

УДК 548.5:548.7

**ВЗАИМОСВЯЗЬ "СТРУКТУРА—СВОЙСТВО" КРИСТАЛЛОВ  
КАК ФАКТОР УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ**© 2010 Б.И. Кидяров<sup>1</sup>, В.В. Атучин<sup>1</sup>, Н.В. Первухина<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 октября 2009 г.

С доработки — 15 февраля 2010 г.

На примере нецентросимметричных (НЦС) кристаллов фосфатов проведена систематизация взаимосвязи состав—структура—свойство с построением множества структур фосфатов на карте длин оксидных связей. Показано, что это множество располагается в 12 подобластях розетки из трех эллипсов ацентричности, содержащих кристаллы различных структур и с разной величиной нелинейно-оптических свойств. Взаимно-однозначное соответствие структуры и набора НЦС свойств кристаллов позволяет более надежно устанавливать их структурно-физические данные.

**Ключевые слова:** нецентросимметричные кристаллы, фосфаты, структура, микроструктура, нелинейно-оптические свойства.

**ВВЕДЕНИЕ**

Важнейшей характеристикой структуры кристалла является ее принадлежность к определенной пространственной или точечной группе симметрии. Согласно принципу Неймана (теореме Нетер) имеется полное взаимно-однозначное соответствие между кристаллографической структурой и набором возможных физических свойств кристаллов [ 1, 2 ]. Поэтому знание физических свойств кристаллов помогает уточнить их структуру в случае неоднозначности расшифровки рентгенографических данных [ 2, 3 ]. Такая проблема возникает довольно часто, особенно при необходимости различения центросимметричных (ЦС) и нецентросимметричных (НЦС) структур. В этом случае кроме рентгенографических данных полезно принять во внимание данные колебательной спектроскопии (инфракрасной (ИК), и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света) [ 3, 4 ]. Для этих целей из физических свойств НЦС кристаллов наиболее часто используют оценку наличия и величины нелинейно-оптической (НЛО) восприимчивости  $\chi^{(2)}$  порошковым методом Куртца—Перри, поскольку генерацию второй гармоники излучения неодимового лазера 1,06 мкм легко наблюдать в зеленой области спектра [ 5 ]. После выявления перспективности кристалла для целей оптоэлектроники осуществляют наиболее трудоемкую часть работы по поиску технологии выращивания кристаллов. При этом предварительное знание структурно-физических свойств кристаллов существенно помогает априорному прогнозу условий роста совершенных кристаллов [ 6 ]. Соответственно, накопленный в настоящее время в банках данных (БД) большой массив детальных сведений по структурным и микроструктурным параметрам кристаллов (длинам химических связей (ДХС)) может быть эффективно использован в дальнейших кристаллохимических предсказаниях новых химических соединений, прогнозах структурных и физических свойств их кристаллов [ 7—11 ]. Такой подход

\* E-mail: pervukh@niic.nsc.ru

Состав, структура, кратчайшие длины химической связи  $L(M-O, E-O)$  простых и бинарных НЦС кристаллов фосфатов

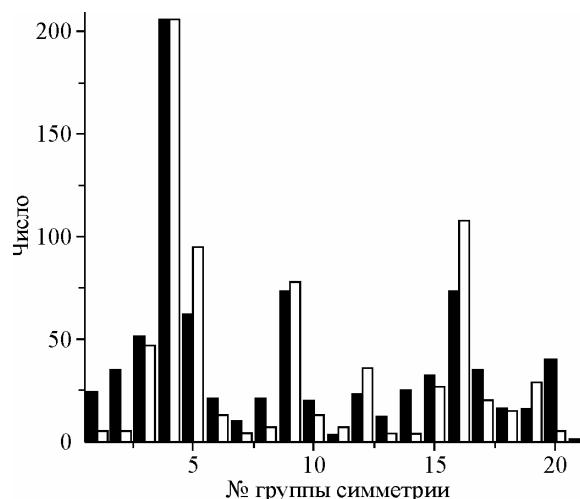
N	Химическая формула	Симметрия	L, пм		$P_s$ , мкК/см <sup>2</sup>	d, пК/Н	r, пм/В	$\chi^{(2)}$ , пм/В
			M—O	E—O				
1	KTi <sub>0,96</sub> Zr <sub>0,04</sub> OPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	152	172,85				37
2	RbTi <sub>0,97</sub> Zr <sub>0,03</sub> OPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	274,8	172,8	152,1			19,2
3	KTiOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	267,7	171,6	27		36,3	13,7
4	K <sub>0,84</sub> (Ti <sub>0,92</sub> Nb <sub>0,08</sub> )OPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	268,6	175,2				13,7
5	(K <sub>0,535</sub> Rb <sub>0,465</sub> )TiOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	272,0	171,7				13,7
6	RbTiOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	274,7	171,4	30			13,5
7	TiTiOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	268	174	49			12,5
8	Rb <sub>0,98</sub> Ti <sub>1,01</sub> Er <sub>0,99</sub> OPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	273,6	172				~9
9	Rb <sub>2</sub> Ti <sub>1,01</sub> Er <sub>0,99</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	T	292,7	199,8				~6
10	NaTiOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	239,8	171,7				~5,06
11	Tl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	252,9	252,9				~0,4—3
12	K(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )PO <sub>5</sub>	D <sub>4</sub>	257,8	189,0				~1,8
13	FePO <sub>4</sub> , 294 К	D <sub>3</sub>	179,3	179,3				~1,52
14	$\delta_1$ -LiZnPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	192,5	189				~1,5
15	Rb <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	279,1	179,4				~1,41
16	$\alpha$ -CsTi <sub>3</sub> P <sub>5</sub> O <sub>19</sub>	C <sub>s</sub>	305,8	180,9				~1,2
17	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 77 К	C <sub>2v</sub>	278,3	143	4,75			~1,12
18	K <sub>0,15</sub> Ag <sub>0,85</sub> TiOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	233,8	172				~1,06
19	Pb <sub>6</sub> [PO <sub>4</sub> ][B(PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]	S <sub>4</sub>	204	146				~1,06
20	K <sub>0,66</sub> Na <sub>0,34</sub> Nb <sub>2</sub> PO <sub>8</sub>	D <sub>3</sub>	289	186				~0,88
21	Tl <sub>0,79</sub> Na <sub>0,21</sub> Nb <sub>2</sub> PO <sub>8</sub>	D <sub>3</sub>	286	185,1				~0,88
22	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	D <sub>2d</sub>	282,5	142				0,88
23	KGeOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	262,5	179,1				~0,73
24	Na <sub>5</sub> Ti(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	235,9	188,2				~0,7
25	Zn <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> )(PO <sub>4</sub> )	C <sub>s</sub>	198,0	136,3				0,69
26	KSnOPO <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	261,1	195,7	0,0224			~0,6
27	GaPO <sub>4</sub>	D <sub>3</sub>	181,0	181,0		4,5		0,5
28	Ca <sub>9</sub> In(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	C <sub>3v</sub>	226,1	212,8				~0,47
29	AlPO <sub>4</sub>	D <sub>3</sub>	173,2	173,2		3,3		0,4
30	NaTh <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>s</sub>	232	227	0,01			~0,31
31	Na <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>s</sub>	222	201,6				~0,22
32	BPO <sub>4</sub>	S <sub>4</sub>	140	140				~0,64

Примечание.  $P_s$  — спонтанная поляризация;  $d$  — максимальный пьезоэлектрический модуль;  $r$  — максимальный электрооптический коэффициент;  $\chi^{(2)}$  — максимальный модуль нелинейно-оптической восприимчивости.

с построением эмпирической взаимосвязи "состав—структура—свойство" на плоскости ДХС был развит нами вначале для бинарных, а затем и ряда тройных оксидов и халькогенидов [12—16]. Было показано, что на плоскости ДХС кристаллы бинарных оксидов и халькогенидов, обладающих измеримыми ацентричными свойствами, располагаются внутри розетки из двух эллипсов ацентричности, а НЦС кристаллы тройных соединений — внутри розетки из трех эллипсов. В данной работе проведен дальнейший анализ взаимосвязи "состав—структура—свойство" НЦС кристаллов двойных и тройных оксидов в классе фосфатов [17].

Рис. 1. Гистограмма распределения числа НЦС кристаллов фосфатов (светлые колонки) и бинарных оксидов (черные колонки) по точечным группам симметрии:

1 —  $C_{6v}$ , 2 —  $C_{4v}$ , 3 —  $C_{3v}$ , 4 —  $C_{2v}$ , 5 —  $C_s$ , 6 —  $C_6$ , 7 —  $C_4$ , 8 —  $C_3$ , 9 —  $C_2$ , 10 —  $C_1$ , 11 —  $O$ , 12 —  $T$ , 13 —  $D_6$ , 14 —  $D_4$ , 15 —  $D_3$ , 16 —  $D_2$ , 17 —  $D_{2d}$ , 18 —  $S_4$ , 19 —  $T_d$ , 20 —  $D_{3h}$ , 21 —  $C_{3h}$



### СИММЕТРИЯ И СТАТИСТИКА

Нами собраны опубликованные данные по ДХС и НЛО свойствам ацентричных кристаллов простых и бинарных оксидов (~1000), боратов (~170), фосфатов (~400), силикатов (>160), германатов (>100), алюминатов (~100), титанатов (~150), иодатов (>40), ванадатов (>160), ниобатов (>160), танталатов (~100), молибдатов (~100) и вольфраматов (~90), структура которых была установлена методами рентгеновского или нейтронного анализов с фактором расходимости  $R(F) < 0,15$ . Для примера в таблице представлены данные по кристаллам фосфатов, для которых  $\chi^{(2)} \geq 0,2$  пм/В. Состав бинарных фосфатов описывается обобщенными химическими формулами  $M_nM_mP_pO_t$ ,  $M_nE_mP_pO_t$  или  $E_nE_mP_pO_t$ , в которых катионы типа E и M подчиняются соотношению  $123 < L(E—O) \leq 202 < L(M—O) < 350$  пм, где  $L$  — длина кратчайшей связи.

Поскольку структура кристалла однозначно предопределяет набор и анизотропию его ацентричных свойств, то как для установления принципов образования кристаллов, так и для их практического применения крайне важно знать распределение их числа  $N$  по 21 возможной "ацентричной" структуре [18, 19]. На рис. 1 представлены резко немонотонные гистограммы такого распределения (кристаллохимические Кларки) для кристаллов бинарных оксидов, простых и бинарных фосфатов, выровненные по числу наиболее распространенных кристаллов со структурой  $C_{2v}$ . Хотя для оксидов и фосфатов наблюдается наличие всех 21 типов точечной симметрии, среди них выделяется повышенное образование структур  $C_{3v}$ ,  $C_s$ ,  $C_2$  и  $D_2$ . При этом доля последних трех структур  $C_s$ ,  $C_2$  и  $D_2$  среди фосфатов выше, чем для бинарных оксидов. Однако как в классе оксидов, так и фосфатов резко понижена доля весьма редких структур  $C_4$ ,  $O$ ,  $C_{3h}$ , а среди фосфатов также весьма мала доля структур  $C_{6v}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_3$ ,  $D_6$ ,  $D_4$ ,  $D_{3h}$ . Кроме того, в некоторой степени среди оксидов понижена доля структур  $C_3$ ,  $C_1$ ,  $D_6$ ,  $S_4$ , а среди фосфатов —  $C_6$ ,  $C_1$  и  $S_4$ . Следовательно, как и в других случаях органических и неорганических веществ, определенная специфика химических связей проявляется не только в свойствах кристаллов, но и в законах кристаллогенезиса, а соответственно, и в численности тех или иных классов кристаллических структур [19].

### ВЗАИМОСВЯЗЬ "СОСТАВ—СТРУКТУРА—НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА"

В соответствии с нашей методологией на плоскости ДХС построено множество НЦС кристаллов простых и бинарных фосфатов отдельно для полярных и неполярных пьезоэлектриков (рис. 2 и 3). Здесь каждая точечная симметрия кристаллов обозначена отдельным символом, при этом темными символами выделены структуры пьезоэлектрических кристаллов, обладающих измеримой НЛО восприимчивостью  $\chi^{(2)}$ . Все множество НЦС кристаллов располагается на плоскости ДХС внутри розетки из трех пересекающихся эллипсов ацентричности (I—III). С другой стороны ЦС кристаллы находятся на всей плоскости  $L(E—O)—L(M—O)$  [9]. Розетка является симметричной относительно биссектрисы координатного угла. На этой биссектрисе расположены кристаллы простых фосфатов, в то время как кристаллы бинарных фосфатов располагаются в двух малых и одном большом эллипсах ацентричности. Наблюдаются специфич-

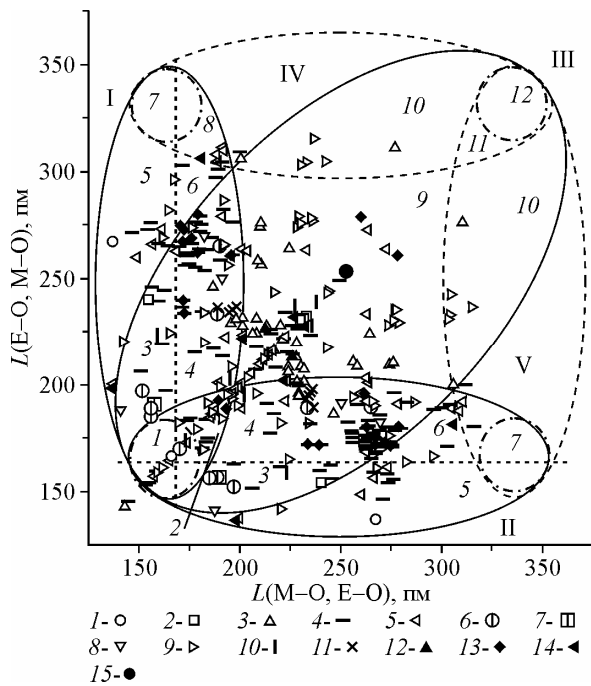


Рис. 2. Розетка эллипсов ацентричности для полярных кристаллов простых и бинарных фосфатов. 1 —  $C_{6v}$ , 2 —  $C_{4v}$ , 3, 12 —  $C_{3v}$ , 4, 13 —  $C_{2v}$ , 5, 14 —  $C_s$ , 6, 15 —  $C_6$ , 7 —  $C_4$ , 8 —  $C_3$ , 9 —  $C_2$ , 10 —  $C_1$ , 11 — O. Темные точки 12—15 обозначают кристаллы с высокими НЛО свойствами  $\chi^{(2)}$

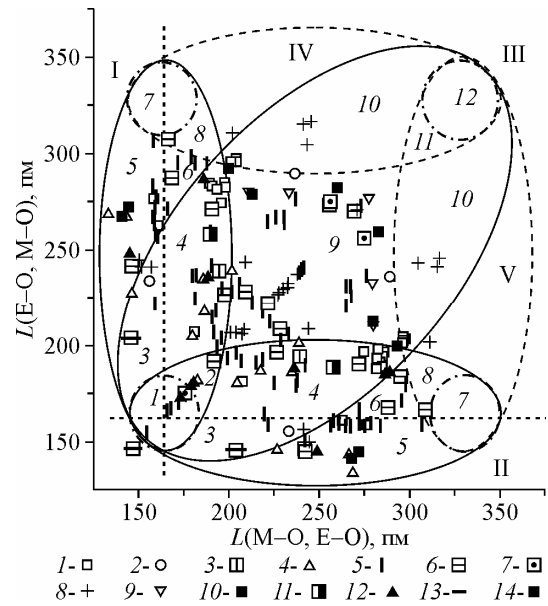


Рис. 3. Розетка эллипсов ацентричности для неполярных пьезоэлектрических кристаллов простых и бинарных фосфатов. 1, 10 — T, 2 —  $D_6$ , 3, 11 —  $D_4$ , 4, 12 —  $D_3$ , 5 —  $D_2$ , 6 —  $D_{2d}$ , 7, 13 —  $S_4$ , 8 —  $T_d$ , 9 —  $D_{3h}$ . Темные точки 10—14 обозначают кристаллы с высокими НЛО свойствами  $\chi^{(2)}$

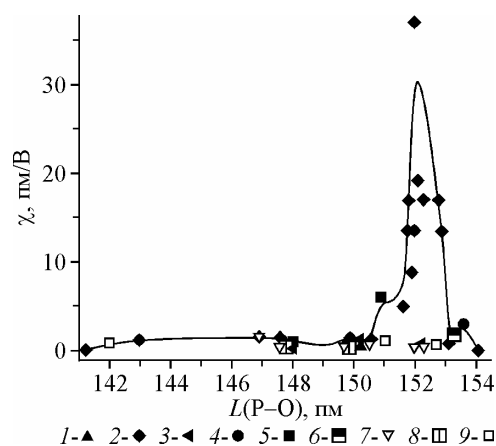
ческие случаи нахождения НЦС фосфатов вне эллипсов ацентричности, однако НЛО свойства для таких фосфатов близки к нулю и не могут быть измерены современными методами.

Для более детальной таксономии множества НЦС кристаллов фосфатов на рис. 2 и 3 впервые добавлены два вспомогательных эллипса IV и V, а в головных частях эллипсов I—III выделены малые окружности (круги) 1, 7, 8, 12. Такое построение разбивает розетку эллипсов I—V на 12 подобластей, которые расположены симметрично относительно биссектрисы координатного угла. В них находится ограниченное число кристаллов различных структур и с разным уровнем  $\chi^{(2)}$ . Кристаллы с  $\chi^{(2)} \geq 0,2$  пм/В принадлежат к полярной гексагональной ( $C_6$ ), тригональной ( $C_{3v}$ ), ромбической ( $C_{2v}$ ), моноклинной ( $C_s$ ) сингонии и к неполярной кубической (T), тетрагональной ( $D_4$ ,  $D_{2d}$ ,  $S_4$ ) и тригональной ( $D_3$ ) структуре (см. таблицу). Кристаллы с более высокой величиной  $\chi^{(2)}$  расположены преимущественно в соседних областях 4 и 9, относящихся к правой части вертикального эллипса ацентричности I и к верхней части горизонтального эллипса II, а также к центральному большему эллипсу вне общей части эллипсов I—II. Максимальное значение  $\chi^{(2)}$  наблюдается для ромбических кристаллов группы титанил фосфата калия ( $\text{KTiOPO}_4$ , КТР) с полярной структурой  $C_{2v}$ , относящихся к типу  $M_n\text{Ti}_p\text{P}_m\text{O}_t$  ( $M = \text{K, Rb, Cs, Tl}$ ) и расположенных в верхней части области 4.

В центральном эллипсе III вне областей пересечения с эллипсами I—II находится основная часть кристаллов типа  $M_n^1M_m^2\text{P}_p\text{O}_t$ , в то время как внутри вертикального I и горизонтального II эллипсов расположена значительная часть кристаллов типа  $M_n\text{E}_m\text{P}_p\text{O}_t$ , а в пересечении эллипсов I—II, луковиче (область 1 и 2) — практически все кристаллы типа  $E_n^1E_m^2\text{P}_p\text{O}_t$ . Полярные ромбические, моноклинные, неполярные тригональные и тетрагональные кристаллы с умеренной величиной  $\chi^{(2)}$  расположены в областях 2—6. В остальных областях 1, 7, 8, 10—12 кристаллов фосфатов с измеримой величиной  $\chi^{(2)}$  пока не обнаружено. Эти кристаллы относятся ко всем сингониям и имеют точечную симметрию  $C_{6v}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ ,  $C_1$ , O,  $D_6$ ,  $D_2$ ,  $T_d$ ,  $D_{3h}$  и  $C_{3h}$ .

Рис. 4. Зависимость НЛЮ восприимчивости  $\chi^{(2)}$  кристаллов фосфатов от длины связи  $L(\text{P—O})$ :  
 1 —  $C_{3v}$ , 2 —  $C_{2v}$ , 3 —  $C_s$ , 4 —  $C_6$ , 5 —  $T$ , 6 —  $D_4$ , 7 —  $D_3$ , 8 —  $D_{2d}$ ,  
 9 —  $S_4$

Как показано ранее, функции  $\chi^{(2)} = F[L(\text{E—O})]$  для всех классов оксидных соединений являются нечеткими, имеющими особенно большой разброс величины  $\chi^{(2)}$  в позиции экстремума  $F$ . Поэтому на рис. 4 построены только резко немонотонные верхние огибающие линии нечеткой зависимости  $\chi^{(2)}$  от  $L(\text{P—O})$ , которые имеют несколько максимумов, относящихся к полярной структуре  $C_{2v}$  или неполярной  $T$ . Эта функция  $\chi^{(2)} = F[L(\text{P—O})]$  имеет основной максимум, относящийся к  $\text{KTi}(\text{Zr})\text{OPO}_4$ , КТР ( $C_{2v}$ ),  $\chi^{(2)} \leq 37$  пм/В, в то время как другие максимумы относятся к  $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{O}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3$  ( $C_{2v}$ );  $\text{Rb}_2\text{Ti}_{1,01}\text{Er}_{0,99}(\text{PO}_4)_3$  ( $T$ );  $\text{Ti}_3\text{PO}_4$  ( $C_6$ ) [20—23]. Отметим, что основной уровень  $\chi^{(2)} \sim 0,1\text{—}1$  пм/В наблюдается для кристаллов фосфатов, в кристаллической решетке которых ион фосфора  $\text{P}^{5+}$  и ряд других катионов находятся преимущественно в тетраэдрической координации (см. рис. 3, таблицу). С другой стороны, в кристаллах титанил фосфата калия и в других ромбических кристаллах группы КТР, имеющих повышенное значение  $\chi^{(2)} > 3$  пм/В, ион  $\text{Ti}^{4+}$  расположен в октаэдрической координации [6]. Другие кристаллы фосфатов с повышенным значением  $\chi^{(2)}$  также можно ожидать для их соединений с иодатами, ниобатами или танталатами, в которых ионы  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  находятся в октаэдрической координации [14].



### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ключевой основой для априорного дизайна новых твердотельных материалов электронной техники, наиболее эффективно выполняющих требуемую функцию, является установление центральной триады материаловедения: "состав—структура—свойство" [2, 5—17]. В связи с большим разнообразием материалов такой анализ необходимо начинать с наиболее общей взаимосвязи "структура—свойство" для кристаллических материалов [2]. Первым этапом на этом пути является предложенное нами построение универсальной системы взаимосвязи структурно-физических свойств кристаллов в виде обобщенной наглядной таблицы-схемы, включающей 32 точечные группы симметрии. Ранее выполненный детальный кристаллохимический анализ взаимосвязи "состав—структура—свойство" для НЦС кристаллов бинарных оксидов показал, что оксидные кристаллы с высоким уровнем НЛЮ свойств ( $\chi^{(2)} > 20$  пм/В) наблюдаются среди кристаллов ванадатов, иодатов, ниобатов, титанатов и танталатов, в кристаллической решетке которых ионы  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  находятся в октаэдрической координации [12]. Последующий подобный анализ кристаллов тройных оксидов подтвердил необходимость включения перечисленных катионов в состав более сложных оксидов для получения кристаллов с высоким уровнем  $\chi^{(2)}$  [14, 16].

В первых работах по НЛЮ свойствам кристаллов каждой химической связи приписывали определенный вклад в значение  $\chi^{(2)}$  [24]. Последующие работы показали, что общая НЛЮ восприимчивость кристалла не является суммой восприимчивостей отдельных связей, а сложным образом зависит от распределения электронной плотности в кристалле [23]. Только в последние годы более детальное изучение взаимосвязи "состав—структура—НЛЮ свойство" начато методами функционала плотности с использованием полных банков данных по структуре кристаллов [25, 26]. Приведенное здесь расположение кристаллов с разной величиной  $\chi^{(2)}$  на карте ДХС и построение нечеткой зависимости  $\chi^{(2)} = F[L(\text{P—O})]$ , тем не менее, еще раз показывает, что очень четкий максимум  $\chi^{(2)}$  формируется в кристаллах, имеющих определенные ДХС, которые составляют основной каркас, кристаллографический мотив структуры.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дальнейшее расширение списка потенциальных полярных и неполярных пьезоэлектриков, установление наиболее общих закономерностей взаимосвязи структурных, микроструктурных и физических свойств кристаллов, введение критерия ДХС, построение эллипсов ацентричности, эмпирической зависимости  $\chi^{(2)} = F(L)$  являются полезными для классификации и систематизации данных по свойствам ацентричных оксидных кристаллов. При этом несмотря на существенное развитие междисциплинарных знаний, моделей взаимосвязи "структура—свойство" различных материалов, разработку разнообразных подходов в прогнозировании состава и свойств новых кристаллических соединений, до сих пор опыт и интуиция исследователя, физика или химика, играют решающую роль в поиске и дизайне перспективных ацентричных кристаллов [ 27 ].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука, 1975.
2. Кидяров Б.И., Атучин В.В. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2007. – № 2. – С. 72.
3. Архипенко Д.К., Мороз Т.Н. // Кристаллография. – 1996. – **41**, № 6. – С. 1002.
4. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Леонюк Н.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1074.
5. Кидяров Б.И., Атучин В.В., Первухина Н.В. // ФТТ. – 2009. – **51**, № 8. – С. 1460.
6. Кидяров Б.И. // ФТТ. – 2009. – **51**, № 7. – С. 1357.
7. Безносиков Б.В., Александров К.С. // Труды II Международной конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов" / Ред. А.И. Медовой и Е.В. Полянский. – Александров ВНИИСИМС, 1995. – С. 66.
8. Vaur W.H. // Nova Acta Leopoldina. NF. – 1999. – **79**, № 310. – S. 47.
9. Кидяров Б.И., Пестряков Е.В. // Изв. РАН. Сер. Физ. – 1999. – **63**, № 6. – С. 1080.
10. Dunitz J.D. // Chem. Commun. – 2003. – № 5. – P. 545.
11. Безносиков Б.В., Зайцев А.И. // Перспективные материалы. – 2005. – С. 37.
12. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Computat. Mater. Sci. – 2004. – **30**, N 3-4. – P. 411.
13. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Computat. Mater. Sci. – 2006. – **37**, N 3-4. – P. 507.
14. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // J. Crystal Growth. – 2005. – **275**. – P. 1941.
15. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Proc. SPIE. Int. conference on nonlinear optics. ICONO/LAT. – 2005. Saint-Petersburg. – 2006. – **6258**. – P. 62580C.
16. Kidyarov B.I., Atuchin V.V., Pervukhina N.V. // In: Proceedings of the Second International forum on Strategic Technology. IFOST-2007. October 3—5, 2007. – Ulanbaatar: Mongolian University of Science and Technology, 2007. – P. 517 – 519.
17. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Ceramic Internat. – 2004. – **30**, N 7. – P. 2005.
18. Чесноков Б.В. // Вестник РАН. – 2001. – **71**, № 7. – С. 607.
19. Атучин В.В., Кидяров Б.И., Первухина Н.В. // Фундамент. пробл. соврем. материаловед. – 2006. – **3**, № 1. – С. 64.
20. Воронкова В.И., Яновский В.К., Леонтьева И.Н., и др. // Неорган. материалы. – 2004. – **40**, № 12. – С. 1321.
21. Агапова Е.И., Воронкова В.И., Харитонова Е.П. и др. // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 2. – С. 311.
22. Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 6. – С. 999.
23. Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 2. – С. 247.
24. Jeggo G.R., Boyd G.D. // J. Appl. Phys. – 1971. – **41**, N 6. – P. 2741.
25. Иванов В.А. Некоторые особенности физических свойств псевдосимметричных кристаллов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Нижний Новгород: ННГУ, 2008.
26. Иванов В.А., Бурдов В.А., Титаев Д.Н. и др. // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 4. – С. 714.
27. Долгих В.А. Синтез и строение оксидных и оксигалогенидных производных теллура с нецентросимметричной структурой (с пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрическими свойствами): Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М.: МГУ, 1994.