

09,11

Комбинационное рассеяние света в области фазового перехода в кристаллах нитрита натрия

© В.С. Горелик¹, А.Ю. Пятышев², А.С. Крылов³

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2015 г.)

Зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния света в сегнетоэлектрическом кристалле нитрите натрия в широком спектральном интервале и при различных температурах, включая область сегнетоэлектрического фазового перехода. При комнатной температуре в спектре комбинационного рассеяния обнаружено проявление поперечной полярной мягкой моды типа $A_1(z)$, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход. Установлено, что такая мода становится передемпфированной даже вдали от температуры сегнетоэлектрической перехода. При нагревании такая мода проявляется в виде центрального пика. Обнаружено, что наибольшую интенсивность в спектре комбинационного рассеяния нитрита натрия имеет псевдоскалярная мода типа A_2 . Частота, соответствующая положению максимума интенсивности в спектре комбинационного рассеяния для этой моды изменяется от 130 см^{-1} при температуре 123 К до 106 см^{-1} при $T = 513 \text{ К}$. Установлено удовлетворительное согласие соотношения Лиддана–Сакса–Теллера с экспериментальными данными для мягкой моды $A_1(z)$. Построены поляритонные кривые для полярной моды $A_1(z)$ и дисперсионные кривые для аксионов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-02-00491, 13-02-00449, 13-02-90420, 14-02-00190).

Сегнетоэлектрические кристаллы (BaTiO_3 , KN_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и др.) находят широкое применение в электрических и электрооптических приборах (конденсаторы, модуляторы, ячейки памяти [1,2]).

Среди большого числа веществ этого класса нитрит натрия (NaNO_2) является одним из простейших по структуре сегнетоэлектрических кристаллов. При температуре 160°C в кристаллах NaNO_2 происходит сегнетоэлектрический фазовый переход из нецентросимметричной структуры в центросимметричную [3]. При комнатной температуре нитрит натрия, находящийся в сегнетоэлектрической фазе, характеризуется пространственной группой симметрии C_{2v}^{20} ($Im2m$). Было установлено, что выше точки Кюри структура кристалла нитрита натрия соответствует пространственной группе симметрии D_{2h}^{25} ($Immm$). При температуре 26°C параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 0.539 \text{ nm}$, $b = 0.558 \text{ nm}$ и $c = 0.357 \text{ nm}$ [4–6]. При температуре 205°C : $a = 0.533 \text{ nm}$, $b = 0.568 \text{ nm}$ и $c = 0.369 \text{ nm}$ [4–6]. В [7,8] сообщается о результатах экспериментальных исследований генерации второй оптической гармоники, локализованной в тонком приповерхностном слое глобулярных фотонных кристаллов, в поры которых был введен нитрит натрия. В [9] анализируется излучение мегагерцового диапазона, возникающее при фазовых переходах в нитрите натрия.

Теория [5,6,10] предсказывает, что возрастание статической диэлектрической проницаемости вблизи точки

сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено присутствием в колебательном спектре так называемой мягкой моды — поперечного полярного (ТО) колебания, классифицируемого полносимметричным неприводимым представлением (A_1) в пироэлектрической фазе.

Исследования инфракрасных спектров кристалла NaNO_2 были проведены в ряде работ [11–16]. В этих исследованиях были зарегистрированы спектры отражения в области частот $40\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, в диапазоне температур от 293 до 503 К. В [11–13] был проведен анализ спектров отражения и установлено присутствие в колебательном спектре нитрита натрия A_1 (ТО)-колебания, ответственного за диэлектрическую аномалию в точке фазового перехода при 433 К.

Аналізу спектров комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах нитрита натрия посвящен ряд исследований [17–23]. В этих работах было изучено влияние температуры (в диапазоне $300\text{--}500 \text{ К}$) на спектр КР [17,18]. В [19] изучены спектры комбинационного рассеяния монокристалла при температурах 77 и 294 К и проведено отнесение полученных спектральных полос к типу колебаний. До настоящего времени в спектрах КР нитрита натрия не было выявлено полярной мягкой моды $A_1(\text{ТО})$ -типа, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход.

В данной работе ставилась задача анализа полного спектра КР кристалла нитрита натрия при различных температурах и выявление в спектрах мягкой моды

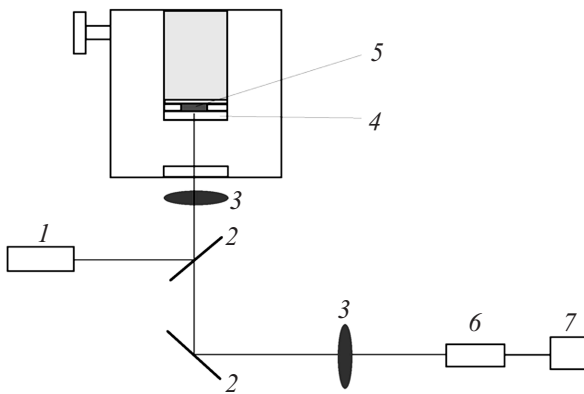


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — зеркало, 3 — объектив, 4 — стеклянная подложка, 5 — исследуемое вещество, 6 — тройной монохроматор T64000, 7 — компьютер.

$A_1(\text{TO})$ -типа, предсказываемой теорией для сегнетоэлектрических кристаллов. Кроме того, в работе ставилась задача исследования температурной зависимости псевдоскалярной моды типа A_2 , соответствующей либрационным осцилляциям группы NO_2 относительно полярной оси кристалла.

Принципиальная схема экспериментальной установки для возбуждения и регистрации спектров КР представлена на рис. 1. В качестве источника возбуждающего излучения используется аргоновый лазер (1) (Spectra Physics Stabilite 2017) с длиной волны излучения 514.5 nm и мощностью 15 mW. После прохождения поворотного зеркала (2) лазерное излучение при помощи микрообъектива (3) фокусировалось на образце (5). Использовался 50-кратный микрообъектив ($f = 0.8$ mm) с численной апертурой 0.75. Исследуемый образец нитрита натрия в виде порошка был зажат между прозрачным стеклом (4) и сосудом с жидким азотом.

Рассеянное излучение регистрировалось с использованием зеркала (2) и объектива (3). Спектры КР были зарегистрированы с использованием тройного монохроматора Horiba Jobin Yvon T64000 (6). В качестве приемника излучения применялась CCD-матрица, сигнал с которой передавался в компьютер (7). Спектральное разрешение составляло 1 cm^{-1} , использовались дифракционные решетки 1800 штрихов/mm, при этом ширина входной щели составляла 0.1 mm.

На рис. 2 представлен полный спектр (в области решеточных и внутримолекулярных мод) КР поликристаллов нитрита натрия, зарегистрированный при комнатной температуре в диапазоне частот от 0 до 1500 cm^{-1} . Как видно, этот спектр состоит из участка, соответствующего решеточным колебаниям и области, соответствующей внутримолекулярным колебаниям.

Рис. 3 а, б иллюстрирует вид спектра КР в области решеточных колебаний нитрита натрия при комнатной температуре и температуре 123 K в диапазоне

частот $0\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 3, а представлен участок спектра, соответствующий решеточным колебаниям при комнатной температуре. Стрелками показано положение

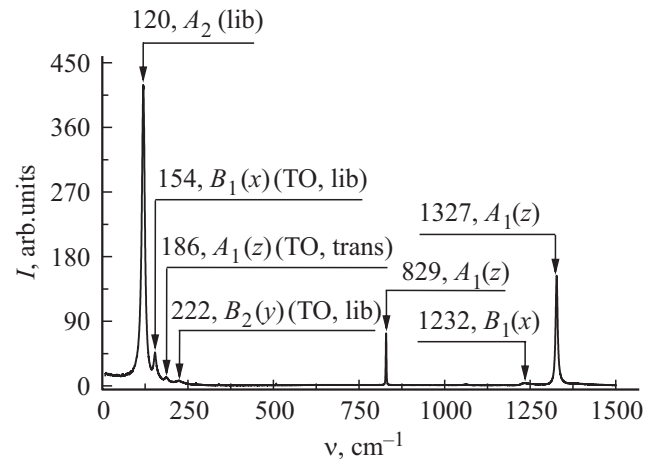


Рис. 2. Полный спектр КР нитрита натрия, зарегистрированный при комнатной температуре, в диапазоне частот от 0 до 1500 cm^{-1} .

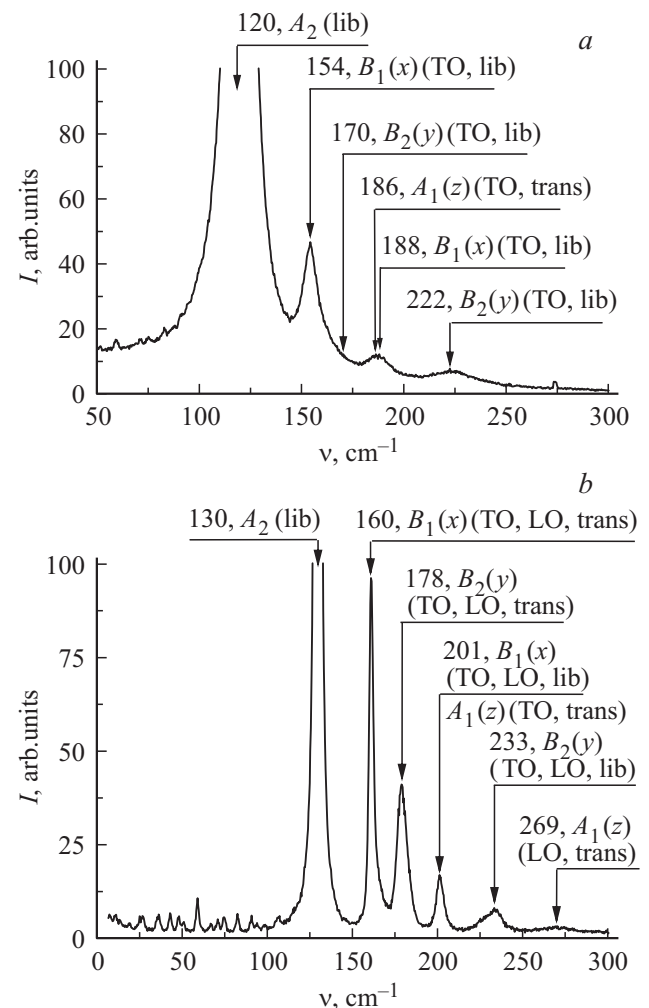


Рис. 3. Низкочастотный участок спектра КР нитрита натрия при комнатной температуре (а) и при $T = 123 \text{ K}$ (б).

соответствующих максимумов интенсивности; приведены также значения частот колебаний, соответствующие типы симметрии и отнесение по характеру колебания — трансляционного (trans) или либрационного (lib). Как видно из рис. 3, а, при комнатной температуре обнаруживается слабая полоса с частотой 186 см^{-1} , близкая по частоте (194 см^{-1}) к данным ИК-спектроскопии [11,12], соответствующим $A_1(\text{TO})$ -типу — мягкой моде, ответственной за сегнетоэлектрический переход. При понижении температуры (рис. 3, б) комбинационные спутники в области решеточных мод становятся более узкими, чем

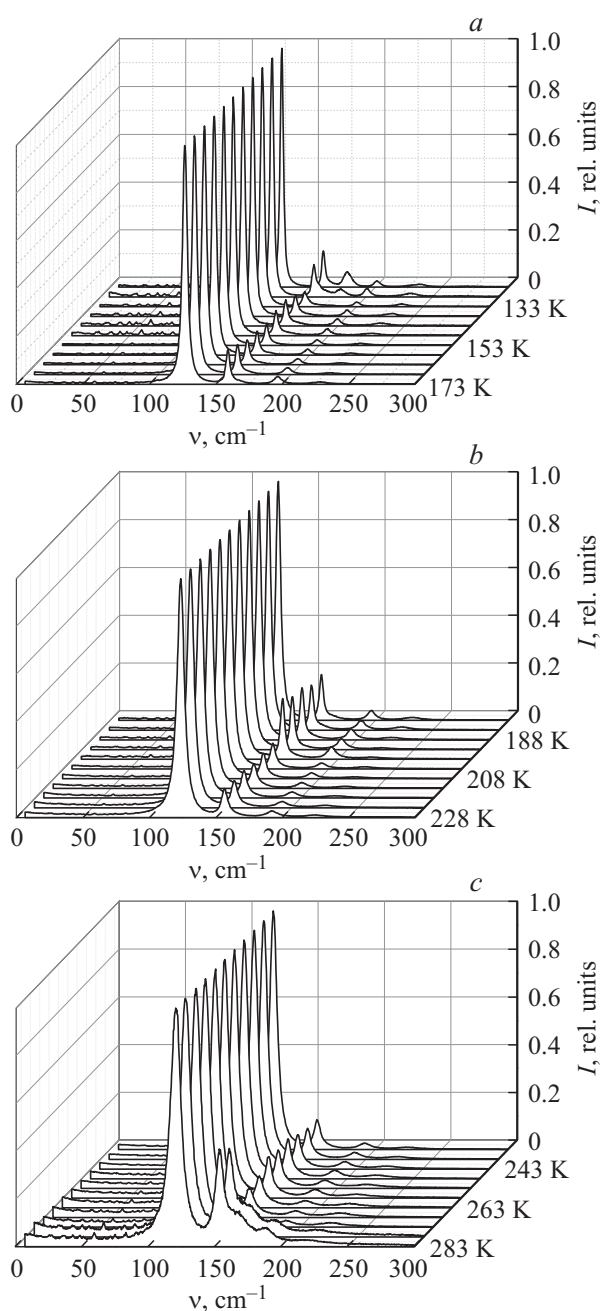


Рис. 4. Эволюция низкочастотных спектров КР при различных температурах: 123 — 173 К (а), 178 — 228 К (б) и 223 — 283 К (с).

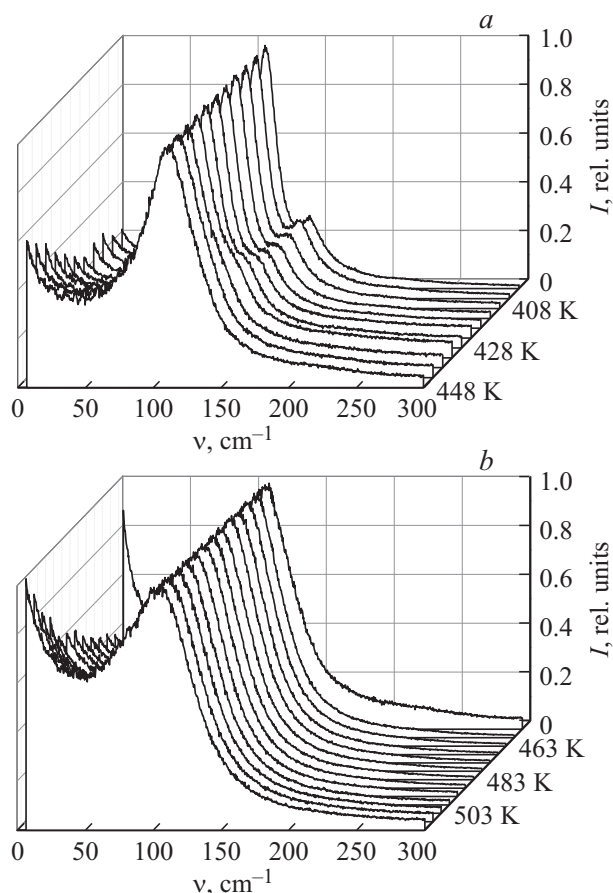


Рис. 5. Температурная зависимость низкочастотных спектров КР вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода: а — 398–448 К, б — 453–513 К.

при комнатной температуре (рис. 3, а). При этом в спектре КР присутствует пик с частотой 130 см^{-1} (псевдоскалярная мода A_2 -типа), интенсивность которого существенно превышает интенсивности других решеточных мод. Наблюдается также линия КР с максимумом на частоте 201 см^{-1} . Присутствие этого спутника согласуется с данными [11,12] по ИК-спектрам нитрита натрия, в которых была выявлена мягкая мода $A_1(\text{TO})$ -типа с частотой 194 см^{-1} при комнатной температуре.

Рис. 4, а–с иллюстрирует изменения низкочастотных спектров КР нитрита натрия в диапазоне температур 123–283 К.

Как видно из рисунка, наиболее интенсивной в низкочастотных спектрах КР является линия, частота которой изменяется в диапазоне $120\text{--}130\text{ см}^{-1}$ при понижении температуры от 283 до 123 К. Кроме того, в низкочастотных спектрах в области $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$ присутствуют слабые полосы, интенсивности которых перераспределяются при понижении температуры.

Рис. 5, а, б иллюстрирует изменения в низкочастотном спектре КР при повышении температуры, в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_C = 436\text{ К}$).

Таблица 1. Литературные данные по спектрам ИК отражения и КР света в нитрите натрия

	ИК, cm^{-1}				КР, cm^{-1}						Характер
	[11]		[12]		[17]		[18]		[22,23]		
	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	
$A_1(z)$	194	269	187	—	—	—	—	—	—	—	Трансляционные
$B_1(x)$	157	163	151	—	153	—	154	165	158	—	
$B_2(y)$	149	193	146	—	—	—	150	201	—	—	
A_2	—		—		119		120		117		Либрационные
$B_1(x)$	188	250	181	—	177	—	184.5	236	191	—	
$B_2(y)$	223	261	232	—	220	—	228	254	223	—	
$A_1(z)$	826	829	825	—	825	—	828	829	830	—	Внутренние
$A_1(z)$	1323	1336	1321	—	1327	—	1326	1328	1323	—	
$B_1(x)$	1235	1368	1227	—	1280	—	1225	1356	1230	—	

При приближении к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода ($T = 433 \text{ K}$) возникает низкочастотное крыло, интенсивность которого монотонно возрастает (рис. 5, а; диапазон температур: 398–448 K). Наблюдается резкое возрастание интенсивности низкочастотного крыла при 453 K (рис. 5, b, кривая при $T = 453 \text{ K}$). При повышении температуры ($T > 460 \text{ K}$) наблюдается спадание интенсивности низкочастотного крыла и ее рост при дальнейшем увеличении температуры (рис. 5, b; кривые при $T = 458\text{--}513 \text{ K}$).

Из рис. 5, а, b видно, что при повышении температуры от 293 до 513 K низкочастотная мода A_2 -типа уширяется в спектре КР и сдвигается в сторону низких частот от 120 до 105 cm^{-1} . В области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T = 433 \text{ K}$) существенных изменений в спектре КР с этой модой не происходит. Все остальные моды при нагревании кристалла проявляются в виде диффузных, взаимно перекрывающихся, слабых полос. На рис. 6 представлены изочастотные темпера-

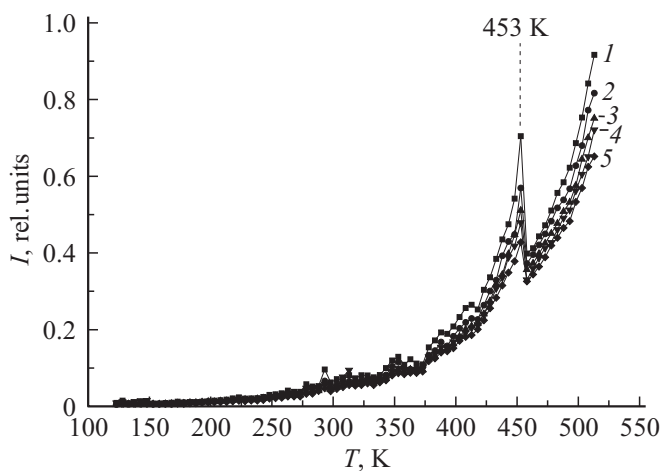


Рис. 6. Изочастотная зависимость интенсивности от температуры для линий: 1 — 10 cm^{-1} , 2 — 15 cm^{-1} , 3 — 20 cm^{-1} , 4 — 25 cm^{-1} , 5 — 30 cm^{-1} .

турные зависимости интенсивности КР для частот 10, 15, 20, 25 и 30 cm^{-1} . Для получения таких зависимостей использовались цифровые данные спектров КР, полученные для различных температур при фиксированных значениях частот.

Из этого рисунка, а также из рис. 5, b (кривая при $T = 453 \text{ K}$) видно, что для всех фиксированных частот ($10, 15, 20, 25, 30 \text{ cm}^{-1}$) наблюдается пик интенсивности при $T = 453 \text{ K}$. Известно [24], что в нитрите натрия существует синусоидальная (несоизмерная) фаза, расположенная в узком диапазоне температур ($436.8\text{--}438 \text{ K}$) между сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами. Кроме того, в результате измерений температурной зависимости удельной теплоемкости [25] была обнаружена аномалия, соответствующая фазовому переходу типа „антисегнетоэлектрик–параэлектрик“ при $T = 453 \text{ K}$. Таким образом, наблюдаемая аномалия в изочастотных температурных зависимостях спектров КР подтверждает присутствие в нитрите натрия фазового перехода типа „антисегнетоэлектрик–параэлектрик“ при температуре 453 K.

В соответствии с теоретико-групповым анализом колебательного спектра кристалла нитрита натрия, в спектре оптических колебаний сегнетоэлектрической фазы присутствуют следующие типы колебаний [26]:

$$T_{\text{opt}} = [A_1(z) + B_1(x) + B_2(y)] + [A_2 + B_1(x) + B_2(y)] + [A_1(z) + A_1(z) + B_1(x)]. \quad (1)$$

Первая квадратная скобка соответствует трансляционным (trans) решеточным модам (поступательные осцилляции группы NO_2 относительно ионов натрия); вторая квадратная скобка — либрациям (lib) группы NO_2 относительно трех осей; третья скобка соответствует внутримолекулярным (внутренним) колебаниям группы NO_2 . Полярные моды $A_1(z)$, $B_1(x)$ и $B_2(y)$ должны проявляться в спектрах КР в виде поперечных (TO) и продольных (LO) компонент. В табл. 1 приведены

Таблица 2. Частоты колебаний и их отнесение по типам симметрии в спектре КР нитрита натрия, зарегистрированного при комнатной температуре

Частота, cm^{-1}	Тип симметрии колебания	Тип фонона	Тип колебания	Характер
186	$A_1(z)$	TO	Трансляционное	Решеточные
154	$B_1(x)$	TO		
170	$B_2(y)$	TO		
120	A_2		Либрационное	
188	$B_1(x)$	TO		
222	$B_2(y)$	TO		
829	$A_1(z)$	LO	Симметричное деформационное колебание	Внутренние
1327	$A_1(z)$	TO	Симметричное валентное колебание	
1232	$B_1(x)$	TO	Несимметричное валентное колебание	

Таблица 3. Частоты колебаний и их отнесение по типам симметрии в спектре КР нитрита натрия, зарегистрированного при температуре $T = 123 \text{ K}$

Частота, cm^{-1}	Тип симметрии колебания	Тип фонона	Тип колебания
130	A_2		Либрационное
160	$B_1(x)$	TO, LO	Трансляционное
178	$B_2(y)$	TO, LO	
201	$B_1(x)$	TO, LO	Либрационное
233	$B_2(y)$	TO, LO	
269	$A_1(z)$	LO	Трансляционное

Таблица 4. Параметры поляритонов для моды A_1 при комнатной температуре

Мода	$\nu, A_1(\text{TO}), \text{cm}^{-1}$	$\nu, A_1(\text{LO}), \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\infty z}$ [11]	ϵ_{0z} [12]
$A_1(z)$	186	269	1.9	3.51

литературные данные по типам симметрии и типам колебаний, полученным ранее на основе анализа спектров инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния света в кристаллах нитрита натрия.

В табл. 2 приведены значения частот максимумов в спектрах КР, наблюдаемых в нашей работе в поликристаллах NaNO_2 при комнатной температуре. В отличие от литературных данных (табл. 1), в спектрах КР при комнатной температуре нами обнаружена (рис. 2 и 3) решеточная мода типа $A_1(z)$, с частотой 186 cm^{-1} , соответствующая трансляционному полярному поперечному колебанию $A_1(\text{TO})$ -типа, ответственному за сегнетоэлектрический фазовый переход.

В табл. 3 приведены измеренные значения частот максимумов в низкочастотном спектре КР нитрита натрия при $T = 123 \text{ K}$.

Как видно из сравнения рис. 2 и 3, а также таблиц 2 и 3, при понижении температуры от комнатной до 123 K наблюдаются сдвиги частот линий КР в область более высоких значений. На рис. 3, б присутствуют спутники с частотами 201 и 269 cm^{-1} , которые соответствуют (согласно результатам ИК-спектроскопии [11,12]) $A_1(\text{TO})$ - и $A_1(\text{LO})$ -типам колебаний. Отметим, что в данном случае мягкая мода, соответствующая $A_1(z)(\text{TO})$ -моду, оказывается передемпфированной далеко от точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Это обусловлено процессами переориентации группы NO_2 вокруг оси x , приводящему к сбиванию фазы моды типа $A_1(z)(\text{TO})$. В результате при повышении температуры эта мода превращается в релаксатор и приобретает вид широкополосного низкочастотного крыла, характерного для релаксационных процессов. В табл. 4 приведены полученные значения характеристик мягкой моды нитрита натрия вдали от точки сегнетоэлектрического перехода и соответствующие значения высокочастотной и статической диэлектрических проницаемостей.

В соответствии с известным соотношением Лиддана–Сакса–Теллера [27] для мягкой моды $A_1(z)$, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход, должно иметь место (без учета вклада внутренних колебаний)

$$\frac{\epsilon_{0z}}{\epsilon_{\infty z}} = \frac{\omega_{(\text{LO}, A_1(z))}^2}{\omega_{(\text{TO}, A_1(z))}^2}. \quad (2)$$

Подставляя в (2) значения из табл. 4, приходим к выводу о том, что соотношение Лиддана–Сакса–Теллера удовлетворительно согласуется с выполненными экспериментами по спектрам КР и литературными данными по ИК-спектроскопии.

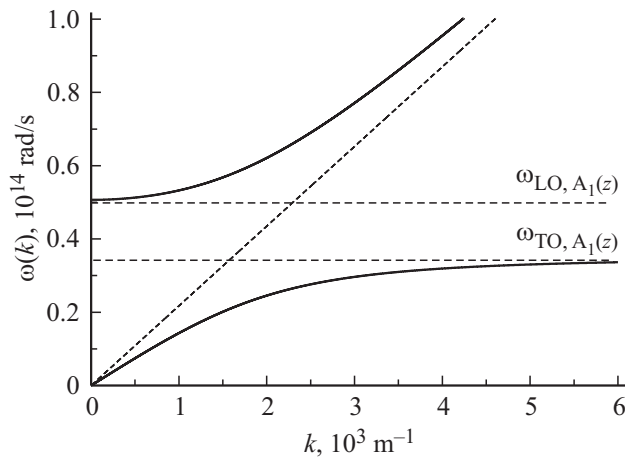


Рис. 7. Поляритонные кривые для моды $A_1(z)$ при комнатной температуре.

На основе полученных характеристик мягкой моды можно построить закон дисперсии для соответствующих поляритонных кривых, задаваемых известным соотношением

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon_z(\omega)}. \quad (3)$$

Здесь c_0 — скорость света в вакууме, а $\varepsilon_z(\omega)$ — соответствующая диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon_z(\omega) = \varepsilon_{\infty z} \frac{\omega_{LO,A_1(z)}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,A_1(z)}^2 - \omega^2}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3) получаем уравнение для дисперсионных кривых поляритонов

$$\omega^4 - \omega^2 \frac{\omega_{LO,A_1(z)}^2 \varepsilon_{\infty z} + c_0^2 k^2}{\varepsilon_{\infty z}} + \frac{\omega_{TO,A_1(z)}^2 c_0^2 k^2}{\varepsilon_{\infty z}} = 0. \quad (5)$$

В результате получаем решение для двух поляритонных ветвей

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{\omega_{LO,A_1(z)}^2 + c^2 k^2}{2} \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_{TO,A_1(z)}^2 c^2 k^2}{(\omega_{LO,A_1(z)}^2 + c^2 k^2)^2}} \right). \quad (6)$$

Здесь $c^2 = \frac{c_0^2}{\varepsilon_{\infty z}}$, $\omega_{LO,A_1(z)} = 2\pi c_0 \nu(\text{LO}, A_1(z))$, $\omega_{TO,A_1(z)} = 2\pi c_0 \nu(\text{TO}, A_1(z))$. Параметры $\nu(\text{LO}, A_1(z))$, $\nu(\text{TO}, A_1(z))$ и $\varepsilon_{\infty z}$ приведены в табл. 4. На рис. 7 представлены результаты расчета вида поляритонных кривых для полярной моды $A_1(z)$ в нитрите натрия. На этом рисунке приведены также значения $\omega_{TO,A_1(z)}$, $\omega_{LO,A_1(z)}$ и дисперсионная зависимость $\omega = \frac{c_0 k}{\sqrt{\varepsilon_{\infty z}}}$ (пунктиром).

В соответствии с таблицей характеров неприводимых представлений группы C_{2v} [28] либрационные решеточные колебания классифицируются псевдоскалярным типом симметрии A_2 . Согласно теоретическим представлениям, развитым в работах [29–36], наряду с электромагнитными волнами в вакууме существуют псевдоскалярные волны, соответствующие элементарным частицам, называемым аксионами. Резонансное взаимодействие аксионов с псевдоскалярными фонанами в диэлектрической среде приводит к формированию гибридных квазичастиц — аксионов [37], аналогичных поляритонам. В [37] был получен закон дисперсии для аксионов в виде

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{(\omega_{f\text{ps}}^2 + \omega_a^2 + c_0^2 k^2)}{2} \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4(\omega_{0\text{ps}}^2 \omega_a^2 + \omega_{0\text{ps}}^2 c_0^2 k^2)}{(\omega_{f\text{ps}}^2 + \omega_a^2 + c_0^2 k^2)^2}} \right). \quad (7)$$

Здесь $\omega_{f\text{ps}} = 2\pi c_0 \nu_{f\text{ps}}$, $\omega_a = 2\pi c_0 \nu_a$ и $\omega_{0\text{ps}} = 2\pi c_0 \nu_{0\text{ps}}$. Используем следующие значения параметров: $\nu_{f\text{ps}} = 125 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{0\text{ps}} = 120 \text{ cm}^{-1}$, (табл. 2), $\nu_a = 1 \text{ cm}^{-1}$ [38,39].

На рис. 8 представлены полученные в соответствии с (7) дисперсионные кривые в нитрите натрия. На этом рисунке пунктирные линии соответствуют закону дисперсии фотонов в вакууме и задают значения параметров: $\omega_{f\text{ps}}$, $\omega_{0\text{ps}}$.

Из рис. 8 видно, что в области кроссовера аксионной ветви с дисперсионной ветвью псевдоскалярной моды нитрита натрия реализуется их „антипересечение“, характерное для гибридизации взаимодействующих мод.

Таким образом, нами установлено присутствие в спектре КР нитрита натрия поперечной полярной моды $A_1(z)$ -типа (мягкой моды), ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход этого кристалла. Как

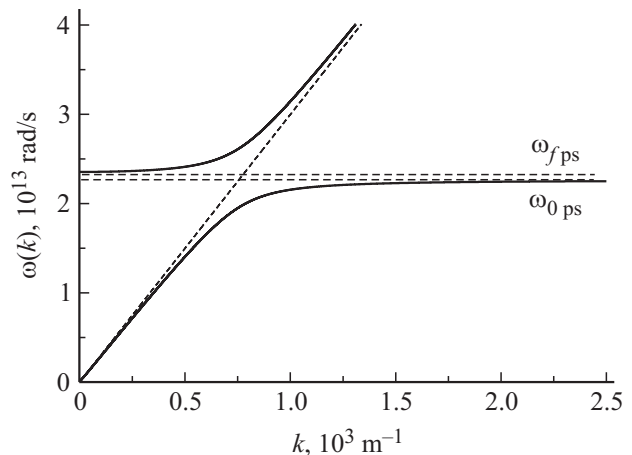


Рис. 8. Дисперсионные кривые аксионных ветвей в нитрите натрия.

выяснилось, в спектре КР такая мода отчетливо проявляется лишь вдали от точки сегнетоэлектрического перехода, при низких температурах образца. При повышении температуры эта мода становится передемпфированной и может проявляться лишь в виде центрального пика. При приближении к точке сегнетоэлектрического фазового перехода обнаруживается центральный пик в виде широкого релаксационного крыла вблизи возбуждающей линии. Интенсивность этого пика имеет резкий максимум при температуре $T = 453$ К. В результате анализа изочастотных температурных зависимостей нами подтверждается присутствие в нитрите натрия фазового перехода антисегнетоэлектрик-параэлектрик при температуре 453 К.

Проведено отнесение всех комбинационных спутников, предсказанных теоретико-групповым анализом. Построены поляритонные кривые для мягкой моды $A_1(z)$ при комнатной температуре. Обнаружено что интенсивность низкочастотной псевдоскалярной моды A_2 на порядок превышает интенсивность других решеточных колебаний. Обсуждается возможность гибридизации псевдоскалярных фононов с аксионами. Установленные закономерности для полярных и псевдоскалярной мод в нитрите натрия могут быть использованы для наблюдения параметрических процессов с генерацией излучения в терагерцовой области спектра.

Список литературы

- [1] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, J.M. Wills. *Phys. Rev. B* **59**, 1776 (1999).
- [2] J. Köhler, D. Schmid. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 115 (1996).
- [3] B. Strijk, C.H. Mac Gillavry. *Rec. Trav. Chim.* **62**, 705 (1943).
- [4] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures. V. 2: Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3* . Interscience Publ., N. Y. (1964). 588 p.
- [5] F. Jona, G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press, Oxford–London–New York–Paris. (1962). 402 p.
- [6] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [7] Ю.П. Войнов, В.С. Горелик, К.И. Зайцев, Л.И. Злобина, П.П. Свербиль, С.О. Юрченко. *ФТТ* **57**, 443 (2015).
- [8] K.I. Zaytsev, S.O. Yurchenko. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 051 902 (2014).
- [9] П.Ф. Зильберман, П.А. Савинцев. *Письма в ЖТФ* **14**, 145 (1988).
- [10] В.Л. Гинзбург. *УФН* **38**, 490 (1949).
- [11] J.D. Axe. *Phys. Rev.* **167**, 573 (1968).
- [12] M.K. Barnoski, J.M. Ballantyne. *Phys. Rev.* **174**, 946 (1968).
- [13] K. Suzuki, S. Sawada, F. Sugawara, T. Nakamura. *J. Phys. Soc. Jpn* **26**, 1199 (1969).
- [14] H. Vogt, H. Happ. *Phys. Status Solidi B* **16**, 711 (1966).
- [15] F. Brehat, B. Wyncke. *J. Phys. C* **18**, 1705 (1985).
- [16] B. Wyncke, F. Brehat, M.El. Sherif, G.V. Kozlov. *Phys. Status Solidi B* **125**, 493 (1984).
- [17] E.V. Chisler, M.S. Shur. *Phys. Status Solidi B* **17**, 163 (1966).
- [18] C.M. Hartwig, E. Wiener-Avnear, S.P.S. Porto. *Phys. Rev. B* **5**, 79 (1972).
- [19] C. K. Asawa, M. K. Barnoski. *Phys. Rev. B* **2**, 205 (1972).
- [20] C.W. von der Lieth, H.H. Eysel. *J. Raman Spectrosc.* **13**, 120 (1982).
- [21] H.H. Eysel, C.W. von der Lieth, G. Bertsch, M.H. Brooker. *Mol. Phys.* **44**, 395. (1981).
- [22] M. Tsuboi, M. Terada, T. Kajiura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2545 (1968).
- [23] M. Tsuboi, M. Terada, T. Kajiura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 1871 (1969).
- [24] Y. Yamada, I. Shibuya, S. Hoshino. *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1594 (1963).
- [25] S. Hoshino. *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 140 (1964).
- [26] Г.Я. Любарский. *Теория групп и ее применение в физике*. ГИ ФМЛ, М. (1958). 354 с.
- [27] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика*. Наука, М. (1989). 768 с.
- [29] Л.Б. Окунь. *ЖЭТФ* **3**, 892 (1982).
- [30] K. van Bibber, N.R. Dagdeviren, S.E. Koonin, A.K. Kerman, H.N. Nelson. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 759 (1987).
- [31] L.D. Duffy, P. Sikivie, D.B. Tanner, S.J. Asztalos, C. Haggmann, D. Kinion, L.J. Rosenberg, K. van Bibber, D.B. Yu, R.F. Bradley. *Phys. Rev. D* **74**, 012 006 (2006).
- [32] P. Sikivie, D.B. Tanner, K. van Bibber. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 172 002 (2007).
- [33] A. Afanasev, O.K. Baker, K.B. Beard, G. Biallas, J. Boyce, M. Minarni, R. Ramdon, M. Shinn, P. Slocum. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 120 401 (2008).
- [34] S. Hoffmann. *Phys. Lett. B* **193**, 117 (1987).
- [35] R. Cameron, G. Cantatore, A.C. Melissinos, G. Ruoso, Y. Semertzidis, H.J. Halama, D.M. Lazarus, A.G. Prodell, F. Nezzrick, C. Rizzo, E. Zavattini. *Phys. Rev. D* **47**, 3707 (1993).
- [36] G. Ruoso, R. Cameron, G. Cantatore, A. Melissinos, Y. Semertzidis, H. Halama, D. Lazarus, A. Prodell, F. Nezzrick, C. Rizzo, E. Zavattini. *Z. Phys. C* **56**, 505 (1991).
- [37] В.С. Горелик. *Кр. сообщ. по физике ФИАН* **42**, 40 (2015).
- [38] C. Beck. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 231 801 (2013).
- [39] C. Hoffmann, F. Lefloch, M. Sanquer. *Phys. Rev. B* **70**, 180 503 (2004).