифракция рентгеновского излучения очень чувствительна к изменениям локального окружения рассеивающих атомов. Даже искажения локального окружения, вызванного тепловыми колебаниями, достаточны для того, чтобы возникали термоиндуцированные “запрещенные” отражения, экспериментально обнаруженные в кристаллах Ge, ZnO, GaN и CdSe [6–8].

Поскольку для возбуждения “запрещенных” отражений необходимо, чтобы атомы, амплитуды рассеяния которых одинаковы в отсутствие искажений решетки, стали рассеивать по-разному, в [3–5] полагалось, что основной вклад в термоиндуцированные отражения, обусловленные искажением локального окружения резонансных атомов, дают оптические фононы. Однако, как показано в многочисленных работах, посвященных вычислению резонансной части атомного фактора, она зависит от достаточно большого количе-

ства соседних атомов окружения. В теории многократного рассеяния эти атомы представляются как кластер, на котором происходит рассеяние фотоэлектронов, и который может включать в себя более сотни атомов, чтобы расчеты адекватно описывали экспериментальные данные. Многие из этих атомов принадлежат соседним элементарным ячейкам, и для учета их смещений необходимо учитывать акустические моды колебаний. Для изучения этого вопроса проведено численное моделирование изменения атомного и структурного резонансных факторов в пьезоэлектрических кристаллах. Для простоты рассматривалась длинноволновая мода с волновым вектором фонона $\mathbf{k} = 0$, которая соответствует однородной деформации кристалла. Частоты колебаний в данном случае не важны, так как резонансное рассеяние является очень быстрым процессом (характерное время $\sim 10^{-15}$ с), т.е. положения атомов за время рассеяния можно считать фиксированными. Деформация ячейки приводит к двум эффектам, которые могут оказывать влияние на атомный и структурный резонансные факторы. Во-первых, может нарушаться точечная симметрия кристалла, а вместе с ней и локальная симметрия положения резонансных атомов. Во-вторых, возникают структурные изменения, которые также ведут к изменению локального окружения резонансных атомов.

В настоящей работе проведено численное моделирование изменения интенсивности, энергетического спектра и азимутальной зависимости “запрещенных” отражений для двух пьезоэлек-

трических кристаллов: оксида цинка ZnO и дигидрофосфата калия KH_2PO_4 . Надо отметить, что интерес к “запрещенным” вблизи краев поглощения отражениям обусловлен тем, что они возникают из-за изменения электронных состояний вследствие деформации локального окружения резонансных атомов. В частности, температурное поведение “запрещенных” отражений позволяет получить информацию о корреляции атомных смещений [9].

РЕЗОНАНСНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР

Структурную амплитуду, которая является наиболее важным параметром, описывающим рассеяние рентгеновского излучения, при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения, можно представить в виде [3, 10–12]:

$$F(\mathbf{e}, \mathbf{e}', \mathbf{H}) = e_j'^* e_k \sum_s (f_{0,s} \delta_{jk} + if_{jk}^{ms} + f_{jk}^{s'} + if_{jk}^{m,s}) \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}_s), \quad (1)$$

где \mathbf{e} и \mathbf{e}' – векторы поляризации падающего и рассеянного излучений, f_0 – нерезонансный атомный фактор, f_{jk}' и f_{jk}'' – зависящие от энергии действительная и мнимая части резонансного атомного фактора, f_{jk}^m – фактор, отвечающий нерезонансному магнитному рассеянию, $\mathbf{H} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ – вектор рассеяния. Обычно в рентгеновской дифракции используются векторы поляризации σ (перпендикулярный рассеивающей плоскости) и π (лежащий в рассеивающей плоскости) [10]. Резонансная часть тензорного атомного фактора дается выражением

$$f_{jk} = \frac{e^2}{m^2 c^2} e_{\lambda'}^* e_{\lambda}^k \times \sum_{a,c} p_a \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_j^+(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | O_k(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\frac{\Gamma}{2}}, \quad (2)$$

где $O_j(\mathbf{k}) = \sum_s e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s} \mathbf{p}_j^s$, \mathbf{p}_j – импульс j -го электрона, E_a и E_c – энергия основного и возбужденного состояния соответственно, p_a – вероятность начального состояния $|a\rangle$, суммирование по c ведется по состояниям $|c\rangle$ с энергиями E выше уровня Ферми; $\Gamma(E)$ – полная ширина (обратное время жизни) возбужденного состояния. Резонансная часть атомного фактора может быть представлена в виде суммы вкладов, отвечающих мультипольным переходам между основным и возбужденным подуровнями. В литературе используются как разложение по сферическим тензорам, так и в виде суммы декартовых тензоров. Наибольшие вклады в резонансный фактор дают диполь-ди-

польный f_{jm}^{dd} , диполь-квадрупольный f_{jmn}^{dq} и квадруполь-квадрупольный f_{jmnp}^{qq} тензоры.

“Запрещенными” (чисто резонансными) называются такие брэгговские отражения, которые отсутствуют при дифракции нерезонансного рентгеновского излучения вследствие симметрии элементарной ячейки, но существуют при энергии падающего излучения, близкой к краям поглощения атомов в кристалле. Для наблюдения “запрещенных” отражений необходимо, чтобы структурная амплитуда для нерезонансного рентгеновского рассеяния обращалась в нуль, т.е. присутствовали бы так называемые погасания рефлексов [13]. В дипольном приближении найдены поляризационные свойства всех “запрещенных” рефлексов, возникающих благодаря винтовым осям и плоскостям скольжения [14]. В тех случаях, когда симметрия положения резонансного атома достаточно высокая, например, кубическая, запрещенные рефлексы не возникают в диполь-дипольном приближении. Тем не менее они могут возникать благодаря вкладам в амплитуду рассеяния мультипольных переходов высших порядков, например диполь-квадрупольному и квадруполь-квадрупольному. Первым примером стали запрещенные рефлексы в гематите Fe_2O_3 , которые первоначально были приписаны квадруполь-квадрупольному вкладу [15]. Впоследствии было установлено, что они содержат также диполь-квадрупольный антисимметричный вклад [16–18]. В [19, 20] показано, что к снятию погасаний определенного типа могут приводить тепловые колебания атомов или точечные дефекты.

Резонансный атомный фактор зависит от локального окружения резонансного атома в области, охватывающей несколько координационных сфер. Деформация этого окружения вследствие каких-либо причин, например, тепловых колебаний, дефектов может привести к изменению резонансной части атомного фактора. Наиболее ярко этот эффект может проявиться в “запрещенных” отражениях, где нерезонансная часть рассеяния не дает вклада. Полагая, что в диполь-дипольном приближении тензорный атомный фактор зависит от смещения только резонансного атома, можно записать:

$$f_{jk}^{dd} = f_{jk}^{0,dd} + f_{jkl} u_l, \quad (3)$$

где $f_{jk}^{0,dd}$ – резонансный атомный фактор в отсутствие смещений, который для германия равен нулю, $f_{jkl} = \frac{\partial f_{jk}^{dd}}{\partial u_l}$ – производная атомного фактора по смещениям. Это приближение дает достаточно хорошее описание термоиндуцированных эффектов в резонансном рассеянии СИ [21, 22].

Далее можно записать разложение экспоненты, входящей в структурный фактор в виде:

$$\exp(iHr_s) = \exp(iHr_s^0)(1 + iHu^s + \dots) \quad (4)$$

и представить интенсивность брэгговского отражения при наличии акустической волны, вызывающей малые смещения атомов из положений равновесия,

$$I(H) \sim e_i e_j' \left| \sum_s (f_0 + f_{ij}(E) + f_{ijk}u_k)(1 + iH_k u_k) e^{iHr_s} \right|^2, \quad (5)$$

где f_0 – амплитуда нерезонансного рассеяния, $f_{ij}(E)$ – амплитуда резонансного рассеяния рент-

геновского излучения, включающая как диполь-дипольный, так и вклады высших порядков. Чтобы выявить наиболее сильный эффект влияния деформации на резонансное рассеяние СИ, можно рассмотреть такие отражения, которые запрещены и для нерезонансного рассеяния, и в диполь-дипольном приближении. В отличие от термоиндуцированных отражений, где при вычислении интенсивности проводится усреднение структурной амплитуды по всем возможным конфигурациям, эквивалентное усреднению по времени, при наличии однородной деформации необходимо усреднить интенсивность по периоду акустического колебания. Тогда (5) можно записать в виде:

$$I(H) \sim e_i e_j' \left\langle \left| \sum_s f_{ij}^{dq}(E) e^{iHr_s} + \sum_s [iH_k (f_0 + f_{ij}(E) + f_{ijk}u_k)] e^{iHr_s} \right|^2 \right\rangle, \quad (6)$$

где опущены члены, квадратичные по величине смещений атомов. Из (6) следует, что интенсивность “запрещенных” отражений будет определяться интерференцией вкладов, включая нерезонансный. Это может проявиться в достаточно сложной зависимости интенсивности отражения от амплитуды колебаний.

В настоящей работе вопрос о том, может ли деформация кристалла, статическая или вызванная длинноволновыми акустическими колебаниями, приводить к изменению “запрещенных” отражений в кристаллах, рассматривается на примерах оксида цинка и дигидрофосфата калия.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА “ЗАПРЕЩЕННЫЕ” ОТРАЖЕНИЯ В ОКСИДЕ ЦИНКА

ZnO имеет структуру вюрцита (*w*-ZnO, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, точечная $6mm$), а атомы Zn и O занимают положение $2(b)$ с симметрией $3m$ и координатами: Zn $(1/3 \ 2/3 \ 0)$, $(2/3 \ 1/3 \ 1/2)$; O $(1/3 \ 2/3 \ 0,319)$, $(2/3 \ 1/3 \ 0,819)$. В [8] наблюдался эффект, который состоит в резком изменении (главным образом увеличении) интегральной интенсивности чисто резонансных брэгговских рефлексов 113 и 115 с ростом температуры, в противоположность обычным брэгговским максимумам, интенсивность которых падает с температурой в соответствии с фактором Дебая–Валлера.

Поскольку два резонансных атома цинка в элементарной ячейке лежат на оси 3-го порядка, в диполь-дипольном приближении им соответствуют одинаковые симметричные тензоры второго ранга, которые геометрически могут быть представлены осесимметричными эллипсоидами, вытянутыми вдоль оси c кристалла. Про-

странственная симметрия кристалла приводит к погасаниям рефлексов, обусловленных наличием плоскостей скользящего отражения. Структурная амплитуда “запрещенных” рефлексов равна

$$F(\mathbf{H}) = f_{ij}^1 - f_{ij}^2, \quad (7)$$

где f_{ij}^1 – амплитуда резонансного рассеяния атома цинка с координатами $(1/3 \ 2/3 \ 0)$, а f_{ij}^2 – с координатами $(2/3 \ 1/3 \ 1/2)$. Атомные факторы атомов цинка одинаковы как вдали от края поглощения, так и вблизи края в диполь-дипольном приближении.

Оксид цинка является пьезоэлектриком, у соответствующего тензора третьего ранга отличны от нуля три компоненты: $d_{xxz} = d_{yyz}$, d_{zzz} , $d_{xzx} = d_{yzy}$ [23]. Рассмотрим “запрещенное” отражение $00l$, $l = 2n + 1$. Оно остается запрещенным вблизи энергии K -края цинка при учете диполь-дипольных резонансных переходов, однако возможным за счет диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного резонансных вкладов. Азимутальная зависимость такого отражения имеет симметрию 6-го порядка, но является чрезвычайно слабой. С помощью программы FDMNES [24] рассчитаны изменения в картине дифракции для случая однородной деформации кристалла. Изменялся параметр решетки вдоль оси x на величину 0.01%; это изменение параметра элементарной ячейки соответствовало бы нагреванию кристалла от 300 до 500 К [25]. Такая деформация нарушает симметрию 6-го порядка, искажает симметрию локального окружения атомов цинка, что приводит к иному виду азимутальной зависимости интегральной интенсивности отражений $00l$, $l = 2n + 1$ (рис. 1). В отсутствие деформации ато-

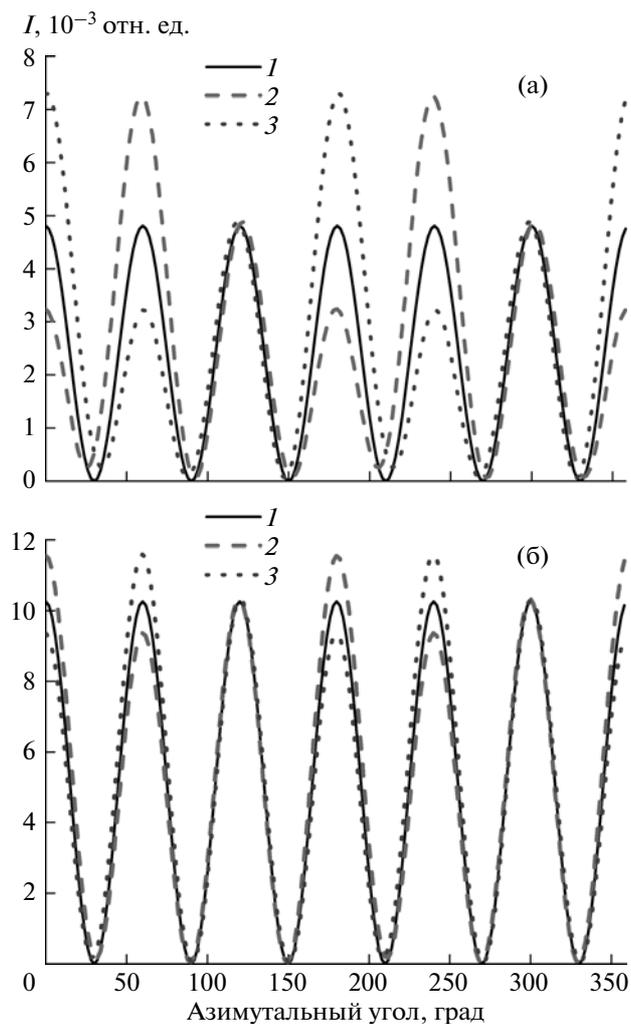


Рис. 1. Азимутальная зависимость интегральной интенсивности отражения 001 в оксиде цинка при энергиях 7 (а) и 20 эВ (б) выше края поглощения: 1 – в отсутствие деформации; 2 – при растяжении вдоль оси x на величину 0.01%; 3 – при сжатии вдоль оси x на величину 0.01%.

мы кислорода, окружающие атом цинка в плоскости xu , образуют правильный треугольник, а рассматриваемая деформация приводит к его искажению и изменению расстояний цинк–кислород на 0.3%. Хотя эта величина достаточно мала, она вызывает появление диполь-дипольных тензорных компонент атомного резонансного фактора и, как следствие, ведет к изменению интенсивности отражений $00l$, $l = 2n + 1$. На рис. 1а, 1б представлены азимутальные зависимости интегральной интенсивности отражения 001 в оксиде цинка при значениях энергии вблизи края поглощения цинка 7 и 20 эВ в отсутствие деформации и при наличии растяжения ячейки или сжатия на 0.01% вдоль оси x . Из рисунка следует, что вследствие деформации происходит изменение азимутальной зависимости интегральной интенсивно-

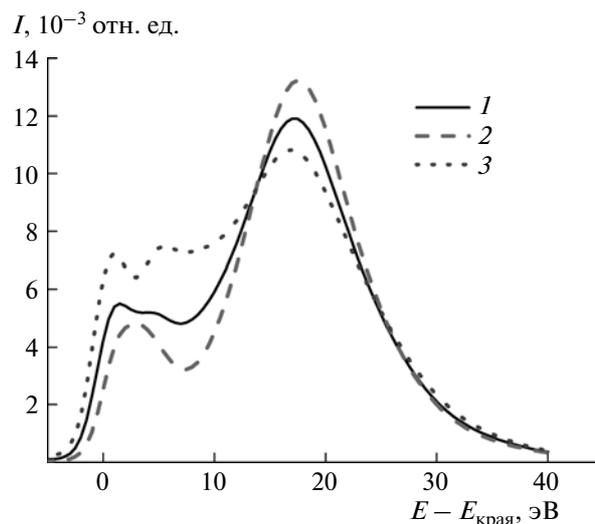


Рис. 2. Энергетическая зависимость отражения 001 в оксиде цинка при нулевом азимутальном угле в отсутствие деформации (а), при растяжении (б) и при сжатии (в) вдоль оси x на величину 0.01%.

сти по сравнению с той, которая существовала бы в недеформированном кристалле. Величина этого изменения неодинакова при разной энергии. На рис. 2 представлен вид энергетического спектра отражения 001 при нулевом азимутальном угле для недеформированного кристалла, растяжения и сжатия на 0.01% вдоль оси x .

Из рис. 1 видно, что сжатие или растяжение ячейки вдоль оси x меняет симметрию, и приводит к изменению азимутальной зависимости интегральной интенсивности отражения 001. Кроме того, показано, что растяжение и сжатие решетки по-разному влияют на структурную амплитуду, т.е. интенсивность отражения несимметрична относительно замены u на $-u$ (б).

Хотя интенсивность отражения 001 при наличии однородной деформации в несколько раз меньше интенсивности “запрещенного” отражения 115, которое неоднократно наблюдалось в [8], она достаточна для того, чтобы быть обнаруженной экспериментально.

ВЛИЯНИЕ ОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ДИГИДРОФОСФАТЕ КАЛИЯ

Кристаллическая структура дигидрофосфата калия изучалась с помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [26–38]. При комнатной температуре размеры элементарной ячейки $a = 7.4521(1)$, $c = 6.974(2)$ Å. При температуре от 123 до 450 К кристаллы являются тетрагональными, имеют симметрию $I\bar{4}2d$, при температурах

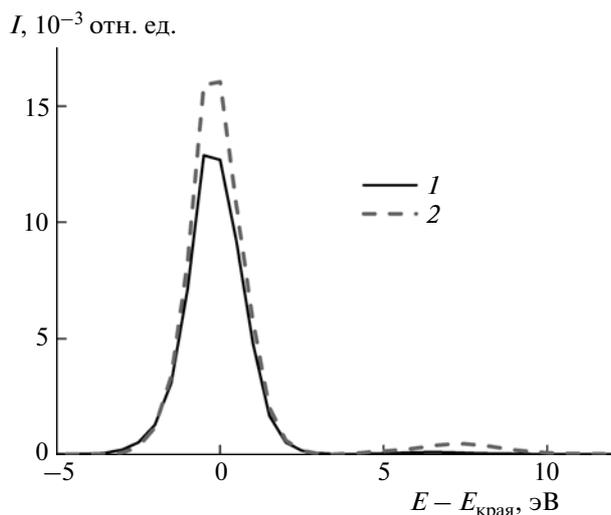


Рис. 3. Энергетический спектр отражения 002 в дигидрофосфате калия: 1 – в недеформированном кристалле; 2 – при создании деформации в плоскости xy с учетом структурных изменений.

ниже 123 К кристаллы становятся орторомбическими и описываются пр. гр. $Fdd2$. Этот структурный фазовый переход индуцирует переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу [26]. Нейтронные исследования показали, что в тетрагональной (разупорядоченной) фазе каждый атом водорода с равной вероятностью находится в одной из двух позиций, между которыми происходят перескоки [27–28]. Одной из моделей, объясняющих это явление, является модель симметричного двухъямного потенциала, в котором происходят перескоки атомов водорода.

В группе симметрии $\bar{I}42d$ присутствуют погасания, связанные с центрировкой решетки и плоскостью скользящего отражения. В разупорядоченной фазе при $T > 123$ К запрещены отражения типов hhl , $2h + l = 4n + 2$. Структурная амплитуда таких отражений вдали от края поглощения равна нулю, но вблизи края поглощения калия она имеет вид (6), где f_{jk}^1 и f_{jk}^2 – тензорные факторы атомов калия с координатами $(001/2)$ и $(1/2 0 1/4)$. В кристалле KDP атомы калия занимают частные положения с симметрией $\bar{4}$. Как и в рассмотренном ранее оксиде цинка, диполь-дипольный вклад не может привести к снятию погасаний. В [29] показано, что в кристаллах данного семейства они могут появиться вследствие диполь-квадрупольного и высших вкладов, а также искажений локальной симметрии окружения резонансного атома, обусловленных тепловыми колебаниями и скачками атомов водорода.

Дигидрофосфат калия является пьезоэлектриком, отличные от нуля тензорные компоненты совпадают с перечисленными для оксида цинка.

В действительности при возбуждении акустических колебаний в пьезоэлектрическом кристалле возникает электрическое поле, что ведет не только к изменению параметров элементарной ячейки, но и к изменению координат атомов в элементарной ячейке. В [30] с помощью дифракции (нерезонансной) рентгеновского синхротронного излучения были определены координаты атомов в кристалле дигидрофосфата калия при возбуждении структурных изменений после приложения электрического поля с амплитудой 2×10^6 В/м с частотой 113 Гц вдоль оси c . Измерения проводились как при комнатной температуре, так и при температуре 167 К. Приложенное поле приводило к возникновению деформации в плоскости xy , т.е. к понижению симметрии элементарной ячейки (эффект, рассмотренный ранее), а также к изменению координат фосфора, кислорода и водорода (табл. 1 в [30]). Эти данные были использованы для расчета влияния однородной деформации на свойства “запрещенного” отражения 002. Это чисто резонансное отражение было недавно исследовано в эксперименте в зависимости от температуры. На рис. 3 приведены результаты расчета энергетической зависимости отражения 002 в KDP в недеформированном кристалле, а также при возбуждении деформации электрическим полем с учетом структурной релаксации, измеренной в [30]. Расчет проводился для температуры 167 К, поскольку эффект усиливается при понижении температуры. На рис. 4 приведены расчеты азимутальной зависимости интенсивности отражения 002 (сумма $\sigma\sigma$ и $\sigma\lambda$ компонент) для энергии, равной краю поглощения (3.608 КэВ, максимум интенсивности отражения на рис. 3), и при энергии 7 эВ выше края поглощения калия в недеформированном кристалле, а также с учетом структурной релаксации. Из сравнения кривых видно, что вид азимутальной зависимости меняется. Особенно это изменение выражено при энергии 7 эВ, где налицо существенное усиление интегральной интенсивности, что является результатом снятия запрета на диполь-дипольный вклад в резонансный атомный фактор.

Нарушение симметрии локального окружения резонансных атомов может так исказить симметрию, что “запрещенное” отражение станет разрешенным, т.е. появится ненулевая скалярная часть атомного фактора (6). Этот эффект по величине может быть сильнее, чем рассмотренный выше диполь-дипольный. В этом случае азимутальная зависимость, которая является характерной особенностью именно “запрещенных” отражений, не столь ярко выражена, как в том случае, когда отражение остается “запрещенным”. Поэтому были рассмотрены такие примеры, когда отражение после наложения возмущения остается “запрещенным”, но возникают вклады в атомный фактор более низкой мультипольности.

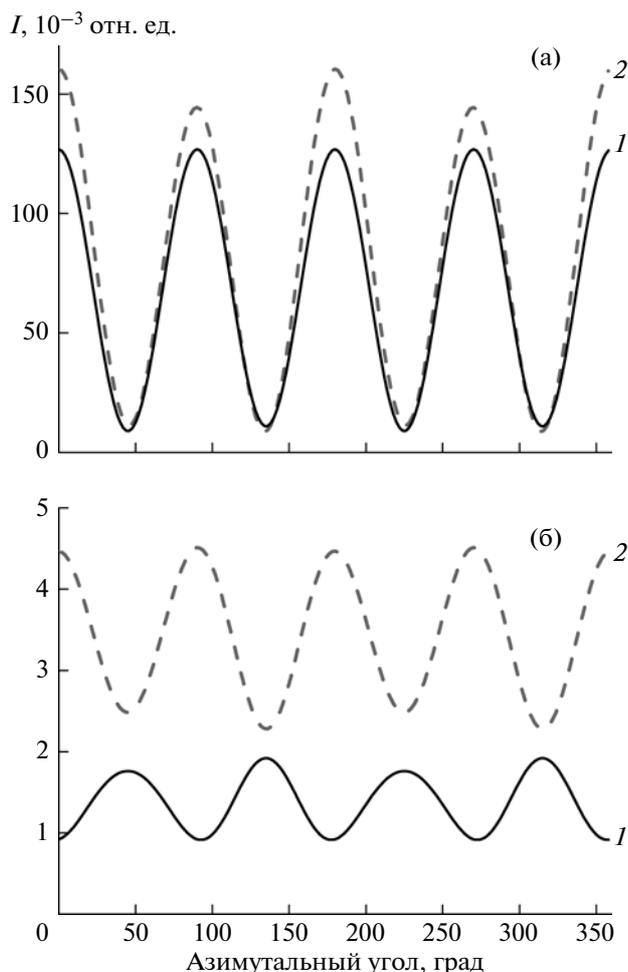


Рис. 4. Азимутальная зависимость интегральной интенсивности отражения 002 в дигидрофосфате калия при энергии, равной краю поглощения (3.608 КэВ) (а): 1 – в недеформированном кристалле; 2 – при создании деформации в плоскости xz с учетом структурных изменений; и при энергии на 7 эВ выше края поглощения (б): 1 – в недеформированном кристалле; 2 – при создании деформации в плоскости xz с учетом структурных изменений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрировано влияние статической деформации на интенсивность, энергетическую и азимутальную зависимость “запрещенных” отражений, существующих при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения в кристаллах. Особенно сильно эффект проявляется в тех кристаллах, симметрия которых запрещает существование диполь-дипольного вклада в резонансный атомный фактор. Подобные эффекты должны возникать и при наложении акустической волны, так как она приводит к понижению симметрии системы за счет деформации элементарной ячейки, а также к структурной релаксации. Как следствие, могут возникать диполь-дипольные вклады в структурный фактор, запре-

щенные в отсутствие возмущения. При этом может возникать усиление интенсивности “запрещенного” отражения, а также изменение формы его энергетической и азимутальной зависимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-02-01293, 09-02-12239 и 10-02-00768). Вычисления выполнены на суперкомпьютерном комплексе СКИФ МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hodeau J.L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1834.
2. Tonnerre J.-M. X-ray magnetic scattering. Proc. of the International School “Magnetism and Synchrotron Radiation”. 1996. P. 245.
3. Lovesey S.W., Balcar E. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 10983.
4. Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н. Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. S59.
5. Dmitrienko V.E., Ishida K., Kirfel A. et al. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 481.
6. Kokubun J., Kanazawa M., Ishida K., Dmitrienko V.E. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 073203.
7. Kirfel A., Grybos J., Dmitrienko V.E. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 165202.
8. Collins S.P., Laundry D., Dmitrienko V.E. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064110.
9. Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Oreshko A.P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 355404.
10. Blume M. Magnetic Effects in Anomalous Dispersion in Resonant Anomalous X-ray Scattering / Eds. Materlik G. et al. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 495.
11. Hannon J.P., Trammell G.T., Blume M., Doon Gibbs. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1245.
12. Carra P., Thole T. // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. P. 1509.
13. International tables for crystallography. V. A. / Ed. Hahn T. Dordrecht: Kluwer, 1996.
14. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. // УФН. 1989. Т. 158. Вып. 4. С. 679.
15. Finkelstein K.D., Shen Q., Shastri S. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1612.
16. Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N. // Acta Cryst. A. 2001. V. 57. P. 642.
17. Matteo S.Di., Joly Y., Bombardi A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 25. P. 257401-1.
18. Kokubun J., Watanabe A., Uehara M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 115112.
19. Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. С. 885.
20. Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N. // Acta Cryst. A. 2000. V. 56. P. 340.
21. Kirfel A., Grybos J., Dmitrienko V.E. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 165202-1.

22. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Ishida K. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 122.
23. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
24. *Albertsson J., Abrahams S.C., Kvik A.* // Acta Cryst. B. 1989. V. 45. P. 34.
25. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120; <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation>
26. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
27. *Nelmes R. J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. P. L881.
28. *Tibballs J.E., Nelmes R.J., McIntyre G.J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 37.
29. *Мухамеджанов Э. Х., Ковальчук М. В., Борисов М. М. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 187.
30. *Van Reeuwijk S.J., Puig-Molina A., Graafsma H.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 134105.