

05,11

## Влияние цеолитной воды на пара- и ферромагнитный резонансы в молекулярном магнетике $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

© А.И. Дмитриев<sup>1</sup>, О.В. Коплак<sup>1</sup>, М.В. Кирман<sup>1</sup>, Н. Tokoro<sup>2</sup>, S. Ohkoshi<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> The University of Tokyo, Tokyo, Japan

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2013 г.)

Разделены вклады ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  в высокочастотную динамическую магнитную восприимчивость молекулярного магнетика  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в парамагнитном состоянии при  $T > 12$  К. Обнаружено, что при температуре  $T < 12$  К имеет место ферромагнитное упорядочение, приводящее к перестройке спектра электронного парамагнитного резонанса в спектр ферромагнитного резонанса. Обнаружено влияние цеолитной воды на спектры пара- и ферромагнитного резонансов. Дегидратация приводит к уменьшению времени спиновой релаксации ферромагнитной системы с 50 ps до 17 ps при температуре  $T = 4$  К и изменению температурных зависимостей ширины линий и  $g$ -факторов в спектрах электронного спинового резонанса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ 12-07-31072, а также ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (соглашение № 8755).

### 1. Введение

В настоящее время наряду с неорганическими магнитными материалами, широко используемыми в различных технических устройствах, новые представления о магнетизме и возможности спиновой инженерии открывают металл-органические соединения. Преимущество молекулярных магнетиков заключается в том, что они могут обладать разнообразным сочетанием физических характеристик, нетипичных для классических магнитных материалов. Недавно были обнаружены новые типы пористых металлоорганических соединений, магнитные свойства которых оказались чувствительными к влажности. Примерами таких соединений являются молекулярные магнетики на основе цианидных комплексов переходных металлов:  $\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [1–3]. В зависимости от количества цеолитной воды в этих соединениях изменяется температура Кюри и коэрцитивная сила. Механизм влияния влажности на магнитные свойства заключается в том, что молекулы воды (или других веществ) через молекулярные каналы могут легко проникать в кристаллическую решетку, изменять координационное окружение ионов, локальную симметрию, расщепление уровней в кристаллическом поле и обменное взаимодействие магнитных центров.

Исследование влияния цеолитной воды на магнитные свойства  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ранее проводились с помощью СКВИД магнетометра, позволявшего судить лишь о статической намагниченности соединений [2]. В [2] было установлено, что в процессе дегидратации магнетика  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  уменьшается температура спонтанного магнитного упорядочения и коэрци-

тивная сила. Физические причины этих изменений и их микроскопические механизмы ясны не до конца. Авторы [2] предполагают, что в результате дегидратации происходит изменение знака суперобменного взаимодействия между ионами  $\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с положительного (в гидратированном образце) на отрицательный (в дегидратированном образце). Однако и другие факторы, такие как расщепление в кристаллическом поле (особенно существенное для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ), изменение поверхностной и кристаллической анизотропии могут иметь место. Для понимания физических процессов, происходящих в  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при ре/дегидратации требуется методика, позволяющая селективно исследовать спиновую динамику парамагнитных ионов при высоких температурах и коллективную спиновую динамику при низких температурах в ферромагнитном состоянии.

Цель работы заключалась в том, чтобы методом электронного спинового резонанса установить, на какие параметры спиновой динамики влияет цеолитная вода в молекулярном ферромагнетике  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а также в разделении вкладов ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  в динамическую магнитную восприимчивость этого соединения в парамагнитном состоянии.

### 2. Методика

Синтез молекулярного магнетика  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  описан в [2]. Кристаллы  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  имеют тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой  $I4/m$ , параметрами решетки  $a = 11.8879 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.1925 \text{ \AA}$  и  $Z = 4$ . Пространствен-

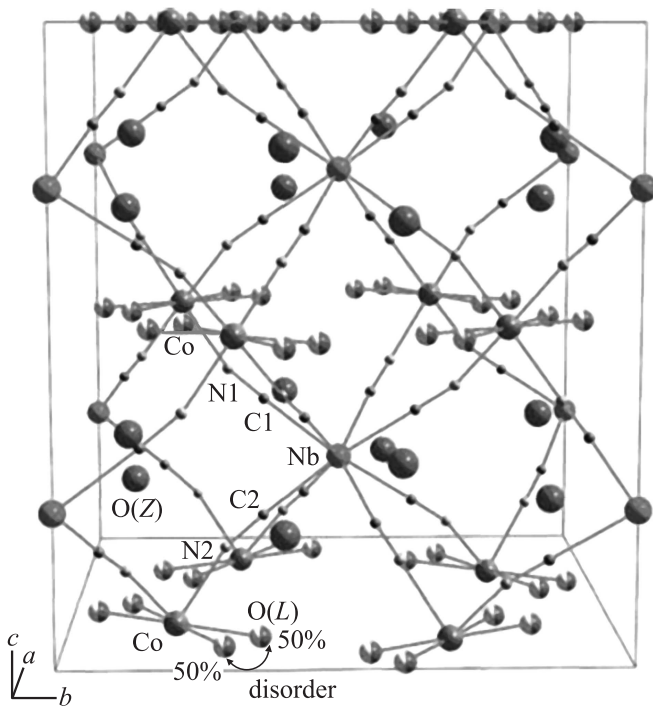


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [2].

ное расположение ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  образует псевдооктаэдр и квадратную антипризму соответственно (рис. 1). Ионы  $\text{Co}^{2+}$  окружены четырьмя атомами азота, принадлежащих CN-группам, и двумя атомами кислорода лигандных молекул воды. Ионы  $\text{Nb}^{4+}$  находятся в окружении восьми атомов углерода. Между собой все ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  соединены цианидными мостиками  $-\text{CN}-$ , осуществляющими косвенное суперобменное взаимодействие. В пустотах каркаса  $\text{Co}-\text{CN}-\text{Nb}$  находится цеолитная вода. На одну элементарную ячейку приходится четыре молекулы воды, находящихся в кристаллических пустотах и четыре молекулы воды, входящих в координационное окружение двух ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

В нашей работе дегидратация молекулярного магнетика проводилась путем выдерживания порошка при температуре  $\sim 300$  К и давлении  $\sim 1$  mm Hg в течение 1 h. В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker E500, работающий в X-диапазоне частоты (частота микроволнового поля  $\nu = 9.4$  GHz), с прямоугольным резонатором типа  $\text{H}_{102}$ , частотой модуляции 100 kHz, диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–15 kOe. Микроволновая мощность составляла 0.64 mW, добротность резонатора варьировалась в диапазоне  $Q = 3800-4100$ . Спектры записывались в виде зависимостей первой производной поглощения микроволновой мощности по магнитному полю  $dP/dH$ . В экспериментах температура изменялась в диапазоне от 4 до 260 К с относительной точностью  $\pm 0.5$  К в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр электронного спинового резонанса соединения  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  до и после дегидратации в диапазоне температур  $T = 4-12$  К состоит из одной широкой линии (линия A в образце до дегидратации, линия B в образце после дегидратации) (рис. 2, a). Как было установлено в работе [2], при низких температурах образцы до и после дегидратации обладают магнитным гистерезисом, т.е. находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Соответственно, наблюдаемый сигнал электронного спинового резонанса может быть интерпретирован как ферро- или ферримагнитный резонанс. В пользу этого предположения указывают положение резонансной линии, ее большая ширина, а также специфическая форма. Спектр электронного спинового резонанса, пропорциональный первой производной мнимой части магнитной восприимчивости, аппроксимирован уравнением Блоха–Бломбергена [4] до и после дегидратации при низких температурах  $T < 12$  К

$$\frac{d\chi}{dH} = \frac{d}{dH} \left[ \frac{2\Delta H H_{\text{res}}^2}{\pi[(H - H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2][(H + H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2]} \right],$$

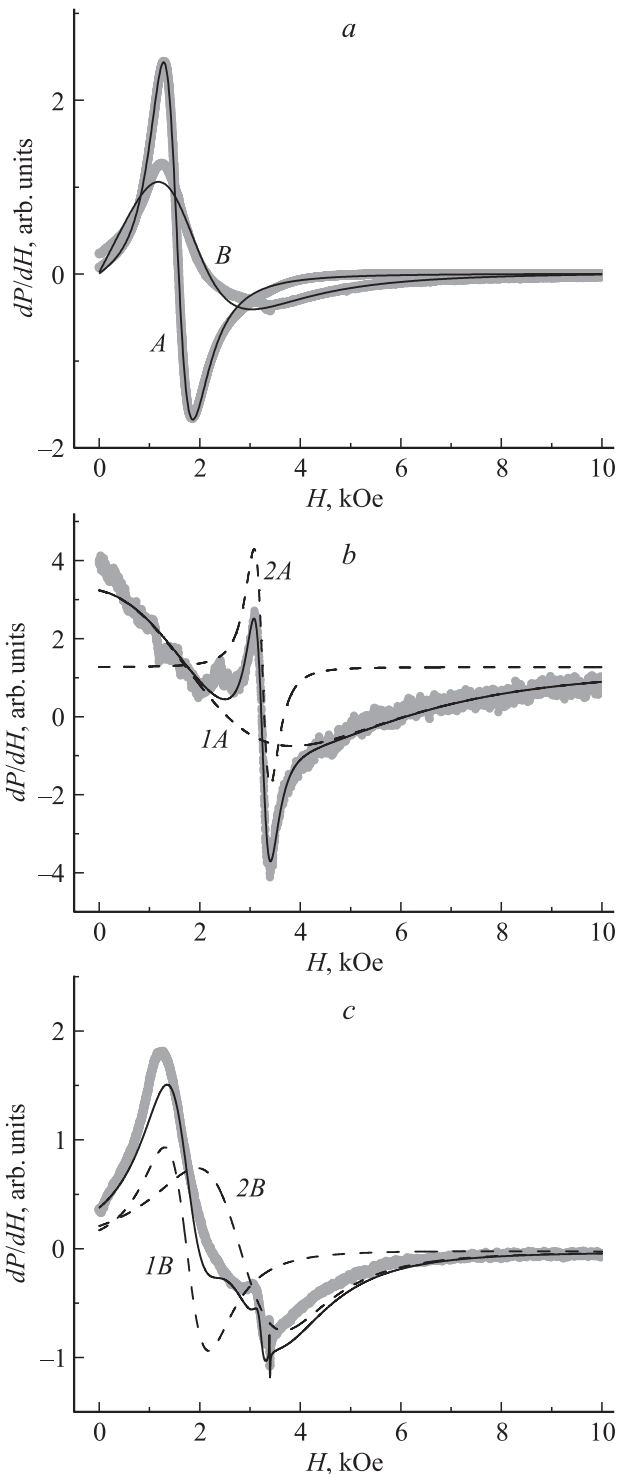
где  $\Delta H$  — ширина линии,  $H_{\text{res}}$  — резонансное поле.

Такая форма линии электронного спинового резонанса соответствует случаю, когда времена продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) релаксации  $T_1$  и  $T_2$  неодинаковы, и движение вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  описывается уравнением [4]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] - \frac{\mathbf{M} - \delta_{iz}\mathbf{M}_0}{T},$$

где  $\mathbf{M}$  — вектор намагниченности,  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  — вектор напряженности эффективного магнитного поля,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $T = (T_2, T_2, T_1)$  — времена спиновой релаксации и вектор  $\delta_{iz} = (0, 0, 1)$ . Из рис. 2, a следует, что ширина линии ферромагнитного резонанса после дегидратации заметно увеличивается. В предположении, что размер магнитных частиц в порошке, их форма и поверхностная анизотропия остались неизменными, увеличение ширины  $\Delta H$  линии ферромагнитного резонанса можно рассматривать как следствие уменьшения времени спиновой релаксации. Оценка согласно выражению  $\Delta H = 1/\gamma T_2$  (здесь  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации,  $\gamma = g\gamma_0$  — гиромагнитное отношение,  $g$  — g-фактор) показывает, что в исходном образце  $T_2 = 50$  ps, а в дегидратированном образце  $T_2 = 17$  ps. Таким образом, дегидратация образца  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  приводит к уменьшению времени спиновой релаксации. Заметим, что полученные значения для времени спиновой релаксации ферромагнитной подсистемы близки к соответствующим значениям в других материалах, например в  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [5].

При температурах  $T > 12$  К спектр электронного спинового резонанса изменялся при дегидратации



**Рис. 2.** Спектры электронного спинового резонанса  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : а) до дегидратации (А) и после дегидратации (В) при температуре  $T = 4\text{ К}$ , б) до дегидратации при температуре  $T = 120\text{ К}$ , в) после дегидратации при температуре  $T = 120\text{ К}$ . Сплошными черными линиями показаны аппроксимации, обсуждаемые в тексте. Штриховыми черными линиями показаны разложения спектров на отдельные резонансные линии 1 и 2, отвечающие, соответственно, ионам  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ .

(рис. 2, б). В образце до дегидратации при повышении температуры в спектре можно было выделить две линии 1А и 2А, так что спектр был аппроксимирован суммой двух лоренцианов (на рис. 2, б показано разложение спектра на две линии 1А и 2А). Так как в образце присутствуют два типа ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ , логично наблюдаемые линии 1А и 2А приписать этим ионам в парамагнитном состоянии соединения.

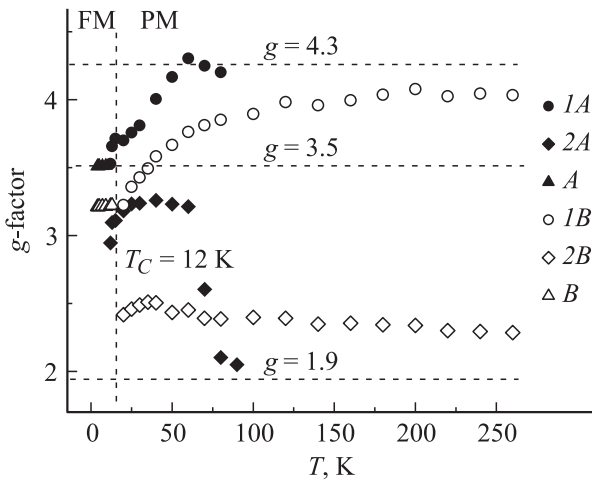
В образце до дегидратации при высоких температурах  $T > 80\text{ К}$  происходит значительное уширение линий электронного спинового резонанса, делающее невозможным определение их параметров. После дегидратации при повышении температуры в спектре также можно было выделить две линии 1В и 2В, отвечающие ионам  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  (на рис. 2 показано разложение спектра на две линии 1В и 2В). Однако, помимо основных линий 1В и 2В в спектре дегидратированного образца имеются дополнительные линии малой интенсивности с  $g$ -факторами близким к 2 (на рис. 2, в показана аппроксимация спектра четырьмя лоренцианами). Ширины  $\Delta H$  и  $g$ -факторы этих линий не зависят от температуры. Эти линии отвечают, по-видимому, парамагнитным дефектам в образце, образовавшимся в результате дегидратации. Вклад их в спектр составляет  $\sim 1\%$  от основных интенсивных линий 1В и 2В, поэтому в дальнейшем мы их рассматривать не будем.

В результате аппроксимации спектров электронного спинового резонанса образца до и после дегидратации были определены резонансные поля  $H_{\text{res}}$  и ширины  $\Delta H$  каждой из линий (рис. 3 и 4). Для всех температур до и после дегидратации резонансные поля  $H_{\text{res}}$  каждой из линий спектра были пересчитаны в  $g$ -факторы. Так как в исходном образце (до дегидратации) при высоких температурах наблюдается значительное уширение линий электронного спинового резонанса, делающее невозможным определение их параметров, высокотемпературные части зависимостей  $\chi T$  для обеих линий будем обсуждать только для дегидратированного образца.

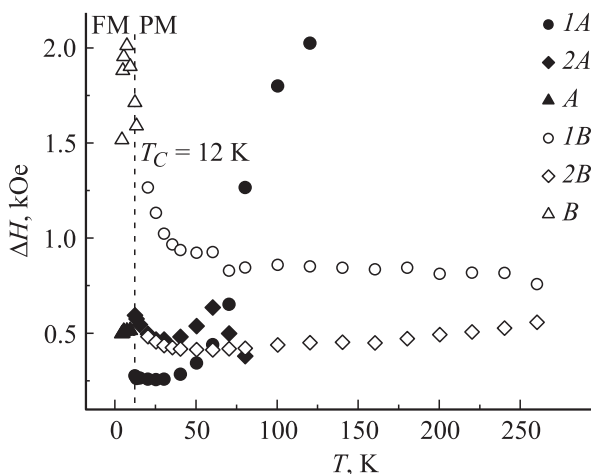
При высоких температурах  $T > 50\text{ К}$  в дегидратированном образце  $g$ -факторы обеих линий 1В и 2В не зависели от температуры (рис. 3). Линия 1В соответствовало значению  $g = 4.2$ , а линия 2В —  $g = 2.1$  (рис. 3). Значение  $g$ -фактора для линии 1В при высоких температурах  $T > 50\text{ К}$  близко к известному значению  $g$ -фактора  $g = 4.3$  не взаимодействующих парамагнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$  [6,7]. Значение  $g$ -фактора для линии 2В при температурах  $T > 50\text{ К}$  близко к известному значению  $g = 1.9$  не взаимодействующих парамагнитных ионов  $\text{Nb}^{4+}$  [8–10]. Таким образом, линия 1В спектра электронного спинового резонанса обусловлена ионами  $\text{Co}^{2+}$ , а линия 2В — ионами  $\text{Nb}^{4+}$ . С понижением температуры наблюдаются отклонения  $g$ -факторов каждой из линий 1В и 2В от известных значений  $g$  не взаимодействующих ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  в парамагнитном состоянии (рис. 3). Отличие наблюдаемых значений  $g$ -фактора от ожидаемых величин в парамагнитном состоянии указывает на наличие обменных спин-спиновых взаимодействий в

образце или влияние симметрии локального окружения на расщепление уровней в кристаллическом поле.

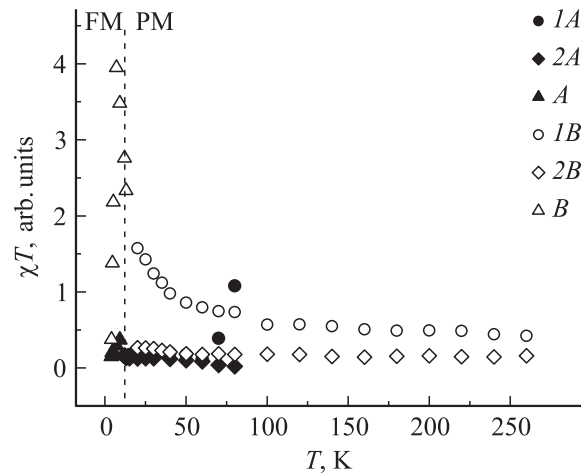
При понижении температуры ниже 12 К в магнитоупорядоченном состоянии  $g$ -фактор линии ферромагнитного резонанса принимает значения  $g = 3.2 - 3.5$



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $g$ -факторов линий спектров электронного спинового резонанса в образце  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : до дегидратации (для ионов  $\text{Co}^{2+}$  — кривая 1A; для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  — кривая 2A; для ферромагнитного резонанса — кривая A); после дегидратации (для ионов  $\text{Co}^{2+}$  — кривая 1B; для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  — кривая 2B; для ферромагнитного резонанса — кривая B). Горизонтальными пунктирными линиями показаны известные значения  $g$ -факторов ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ , а также их среднее значение. Вертикальной пунктирной линией отмечена температура Кюри, известная из [2]. FM — ферромагнитная область, PM — парамагнитная область.



**Рис. 4.** Температурные зависимости ширины  $\Delta H$  линий спектров электронного спинового резонанса в образце  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : до дегидратации (для ионов  $\text{Co}^{2+}$  — кривая 1A; для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  — кривая 2A; для ферромагнитного резонанса — кривая A); после дегидратации (для ионов  $\text{Co}^{2+}$  — кривая 1B; для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  — кривая 2B; для ферромагнитного резонанса — кривая B). Остальные обозначения те же, что на рис. 3.



**Рис. 5.** Температурные зависимости величин  $\chi T$  линий спектров электронного спинового резонанса в образце  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : до дегидратации (для ионов  $\text{Co}^{2+}$  — кривая 1A; для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  — кривая 2A; для ферромагнитного резонанса — кривая A); после дегидратации (для ионов  $\text{Co}^{2+}$  — кривая 1B; для ионов  $\text{Nb}^{4+}$  — кривая 2B; для ферромагнитного резонанса — кривая B). Остальные обозначения см. рис. 3.

(рис. 3). Поскольку ионов  $\text{Co}^{2+}$  вдвое больше, чем ионов  $\text{Nb}^{4+}$ , усреднение  $g$ -фактора, происходящее в результате обменного взаимодействия между ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ , по формуле  $g = (2g_1 + g_2)/3$  дает среднее значение 3.5, близкое к экспериментально наблюдаемому значению  $g$ -фактора линии ферромагнитного резонанса (рис. 3). Температурные зависимости  $g$ -факторов до и после дегидратации имели сходное поведение, однако абсолютные величины их различались как в парамагнитной, так и ферромагнитной области. В парамагнитном состоянии различие  $g$ -факторов в гидратированных и дегидратированных образцах свидетельствует об искажении кристаллической структуры цеолитной водой, приводящему к изменению вклада орбитального магнитного момента в полный магнитный момент.

Обсудим температурные зависимости ширины  $\Delta H$  линий электронного спинового резонанса и влияние на них дегидратации в парамагнитной фазе. При температурах  $T > 50$  К (там где возможно сравнение) ширины  $\Delta H$  линий в образце до дегидратации оказываются больше, чем в образце после дегидратации. Это может быть связано с локальным беспорядком, вносимым случайно внедренными молекулами цеолитной воды в структуру кристалла. Этот беспорядок, очевидно, должен приводить к уширению линии электронного парамагнитного резонанса в гидратированных кристаллах и уменьшаться в дегидратированных образцах, что и наблюдается в наших опытах при высоких температурах (рис. 4).

Обсудим теперь температурные зависимости произведения магнитной восприимчивости на температуру  $\chi T$  (эта величина пропорциональна квадрату эффективного магнитного момента (который, в свою очередь, про-

порционален спиновому фактору  $S(S+1)$ ) и должна оставаться постоянной вплоть до гелиевых температур в парамагнетике) (рис. 5). Магнитную восприимчивость  $\chi$  с точностью до постоянного множителя определяли как произведение квадрата ширины линий  $\Delta H$  на их амплитуду  $A$ :  $\chi \sim \Delta H^2 A$ . При высоких температурах  $T > 50$  К в дегидратированном образце величина  $\chi T$  для обеих линий 1В и 2В не зависит от температуры, что типично для парамагнитного состояния. Поэтому отношение величин  $\chi T$  для линий 1В и 2В дает возможность судить о том, какому из двух типов ионов  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Nb}^{4+}$  она принадлежит. При высоких температурах в парамагнитном состоянии величина  $\chi T$  для линии 1В примерно в 3 раза больше, чем эта же величина для линии 2В. Отношение же произведений  $S(S+1)$  для обоих типов ионов  $\text{Co}^{2+}$  со спином  $S = 3/2$  и  $\text{Nb}^{4+}$  со спином  $S = 1/2$  составляет 5. Таким образом, наши оценки качественно (с точностью до поправок на форму линии) подтверждают выводы о вкладах ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$  в спектры электронного спинового резонанса сделанные выше (т.е. линия 1В принадлежит ионам  $\text{Co}^{2+}$ , а линия 2В — ионам  $\text{Nb}^{4+}$ ).

При понижении температуры наблюдается возрастание величин  $\chi T$  для обеих линий 1В и 2В (рис. 5). Увеличение  $\chi T$  по мере понижения температуры указывает на наличие ферромагнитных спин-спиновых взаимодействий в образце. В работе [2] предложена модель ферромагнитного обменного взаимодействия в образце, согласно которой есть два канала обменного взаимодействия между ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ : один канал — через мостик  $-\text{C}_1\text{N}_1-$ , второй канал — через мостик  $-\text{C}_2\text{N}_2-$  (рис. 1). Дальнейшее понижение температуры ниже температуры Кюри  $T_C = 12$  К уже в магнитоупорядоченном состоянии приводит к уменьшению величины  $\chi T$  линии ферромагнитного резонанса (рис. 5). Поскольку динамическая магнитная восприимчивость  $\chi$  пропорциональна производной намагниченности образца по напряженности магнитного поля, уменьшение  $\chi T$  для линии ферромагнитного резонанса может быть объяснено насыщением намагниченности образца в магнитном поле развертки ЭПР-спектрометра. Отметим, что это согласуется с работой [2], где было обнаружено насыщение намагниченности при понижении температуры. Таким образом, наши данные находятся в хорошем согласии с магнитометрическими данными, опубликованными ранее в [2].

#### 4. Выводы

Спектры электронного спинового резонанса образца  $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при высоких температурах ( $T > 50$  К) содержат линии, отвечающие отдельным невзаимодействующим парамагнитным ионам  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ , резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца в силу изменения локальной симметрии окружения ионов и величины расщепления

спиновых уровней кристаллическим полем. При температурах ниже 12 К спектр электронного парамагнитного резонанса перестраивается в спектр ферромагнитного резонанса, в котором уже нельзя выделить вклады отдельных ионов. Аппроксимация спектра ферромагнитного резонанса уравнением Блоха–Бломбергена позволила по значению ширины линии рассчитать время спин-спиновой релаксации, которое уменьшается при дегидратации от 50 до 17 ps при температуре  $T = 4$  К.

#### Список литературы

- [1] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3084 (2007).
- [2] K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, M. Arai, H. Tokoro, S. Ohkoshi. *Eur. J. Inorg. Chem.* **26**, 4079 (2010).
- [3] О.В. Коплак, М.В. Кирман, А.И. Дмитриев, Н. Токоро, С. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **55**, 911 (2013).
- [4] R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 9347 (2000).
- [5] A. Shankar, S. Kumar, S. Thakur, R. Porwal, R.P. Pant. *Adv. Mat. Lett.* **3** (5), 415 (2012).
- [6] W. Low. *Paramagnetic Resonance in Solids*. Academic Press, New York–London (1960). 213 p.
- [7] H.-G. Liu, W.-C. Zheng, L. He. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology* **163**, 1 (2008).
- [8] S. Di Gregofuo, M. Greenblatt, J.H. Pifer. *Phys. Status Solidi B* **101**, K147 (1980).
- [9] A. Rahman. *New Advances in Analytical Chemistry*. Harwood Academic Publishers, Singapore (2000). 537 p.
- [10] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium Niobate. Defects. Photo-refraction and Ferroelectric Switching*. Springer, Berlin (2008). 248 p.