

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В СУПЕРИОННОМ КРИСТАЛЛЕ γ -Li₃PO₄

Б. Н. Маврин^{a}, В. В. Асонов^a, В. В. Фомичев^b,
А. К. Иванов-Шиц^c, В. В. Куреев^c*

^a *Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

^b *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
117571, Москва, Россия*

^c *Институт кристаллографии Российской академии наук
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 2002 г.

Исследованы поляризованные спектры комбинационного рассеяния света монокристалла γ -Li₃PO₄ при температурах примерно до 700 К. Показано, что в спектрах могут быть выделены колебания тетраэдров PO₄ и катионов литиевой подрешетки. Обнаружено, что с ростом температуры возникает интерференция однофононных оптических мод симметрии B_{2g} и A_g , сопровождающаяся антирезонансом в области частот около 190 см⁻¹. Численный анализ спектра в области взаимодействия оптических мод позволил обнаружить сильную температурную зависимость константы взаимодействия, определяемой ангармонической связью оптических и акустических мод.

PACS: 78.30.-j, 63.20.-e, 63.20.Kr

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный фосфат лития γ -Li₃PO₄ — перспективный материал из класса твердых электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью [1]. Его колебательные спектры изучены недостаточно, до сих пор они исследованы лишь для многофазных керамических [2] и поликристаллических [3] образцов в ограниченной области частот. Представляет также интерес изучение влияния усиливающегося ангармонического движения ионов проводимости (Li⁺) с ростом температуры на колебательные спектры.

В данной работе исследованы спектры комбина-

ционного рассеяния света (КРС) ориентированного монокристалла метастабильного при комнатной температуре γ -Li₃PO₄ [4] в различных геометриях рассеяния. Обнаруженные линии в спектрах отнесены по типам симметрии колебаний, а также, в соответствии с теоретико-групповым анализом, к колебаниям (внутренним и внешним) изолированных тетраэдров PO₄, являющихся структурными элементами кристалла, и катионов литиевой подрешетки. Температурные измерения спектров позволили обнаружить интерференцию однофононных состояний, проявляющуюся в наблюдении антирезонанса и деформации контуров взаимодействующих линий, типичной для резонанса дискретного уровня со сплошным спектром. Численный анализ спектров показал сильную зависимость константы взаимодействия однофононных состояний от температуры.

*E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

2. ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ

Структура γ -Li₃PO₄ состоит из изолированных тетраэдров PO₄, связанных между собой литиевыми тетраэдрами [4]. Измерения распределения электронной плотности показали ковалентный характер связей P–O в тетраэдре PO₄ и лишь некоторую ковалентную составляющую связей Li–O [5]. Пространственная группа кристалла относится к centrosymmetric ромбической группе D_{2h}^{16} (в примитивной ячейке 4 формульных единицы) [4]. Исходя из того что 8 атомов Li занимают позицию C₁; 4 атома Li, 4 атома P и 8 атомов O — C_s(xz), 8 атомов O — C₁, можно найти полное колебательное представление [6]:

$$\Gamma = 14A_g + 10B_{1g} + 14B_{2g} + 10B_{3g} + 10A_u + 14B_{1u} + 10B_{2u} + 14B_{3u}. \quad (1)$$

Все g -моды активны в КРС, колебания классов B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} активны в ИК-поглощении, кроме трех акустических мод ($1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$).

Учитывая изолированность тетраэдров PO₄ и ковалентный характер связей P–O, имеет смысл для интерпретации спектра КРС выделить в полном представлении (1) отдельно колебания тетраэдров PO₄ и колебания катионов литиевой подрешетки. Колебания тетраэдра PO₄ можно разделить на внутренние и внешние. К внутренним колебаниям иона [PO₄]³⁻ (симметрия T_d) относятся 4 моды [7]: $\nu_1(A_1) - 970 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E) - 358 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F_2) - 1080 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4(F_2) - 500 \text{ см}^{-1}$. За счет динамического взаимодействия четырех тетраэдров PO₄ в ячейке и за счет снятия вырождения под действием статического кристаллического поля эти моды в кристалле γ -Li₃PO₄ должны расщепиться на следующие КРС-активные компоненты [6]: $\nu_1 \rightarrow A_g + B_{2g}$, $\nu_2 \rightarrow A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$, $\nu_3, \nu_4 \rightarrow 2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$. Внешние колебания (трансляции и вращения тетраэдра PO₄), активные в КРС, классифицируются следующим образом [6]:

$$\begin{aligned} \Gamma^{transl} &= 2A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}, \\ \Gamma^{libr} &= A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g}. \end{aligned} \quad (2)$$

Вычитая из полного представления (1) колебания тетраэдра PO₄, мы получим КРС-активные типы колебаний, в которых должны участвовать атомы лития:

$$\Gamma^{Li} = 5A_g + 4B_{1g} + 5B_{2g} + 4B_{3g}.$$

3. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы γ -Li₃PO₄ были выращены методом кристаллизации поликристаллического ортофосфата лития из раствора в расплаве Li₃PO₄ : Li₂MoO₄ : LiF (массовое соотношение 50 : 34 : 16). В качестве затравки при кристаллизации использовался платиновый стержень. После полного растворения ортофосфата лития в расплаве (при 1030 °C) раствор охлаждался до 990 °C, а затем проводилась кристаллизация путем медленного охлаждения (0.15 град/ч) до 950 °C. Выросшие кристаллы размерами 2 × 5 × 7 мм³ извлекались из расплава и охлаждались до комнатной температуры.

Спектры КРС кристалла были получены в стандартной 90-градусной геометрии с возбуждением линией с длиной волны 514.5 нм аргонового лазера и регистрацией на многоканальном спектрометре в области 50–1050 см⁻¹ с разрешением 3.5 см⁻¹. В эксперименте возбуждающее и рассеянное излучение распространялись вдоль кристаллографических осей. Для температурных измерений кристалл помещался в печь, температура которой поддерживалась с точностью ±2 К в диапазоне температур до 700 К.

4. ОБСУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Силовые постоянные связи Li–O коррелируют с ее длиной [8] и, учитывая, что средняя длина связи Li–O в кристалле γ -Li₃PO₄ около 2 Å [4], можно ожидать, что колебаниям катионов лития в тетраэдрическом окружении будут отвечать частоты в области ниже 500 см⁻¹ [8]. Следовательно, в области частот выше 500 см⁻¹ в спектрах КРС могут проявляться лишь колебания тетраэдра PO₄. Более того, с учетом ковалентного характера связи P–O можно ожидать, что линии КРС, относящиеся к колебаниям тетраэдра PO₄, будут более интенсивными, чем колебания Li–O. Мы использовали эти предположения при интерпретации спектра КРС кристалла γ -Li₃PO₄.

Сначала обсудим спектры в области частот выше 500 см⁻¹ (рис. 1). На рис. 1а показаны спектры колебаний A_g для трех компонент тензора, α_{xx} , α_{yy} и α_{zz} , которые оказались различными из-за анизотропии кристалла. Наиболее интенсивная линия частотой 950 см⁻¹ должна быть отнесена к колебанию ν_1 (как по своей интенсивности, так и по близости к положению линии в спектре свободного иона [PO₄]³⁻).

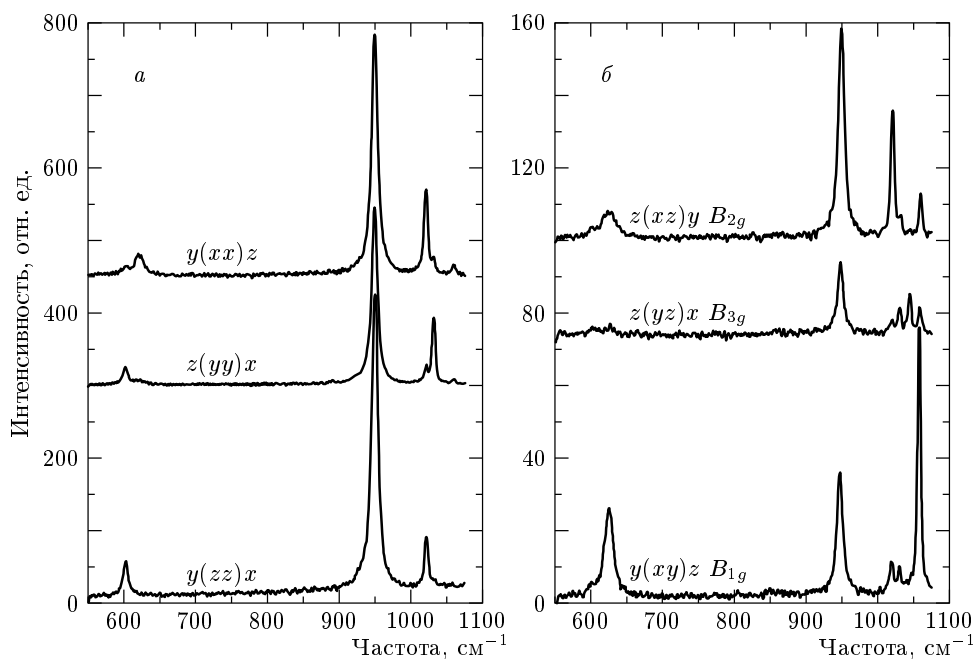


Рис. 1. Спектры КРС кристалла γ - Li_3PO_4 в области частот выше 600 см^{-1} : а — колебания симметрии A_g , б — колебания симметрий B_{1g} , B_{2g} и B_{3g}

Пара линий выше 950 см^{-1} (1022 и 1032 см^{-1}) может быть отнесена к ожидаемым двум колебаниям: ν_3 ($2A_g$), а ниже 950 см^{-1} (602 и 622 см^{-1}) — к ν_4 . Отнесение дублета $602, 622\text{ см}^{-1}$ к ν_4 не столь однозначно, поскольку частота ν_4 в свободном ионе находится вблизи 500 см^{-1} . При этом отнесении мы опирались на относительные интенсивности линий (линии ниже 600 см^{-1} слабее дублета) и на малую вероятность возможности появления других линий в этой области спектра. При интерпретации спектров колебаний B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} (рис. 1б) принималось во внимание, что эти колебания по частоте должны быть близки к соответствующим колебаниям A_g в ν_1 , ν_3 и ν_4 . Результаты сведены в таблицу.

Отнесение линий в спектре ниже 600 см^{-1} (рис. 2) оказалось более затруднительным из-за переналожения линий (и, соответственно, смешивания форм колебаний), относящихся к внутреннему колебанию ν_2 тетраэдра PO_4 , внешним колебаниям тетраэдра PO_4 и колебаниям катионов лития.

При отнесении линий к колебанию ν_2 мы учитывали, что они должны быть интенсивными по сравнению с другими линиями в спектре ниже 500 см^{-1} , а также должны быть вблизи 400 см^{-1} , т. е. вблизи положения ν_2 в спектре свободного иона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Кроме того, можно ожидать, что ширины линий ν_2 будут меньше ширины линий, относящихся к колеба-

ниям Li (из-за суперионного движения ионов Li даже при комнатной температуре). В спектре колебаний A_g (рис. 2а) мы отнесли интенсивную линию с частотой 388 см^{-1} к колебанию ν_2 . Однако остается непонятным, почему эта линия доминирует в спектре компонент α_{xx} и α_{yy} тензора, но практически отсутствует в спектре компоненты α_{zz} . Можно предположить, что это обусловлено структурой кристалла, в котором изолированные тетраэдры PO_4 образуют цепочки вдоль оси z и соседние цепочки направлены своими тетраэдрами в противоположные стороны [4]. Наиболее интенсивные линии с частотами $381, 424$ и 363 см^{-1} соответственно симметрии B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} (рис. 2б) отнесены к колебанию ν_2 , исходя из тех же соображений, что и для симметрии A_g (см. таблицу).

Частоты внешних колебаний тетраэдра PO_4 обычно наблюдаются в области ниже 250 см^{-1} (например, в KN_2PO_4 [9]). Согласно теоретико-групповому анализу (2), в спектрах КРС внешних колебаний в γ - Li_3PO_4 ожидается по три симметрии каждого типа. Внешние колебания наиболее четко проявляются в спектре колебаний A_g (геометрия $z(xx)y$ (рис. 2а)). В этом спектре видны три низкочастотные линии с частотами $140, 157$ и 219 см^{-1} (слабая линия с частотой 169 см^{-1} видна за счет проникновения интенсивной линии

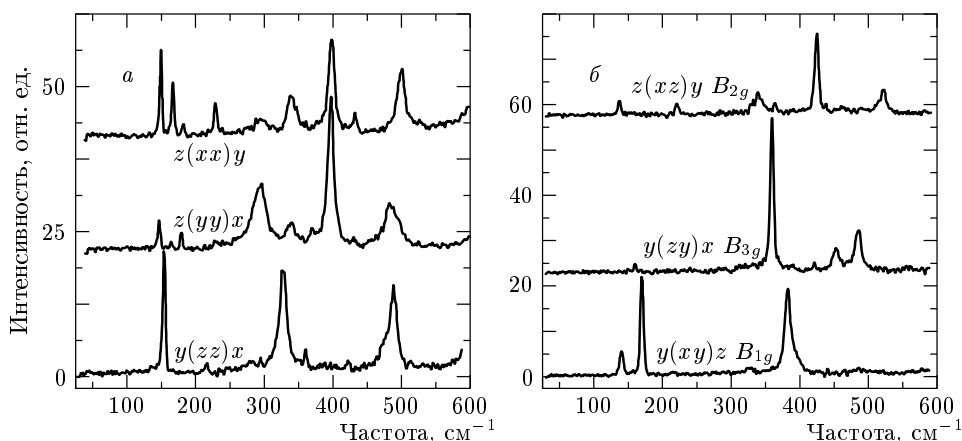


Рис. 2. Спектры КРС кристалла $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ в области частот ниже 600 см^{-1} : *a* — колебания симметрии A_g , *б* — колебания симметрий B_{1g} , B_{2g} и B_{3g}

Частоты линий (в см^{-1}) кристалла $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ и их отнесение

Частота	Отнесение	Частота	Отнесение
Внутренние колебания тетраэдра PO_4			
363	B_{3g}	948	B_{2g}
381	B_{1g}	950	A_g
388	A_g	1022, 1032	A_g
424	B_{2g}	1045	B_{1g}
602, 622	A_g	1021, 1060	B_{2g}
602	B_{1g}	1031	B_{3g}
602, 626	B_{2g}		
602	B_{3g}		
Внешние колебания тетраэдра PO_4			
140, 157, 219	A_g	136, 160, 217	B_{2g}
138, 169, 218	B_{1g}	159	B_{3g}
Колебания ионов лития			
284, 327, 360, 474, 489	A_g	336, 360, 459, 485, 517	B_{2g}
325, 358, 399, 488	B_{1g}	322, 455, 487, 562	B_{3g}

из геометрии $y(xy)z$. Их особенностью является то, что их ширина мала по сравнению с более высокочастотными линиями, и, скорее всего, они могут быть отнесены к внешним колебаниям тетраэдра PO_4 . В этой же области частот должны находиться и внешние колебания других типов симметрии (B_{1g} , B_{2g} и B_{3g}) тетраэдра PO_4 (рис. 2б, таблица).

Оставшиеся линии в области частот ниже 600 см^{-1} (рис. 2), кроме отнесенных к колебаниям тетраэдра PO_4 , должны быть связаны с

колебаниями, в которых участвуют атомы Li (см. таблицу).

5. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ОДНОФОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Ионная проводимость в $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ экспоненциально возрастает с температурой и подчиняется закону Аррениуса [1]. При нагреве кристалла $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ при-

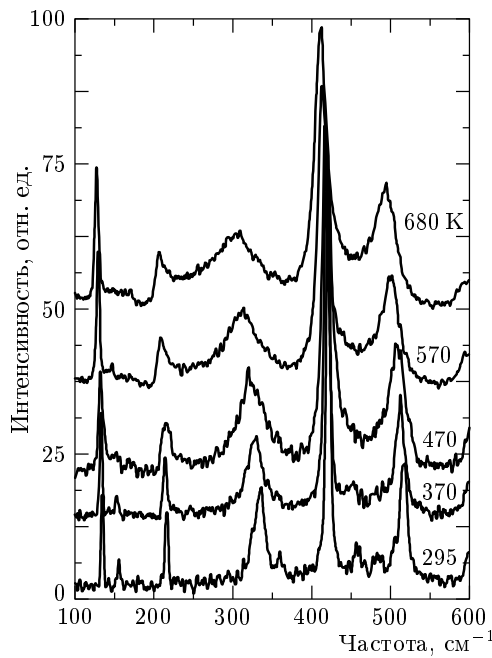


Рис. 3. Спектры КРС кристалла γ - Li_3PO_4 в геометрии рассеяния $x(zx)y$ (колебания симметрии B_{2g}) при различных температурах

мерно до 700 К мы не обнаружили изменений в спектрах, которые могли бы свидетельствовать о фазовом переходе в данной области температур, в то же время вследствие ангармонизма все линии КРС заметно уширялись (особенно линии колебаний ионов лития) и претерпевали низкочастотный сдвиг с ростом температуры.

В данной работе мы хотели бы обратить внимание на взаимодействие оптических фононов с ростом температуры, особенно сильно проявившееся в геометрии $x(zx)y$, когда активны колебания B_{2g} (рис. 3). При комнатной температуре в области частот 170–380 cm^{-1} видны две интенсивные линии — 217 и 337 cm^{-1} — симметрии B_{2g} . С ростом температуры линия 337 cm^{-1} испытывает значительный температурный сдвиг частоты ($\sim 0.09 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$), в то время как температурный сдвиг линии 217 cm^{-1} существенно меньше (рис. 3 и 4). Ширина линии 337 cm^{-1} увеличивается от 17 cm^{-1} при комнатной температуре до 75 cm^{-1} при 680 К, при этом крылья линии 337 cm^{-1} перекрываются с линией 217 cm^{-1} и при температурах 570 и 680 К видна интерференция этих линий (рис. 3). Она проявляется в изменении формы линии 217 cm^{-1} : линия становится асимметричной и возникает глубокий минимум (антирезонанс) вблизи 190 cm^{-1} .

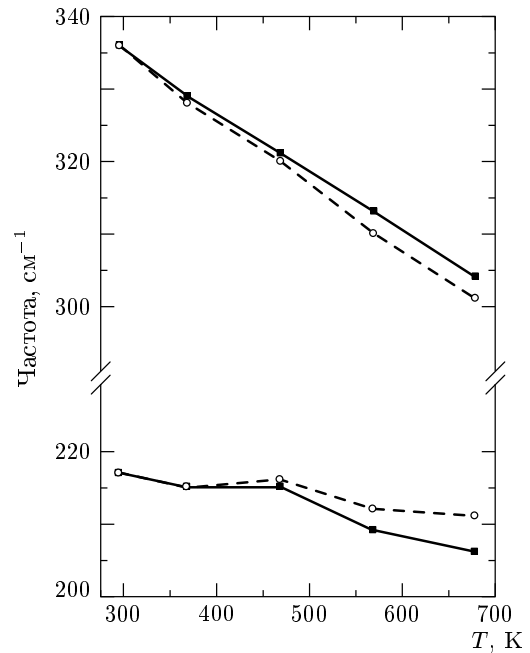


Рис. 4. Температурная зависимость частот взаимодействующих мод: сплошная линия — измеренные положения частот, штриховая линия — вычисленные положения частот без учета взаимодействия

Такая форма полосы возникает, например, при ферми-резонансе дискретного уровня со сплошным спектром [10], причем она однозначно свидетельствует о том, что компоненты тензоров КРС дискретного уровня и сплошного спектра имеют противоположные знаки. Но интерференция в нашем случае не может быть представлена как ферми-резонанс, поскольку она происходит между однофононными состояниями. Смешивание однофононных состояний становится возможным [11] при учете не прямой связи между оптическими фононами через ангармоническое взаимодействие каждого оптического фонона с двумя акустическими фононами, на которые оптические фононы могут распадаться. Ранее интерференция однофононных состояний наблюдалась при взаимодействии мягкой моды с жесткой модой в спектрах КРС AlPO_4 [12], а также в спектрах гиперкомбинационного рассеяния [13] и ИК-поглощения [14] SrTiO_3 . Если положения взаимодействующих оптических фононов ν_s и ν_r еще далеки друг от друга, как и в нашем случае (рис. 4), то интенсивность спектра КРС в области взаимодействия фононов может быть описана мнимой частью восприимчивости [10, 13]:

$$\chi(\nu) = \chi_s(\nu) + \chi_r(\nu) + \chi_{sr}(\nu) = \frac{M_s^2}{G_s^{-1} - \gamma^2 G_r} + \frac{M_r^2}{G_r^{-1} - \gamma^2 G_s} + \frac{2\gamma M_s M_r G_r}{G_s^{-1} - \gamma^2 G_r}, \quad (3)$$

где индекс «*s*» относится к «мягкой» моде 337 см^{-1} , а индекс «*r*» к «жесткой» моде 217 см^{-1} , M_i — компоненты тензора КРС ($i = s$ или r), $G_i = (\nu - \nu_i - id_i)^{-1}$ — функции Грина мод ν_s и ν_r с затуханием $2d_i$, γ — константа взаимодействия мод, $\chi_i(\nu)$ — функции спектрального распределения каждой из мод без учета взаимодействия, $\chi_{sr}(\nu)$ — интерференционный член. Функции $\text{Im } \chi_i(\nu)$ положительны на всех частотах, а знак $\text{Im } \chi_{sr}(\nu)$ зависит от знаков M_i и, кроме того, знак изменяется на противоположный между частотами ν_s и ν_r .

Как указывалось выше, из формы спектров на рис. 3 следует, что тензорные компоненты M_s и M_r имеют разные знаки. Из экспериментальных спектров можно также найти затухания каждой из мод при всех температурах. Для подгонки расчетных спектров по формуле (3) к экспериментальным остается неопределенной константа взаимодействия γ и зависимость M_i от температуры. При заданных значениях γ и M_i частоты обеих мод ν_s и ν_r без учета взаимодействия могли быть однозначно найдены из совпадения максимумов соответствующих линий в расчетных и экспериментальных спектрах. В процессе подгонки мы обнаружили следующее.

Для того чтобы получить антирезонанс в спектрах вблизи 190 см^{-1} при 570 и 680 К, константа взаимодействия γ должна быть велика (не менее 25 см^{-1}). Если считать константу γ постоянной при всех температурах, то для удовлетворительной подгонки относительных интенсивностей мод ν_s и ν_r требовалось уменьшение M_r в 2.5 раза и, соответственно, интенсивности полосы 217 см^{-1} в $(M_r)^2$ раз при увеличении температуры от комнатной до 680 К. Из спектров следовало, что интегральная интенсивность полосы частотой 337 см^{-1} (и, следовательно, компонента M_s) после учета фактора заселенности оставалась практически постоянной при всех температурах. С другой стороны, если считать M_r постоянной при всех температурах, то для подгонки требовалось изменение константы взаимодействия (плавный рост с температурой).

Кристалл $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ прозрачен в видимой области, и спектры КРС, возбуждаемые линией 514.5 нм , были получены вне резонансных условий. Поэтому нет оснований ожидать столь сильного уменьшения интенсивности линии 217 см^{-1} по сравнению с другими линиями спектра при повышении

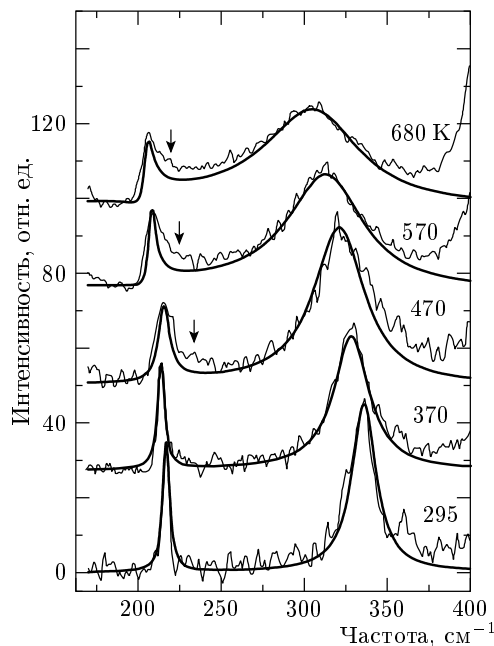


Рис. 5. Сопоставление вычисленных спектров с экспериментальными в области взаимодействия мод 217 и 337 см^{-1}

температуры. Однако могут быть причины увеличения константы взаимодействия с температурой [11], поскольку с ростом температуры частота моды 337 см^{-1} существенно уменьшается (рис. 3 и 4) и может изменяться положение этой моды относительно двухфононного акустического континуума, ответственного за взаимодействие мод ν_s и ν_r .

Результат подгонки расчетных спектров к экспериментальным при постоянных значениях M_s и M_r для всех температур представлен на рис. 5. В расчете предполагалось, что контуры линий ν_s и ν_r без учета взаимодействия были лоренцевыми. Ширину контуров определялись из экспериментальных спектров. Параметры M_s и M_r были определены из подгонки вычисленного спектра к экспериментальному, полученному при комнатной температуре, в предположении, что $\gamma = 0$. При других температурах параметр γ в основном определял относительные интенсивности взаимодействующих мод, а оптимальный выбор ν_s и ν_r обеспечивал совпадение максимумов соответствующих полос в расчетном и экспериментальном спектрах. С ростом температуры для подгонки относительных интенсивностей полос в спектре требовалось увеличение γ (7, 13, 21 и 25 см^{-1} соответственно при 370, 470, 570 и 680 К). Выбор значения $\gamma = 0$ при комнатной температуре был произволен. Если считать, что при комнатной

температуре $\gamma = \gamma_0 \neq 0$, то значения γ при других температурах увеличивались на величину γ_0 .

Удовлетворительное совпадение расчетных спектров с экспериментальными можно было получить для температур 295 и 370 К. При температурах выше 370 К не только увеличивался вклад от интенсивной линии 424 см^{-1} , но и появлялось отличие вычисленного спектра от экспериментального в области частот $200\text{--}250 \text{ см}^{-1}$ (на рис. 5 показано стрелкой). Можно предположить, что, как и в случае спектров КРС AlPO_4 [12], по мере повышения температуры, т. е. приближения моды ν_s к ν_r , появление дополнительной полосы в области частот $200\text{--}250 \text{ см}^{-1}$ обусловлено двухфононными акустическими состояниями, которые усилились в результате резонанса с приближающимся колебанием ν_s . Этот дополнительный вклад, который не учитывался в подгонке, мог также повлиять на характер интерференции в этой области частот. Как видно из рис. 4, ниже 500 К положения мод ν_s и ν_r с учетом взаимодействия мало отличаются от их положения без учета взаимодействия и лишь выше температуры 500 К это различие становится заметным благодаря сокращению расстояния между модами и увеличению константы взаимодействия этих мод.

Мы не обнаружили интерференционных явлений в спектрах колебаний B_{1g} и B_{3g} при нагреве примерно до 700 К. В спектре колебаний A_g (в геометрии $y(xx)z$) наблюдался антирезонанс вблизи частоты 190 см^{-1} за счет интерференции фононов с частотами 219 и 284 см^{-1} . Линия 284 см^{-1} с ростом температуры смещалась к более низким частотам, сильно уширялась и перекрывалась с линией 219 см^{-1} . Однако контуры полос были менее надежны для численного анализа из-за слабых интенсивностей взаимодействующих мод.

Таким образом, в данной работе впервые представлены спектры КРС кристалла $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ в различных поляризациях, что позволило классифицировать наблюдаемые линии в спектрах по типам колебаний и выявить колебания тетраэдров PO_4 и литиевой подрешетки. Температурные исследования спектров позволили обнаружить интерференцию однофононных состояний литиевой подрешетки, обусловленную ангармоническим взаимодействием оптических и акустических фононов. Экспоненциальный рост катионной проводимости с температурой [1] усиливает ангармоническое движение ионов лития и, следовательно, взаимодействие оптических фононов, связанных с колебаниями ионов лития, с акустическими модами. Анализ спектров показал сильную зависимость константы взаимодей-

ствия оптических фононов от температуры, что, скорее всего, может быть объяснено как температурным ростом проводимости, так и изменением положения взаимодействующих мод относительно двухфононного акустического континуума, обуславливающего взаимодействие оптических мод.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Иванов-Шиц, В. В. Киреев, О. К. Мельников, Л. Н. Демьянец, Кристаллография **46**, 938 (2001).
2. E. B. De Araujo, J. A. C. De Paiva, J. A. Freitas, and A. S. B. Sombra, J. Phys. Chem. Sol. **59**, 689 (1998).
3. T. Riedener, Y. Shen, R. J. Smith, and K. L. Bray, Chem. Phys. Lett. **321**, 445 (2000).
4. О. С. Бондарева, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН СССР **240**, 75 (1978).
5. О. В. Якубович, В. С. Урусов, Кристаллография **42**, 301 (1997).
6. Г. Н. Жижин, Б. Н. Маврин, В. Ф. Шабанов, *Оптические колебательные спектры кристаллов*, Наука, Москва (1984), с. 39.
7. К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*, Мир, Москва (1966), с. 151.
8. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатьев, *Колебательные спектры сложных окислов*, Наука, Ленинград (1975), с. 118.
9. C. Y. She, T. W. Broberg, and D. F. Edwards, Phys. Rev. B **4**, 1580 (1971).
10. М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев, С. В. Погарев, в сб.: *Колебания окисных решеток*, Наука, Ленинград (1980), с. 249.
11. A. Zavadovski and J. Ruvalds, Phys. Rev. Lett. **24**, 1111 (1970).
12. J. F. Scott, Phys. Rev. Lett. **24**, 1107 (1970).
13. V. N. Denisov, B. N. Mavrin, V. B. Podobedov, and J. F. Scott, J. Raman Spectroscopy **14**, 276 (1983).
14. J. L. Servoin, Y. Luspain, and F. Gervais, Phys. Rev. B **22**, 5501 (1980).