

06,08

ЭПР ионов Gd^{3+} в твердых растворах на основе сегнетоэлектрического германата свинца

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, В.Б. Гусева, А.В. Фокин

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики
Уральского государственного университета им. А.М. Горького,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2011 г.)

В кристаллах твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ обнаружено расщепление ЭПР-спектра одиночного иона Gd^{3+} на четыре интенсивных спектра, обусловленное появлением в трех ближайших германиевых сферах ионов кремния. Определена атомная структура наблюдаемых центров. На основе сравнения измеренного отношения интенсивностей компонент с результатами расчета концентраций ассоциаций Gd^{3+} с ионами кремния сделан вывод о преимущественной замене германия кремнием в кислородных тетраэдрах и одного из атомов германия в кислородных битетраэдрах.

1. Введение

Исследования диэлектрических, пьезоэлектрических, структурных и оптических свойств, а также переключения направления спонтанной поляризации в монокристаллах и керамических образцах сегнетоэлектрических твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ проведены авторами [1–9]. Структура $Pb_5Ge_3O_{11}$, содержащая германий-кислородные тетраэдры и битетраэдры, в сегнето- и параэлектрической фазах (структурный переход второго рода $P3 \leftrightarrow P\bar{6}$ при 450 К) получена авторами [10,11].

В работах [8,9] на основании результатов рентгеноструктурных исследований и измерений инфракрасных спектров сделан вывод, что в области концентраций кремния ($0 < x < 0.39$) ионы Si^{4+} замещают германий в одиночных тетраэдрах GeO_4 и один из двух ионов Ge в битетраэдрах Ge_2O_7 , тогда как авторы [1] считают, что в этом диапазоне происходит замена ионов Ge^{4+} на Si^{4+} только в одиночных тетраэдрах. Нельзя исключать и вариант, когда происходит замещение германия кремнием во всех позициях. Также в работах [1–9] предлагаются разные оценки пределов существования твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$. Авторами [1,8] с увеличением в кристаллах примеси кремния обнаружено уменьшение параметров элементарной ячейки ($\approx 0.3\%$ при концентрации Si 25 at.%).

Настоящая работа представляет исследование монокристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ методом электронного парамагнитного резонанса с целью определения характера замещения ионов германия кремнием.

2. Объекты и методика эксперимента

Исследовались монокристаллы $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$, выращенные методом Чохральского с $x = 0.15$ и 0.39 , содержащие, кроме того, 0.01% гадолиния в шихте. Из сравнения пиковых интенсивностей линий рентгенолю-

минесценции свинца и германия (линии кремния находятся вне рабочего диапазона частот приемника) в номинально чистом и легированном кремнием (15 at.%) образцах для концентрации кремния в $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ получено значение 20%. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker). Погрешность поддержания и измерения температуры образца составляла ± 1 К.

3. Результаты эксперимента

Спектр ЭПР тригонального центра (центр 1), представляющего одиночный высокоспиновый ($S = 7/2$) ион Gd^{3+} , в номинально чистом германате свинца исследован в [12,13]. Авторами этих работ было показано, что ион гадолиния замещает ион Pb^{2+} в позиции $Pb4$ (обозначения [11]), имеющей в сегнетоэлектрической фазе симметрию C_3 , а в парафазе — C_{3h} ; компенсация избыточного заряда Gd^{3+} осуществляется нелокально. Параметры спинового гамильтониана в определении [14]

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3 \sum_m b_{2m}O_{2m} + 1/60 \sum_m b_{4m}O_{4m} + 1/1260 \sum_m b_{6m}O_{6m}, \quad (1)$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} — спиновый оператор, b_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса, при комнатной температуре и $\mathbf{z} \parallel C_3$ приведены в табл. 1 [12].

Из рис. 1 видно, что в кристаллах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ наблюдаются сильное уширение сигналов и появление высокополевого плеча у перехода $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, однако незначительное изменение основных параметров ЭПР-спектра свидетельствует об идентичности структур твердых растворов и германата свинца. Узкий сигнал в твердых растворах, расположенный ниже центрального, принадлежит иону Cu^{2+} [15]. Слабые сигналы на

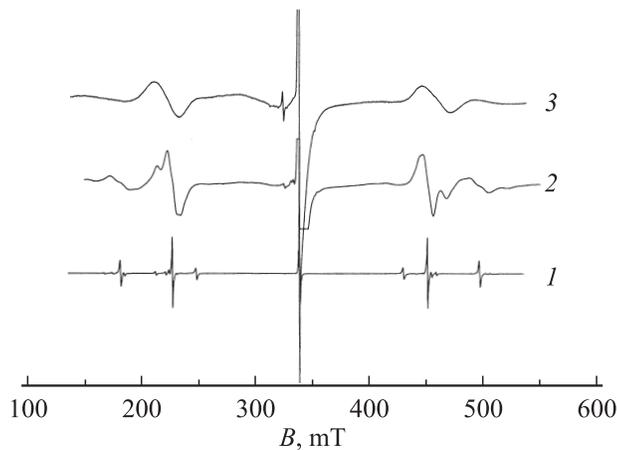


Рис. 1. Спектр ЭПР центров Gd^{3+} при $\mathbf{B} \parallel C_3$ (первая производная сигналов поглощения, B — индукция магнитного поля, $T = 295$ К) в номинально чистом (1) и содержащем 15 (2) и 39 at.% Si (3) германате свинца.

крыльях центра 1 в номинально чистом образце обусловлены переходами локально компенсированных центров Gd^{3+} [16,17]. ЭПР-сигналы образца $Pb_5(Ge_{0.61}Si_{0.39})_3O_{11}$, соответствующие переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, имеют едва заметную дублетную структуру. В спектре образца с 15% кремния из-за меньшей ширины линий все переходы (кроме $+1/2 \leftrightarrow -1/2$) демонстрируют четыре компонента; это хорошо видно из рис. 2 в спектре второй производной сигналов поглощения. Приблизительная симметричность наблюдаемого спектра при $\mathbf{B} \parallel C_3$ (рис. 1) позволяет соотнести эти компоненты с четырьмя типами центров, обозначенными на рис. 2 как Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3} , Gd_{Si4} . Следует отметить, что для центров Gd_{Si4} при уходе от ориентации $\mathbf{B} \parallel C_3$ наблюдается расщепление некоторых сигналов (на рис. 3 они помечены стрелками). Указанное расщепление, скорее всего, обусловлено существованием трех эквивалентных центров.

Таблица 1. Параметры тонкой структуры Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$ [12] и $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$, определенные из анализа ориентационного поведения резонансных положений ($T = 296$ К, F — среднеквадратичное отклонение, все величины даны в МГц)

Параметр	Центр 1 [12]	Gd_{Si1}	Gd_{Si2}	Gd_{Si3}	Gd_{Si4}
b_{20}	813	719	785	848	1001
b_{21}	—	—	—	—	-542
b_{22}	—	94	41	-17	-116
c_{21}	—	—	—	—	-353
c_{22}	—	—	—	—	15
b_{40}	-119	-121	-121	-118	-116
b_{60}	4	5.4	4	4.5	5.8
F	—	36	24	26	64

Оптимизация параметров спинового гамильтониана (диагональных и второго ранга) при описании ориентационного поведения (рис. 3) сигналов четырех наблю-

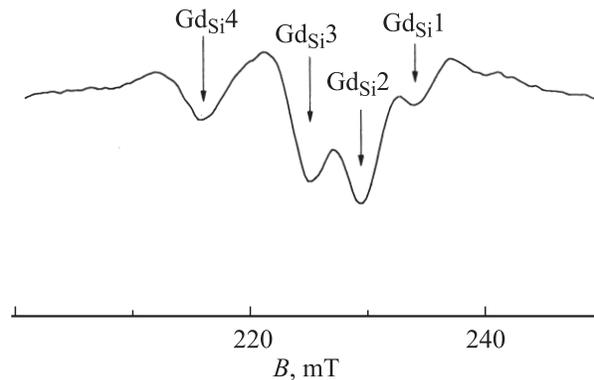


Рис. 2. Вторая производная ЭПР-спектра Gd^{3+} в $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ ($x = 0.15$) при $\mathbf{B} \parallel C_3$ и комнатной температуре в районе перехода $-1/2 \leftrightarrow -3/2$. Центрам сигналов соответствуют минимумы кривой.

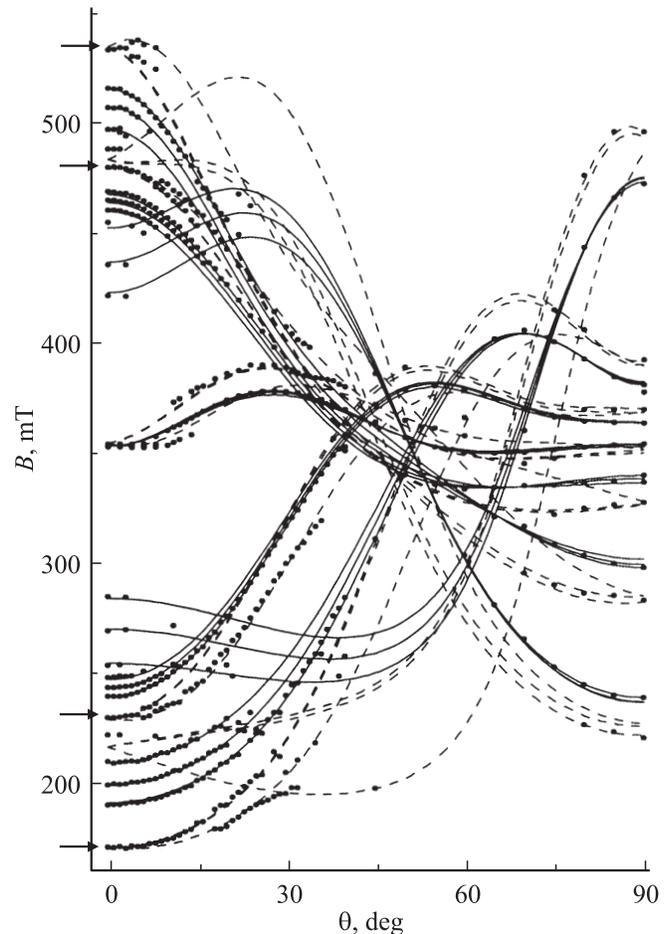


Рис. 3. Ориентационное поведение ЭПР-спектра Gd^{3+} в $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ при комнатной температуре. θ — полярный угол магнитного поля. Сплошные кривые — расчет для центров $Gd_{Si1}-Gd_{Si3}$, штриховые — для трех центров Gd_{Si4} , различающихся поворотом на $\pm 120^\circ$ вокруг C_3 .

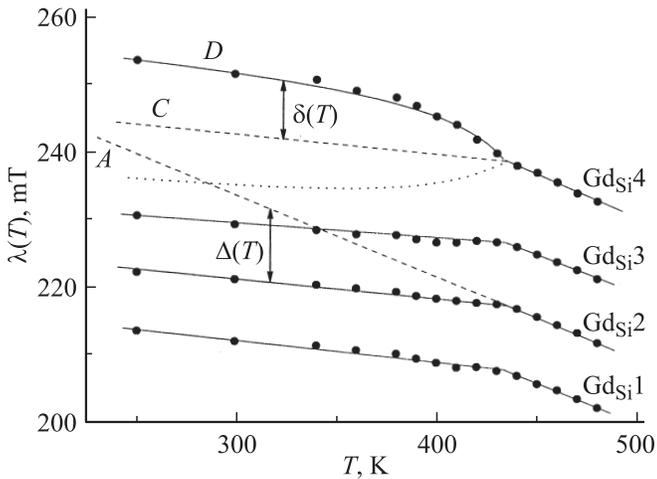


Рис. 4. Температурные зависимости величин $\lambda(T) = B_{\text{res}}(-1/2 \leftrightarrow -3/2) - B_{\text{res}}(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ четырех центров при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$. $\Delta(T) = -0.049(T_0 - T)$, $\delta(T) = 0.85\sqrt{T_0 - T}$. Точки — эксперимент.

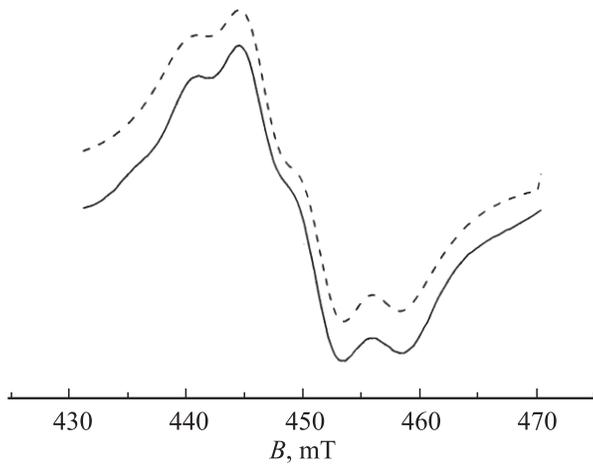


Рис. 5. Экспериментальный (сплошная кривая) и смоделированный (штриховая) вид переходов $1/2 \leftrightarrow 3/2$ центров GdSi_1 , GdSi_2 , GdSi_3 , GdSi_4 при 470 К и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$.

даемых центров привела к значениям, суммированным в табл. 1. Величины b_{43} и b_{63} считались равными соответствующим параметрам центра 1 ($b_{43} = 200$ МГц, $b_{63} = 4$ МГц). Введение в процедуру оптимизации недиагональных параметров спинового гамильтониана четвертого и шестого ранга нецелесообразно в связи с существенными погрешностями в резонансных положениях из-за большой ширины и перекрытия сигналов. Найденные параметры центра GdSi_4 свидетельствуют о его триклинной симметрии, при этом находят объяснение все наблюдаемые переходы при $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$ и в произвольной ориентации. Спектры GdSi_1 – GdSi_3 ввиду малости недиагональных параметров приближенно описываются гамильтонианом тригональной симметрии.

На рис. 4 показано измеренное температурное поведение величины $\lambda(T) = B_{\text{res}}(-1/2 \leftrightarrow -3/2) - B_{\text{res}}(1/2 \leftrightarrow 3/2)$, пропорциональной линейной комби-

нации параметров гамильтониана ($b_{20} - 6b_{40} + 7b_{60}$). Следует обратить внимание на то, что для трех центров наблюдается практически линейная температурная зависимость с изломом в районе сегнетоэлектрического перехода (аналогичная зависимость характерна для одиночных центров Gd^{3+} в германате свинца [18]), тогда как центр GdSi_4 демонстрирует более сложное поведение.

В результате симуляции спектра, близкого к экспериментальному, для переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ (рис. 5) путем суммирования четырех сигналов (форма линии — лоренциан) определено отношение интенсивностей компонент. Экспериментальные положения переходов и их ширина, имеющие погрешности из-за перекрытия сигналов, подвергались при симуляции небольшому варьированию. При комнатной температуре для центров GdSi_1 , GdSi_2 , GdSi_3 , GdSi_4 получено отношение интенсивностей $1 : 3 : 3 : 0.7$, при 470 К — $0.7 : 3 : 3 : 1.4$.

4. Влияние на парамагнитный резонанс Gd^{3+} ионов кремния

Логично предположить, что индивидуальные центры GdSi_1 – GdSi_4 обусловлены ионами Gd^{3+} , имеющими ион кремния в трех близких позициях Ge^{4+} , а также не имеющими близких Si^{4+} . Естественно, что в этом случае симметрия парамагнитного иона понижается до C_1 , и при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ все наблюдаемые сигналы будут представлять сумму переходов трех эквивалентных триклинных центров. Присутствие ионов кремния в более далеких позициях германия обуславливает лишь уширение линий.

Согласно работе [11], при комнатной температуре ближайшие к позиции Pb4 ионы германия расположены в позициях с координатами, приведенными в табл. 2. Ионы Ge2 и Ge3 входят в германий-кислородные битетраэдры, а Ge1 — в тетраэдры. В параэлектрической фазе в связи с повышением симметрии позиции Pb4 до C_{3h} парамагнитные центры Gd^{3+} с ионами Si^{4+} в позициях сфер I, II, III при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ становятся попарно эквивалентными. Центр GdSi_4 , спектр которого наиболее сильно отличается от спектра одиночного гадолиния,

Таблица 2. Сферические координаты ионов германия относительно Pb4 ($z \parallel \mathbf{C}_3$) в сегнетоэлектрической фазе ($T = 300$ К, обозначения позиций даны согласно [11])

Положение иона	Ge2	Ge3	Ge1	Ge1	Ge2	Ge3
$R, \text{Å}$	3.4	3.5	6.17	6.3	7.3	7.35
$\theta, ^\circ$	62	117	149	31	77	103
Сфера	I		II		III	
Элемент структуры	Битетраэдр		Тетраэдр		Битетраэдр	

скорее всего, следует отнести к центру, у которого ион Si^{4+} локализован в сфере I.

Эффективные ионные радиусы Ge^{4+} и Si^{4+} равны 0.039 и 0.026 nm [19] соответственно, в связи с чем следует ожидать сжатия кислородного тетраэдра, окружающего ион кремния. Указанное сжатие (при локализации кремния в позициях Ge2 и Ge3) приведет к деформации кислородного окружения Gd^{3+} , поскольку в ближайшем окружении Ge2 и Ge3 имеются два иона кислорода, являющиеся ближайшими соседями Pb4 и, следовательно, Gd^{3+} .

Для оценки влияния замены иона германия ионом Si^{4+} на величину аксиального параметра b_{20} центра Gd^{3+} мы использовали результаты суперпозиционного приближения для параметров тонкой структуры ЭПР-спектра второго ранга [20]

$$b_{20} = \sum_d K_{20}(\theta_d) [Z_d b_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + b_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^n], \quad (2)$$

где $K_{20}(\theta_d) = 1/2(3 \cos^2 \theta_d - 1)$ — угловой структурный фактор, R_d , θ_d — сферические координаты ближайших лигандов, $R_0 = 0.234$ nm, $b_{2p} = 6452$ MHz и $b_{2s} = 6900$ MHz — внутренние параметры модели для кислородного окружения, $n \approx 10$, Z_d — заряд лиганда.

Допуская сдвиг ионов кислорода тетраэдра в направлении Si^{4+} на величину 0.013 nm, в случае замещения Ge2 получаем увеличение $b_{20}(z \parallel C_3)$ на 75 MHz, а в случае замещения Ge3 — на 150 MHz. Помещение в позиции Ge2 или Ge3 двух ионов кремния приблизительно удваивает величину изменения b_{20} . Следует отметить, что использование внутренних параметров приближения [20] для одиночного центра Gd^{3+} приводит к величине $b_{20} \approx 4000$ MHz.

Проведенное нами моделирование с помощью программы GULP 3.4.9 (автор J.D. Gale) структуры германата свинца, содержащего в позиции Pb4 примесный ион гадолиния, дало заметные изменения как радиальных, так и угловых координат лигандов. Полученное таким образом новое окружение парамагнитного иона привело к уменьшению расчетной величины b_{20} на ≈ 500 MHz. И в этом случае увеличение величины b_{20} в результате замены германия на кремний в позициях Ge2 и Ge3 составляет также 75 и 150 MHz. Учитывая эти результаты, центр $Gd_{Si}4$, демонстрирующий изменение $\Delta b_{20} = b_{20}(Gd_{Si}4) - b_{20}(1) = 183$ MHz, следует отождествить с ионом Gd^{3+} , в ближайшей позиции Ge3 которого находится ион кремния.

5. Обсуждение результатов

Аналогичный вывод о структуре центра $Gd_{Si}4$ можно сделать при анализе температурного поведения резонансных положений сигналов (рис. 4). Температурное изменение диагональных параметров спинового гамильтониана, определяющее зависимости на рис. 4, в параэлектрической фазе обусловлено термическим расширением (сжатием) кристалла и спин-колебательным

взаимодействием [21]. В случае отсутствия сегнетоэлектрического перехода поведение $\lambda(T)$ центра $Gd_{Si}2$ ниже температуры структурного превращения, скорее всего, соответствовало бы штриховой прямой A, полученной экстраполяцией парафазной зависимости. И тогда $\Delta(T)$ на рис. 4 будет являться вкладом в $\lambda(T)$, обусловленным спонтанной поляризацией P.

Для парамагнитного центра, имеющего в группе симметрии параэлектрической фазы плоскость отражения σ_h , вклад в параметры b_{n0} может быть только квадратичным по поляризации P и, следовательно, при переходе второго рода линейным по $T_0 - T$ (T_0 — температура превращения). Появление в окружении дефекта, расположенного не в плоскости σ_h , понижает симметрию парамагнитного центра до триклинной и разрешает линейный по P вклад в b_{n0} . Естественно, что этот вклад будет уменьшаться в случае удаления дефекта от парамагнитного иона или при его приближении к σ_h .

Спектры $Gd_{Si}1 - Gd_{Si}3$, демонстрирующие в сегнетоэлектрической фазе зависимость $\Delta(T) \sim (T_0 - T)$, следует отнести к ионам Gd^{3+} , не имеющим дефектов в ближайшем окружении (Ge2 или Ge3). Для центра $Gd_{Si}4$ кроме вклада $\Delta(T) \sim (T_0 - T)$, обуславливающего зависимость, представленную штриховой прямой C, имеет место вклад $\delta(T) \sim +\sqrt{T_0 - T}$, учет которого дает зависимость D (рис. 4). На основании этого центр $Gd_{Si}4$ следует считать ионом гадолиния, имеющим в ближайшей позиции (Ge3) ион кремния. В этом случае должен существовать еще один центр с квазизеркальным расположением иона кремния (позиция Ge2) и имеющим линейный по P вклад $\delta(T) \sim -\sqrt{T_0 - T}$. Гипотетическое температурное поведение этого центра представлено на рис. 4 пунктирной линией; как видно при комнатной температуре величина Δb_{20} (или $\Delta\lambda(295 K)$) для него примерно вдвое меньше, чем для $Gd_{Si}4$. Косвенным подтверждением существования такого центра является различие в соотношении интенсивностей компонент $Gd_{Si}1 - Gd_{Si}4$ при комнатной температуре и в параэлектрической фазе.

Следует заметить, что $\lambda(T)$ центра $Gd_{Si}3$ в низкотемпературной фазе имеет несколько меньший наклон, чем $Gd_{Si}1$ и $Gd_{Si}2$. Это уменьшение может быть обусловлено наличием небольшого линейного по P вклада в $\lambda(T)$. И тогда центр $Gd_{Si}3$ следует связывать с присутствием кремния в германиевой сфере II, позиции которой расположены дальше от плоскости σ_h , чем в сфере III.

Количественно оценить влияние на спектр Gd^{3+} замены германия кремнием в позициях сфер окружения II и III (табл. 2) затруднительно в связи с удаленностью этих позиций и, следовательно, сложностью учета деформации ближайшего окружения гадолиния. Однако заметим, что угловой структурный фактор в (2) и, следовательно, вклад в b_{20} от точечного источника деформации при $\theta \approx 54.7^\circ$ меняет знак. Поскольку полярные углы ионов кремния в позициях германиевых сфер II и III имеют величину 31 и 77° (табл. 2), логично центр $Gd_{Si}2$ считать спектром одиночного иона гадолиния,

а центры $Gd_{Si}1$, $Gd_{Si}3$ — ионами Gd^{3+} , возмущенными наличием кремния в позициях германиевых сфер III и II. Несколько смущает уменьшение аксиального параметра b_{20} $Gd_{Si}2$ относительно параметра центра 1, поскольку в более плотной решетке $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ [1,8] следовало бы ожидать его увеличения.

Однако конкуренция в выражении (2) двух слагаемых с противоположными знаками и с существенно разными радиальными зависимостями может приводить при уменьшении объема элементарной ячейки и к уменьшению параметра b_{20} . Особенно слабо предсказуемым становится поведение b_{20} в случае изменения при сжатии решетки угловых координат лигандов.

Предполагая указанные выше (раздел 1) три схемы замены германия кремнием и используя формулу Бернулли, можно оценить вероятности того, что атомами кремния заняты одна, две или более различных позиций в окрестности парамагнитного иона и, следовательно, относительные интенсивности ЭПР-сигналов центров Gd_{Si} . В случае нахождения кремния только в одиночных тетраэдрах, согласно нашим расчетам, для образцов с 15% кремния можно ожидать лишь три типа сигналов со сравнимой интенсивностью (4 : 1.8 : 3.8): ион Gd, имеющий в позициях Ge1 один ион кремния, два и ни одного соответственно. Отсюда следует, что этот вариант замены германия кремнием в $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$ не реализуется.

В предположении возможности локализации кремния во всех позициях германия для центров Gd^{3+} с участием ионов кремния получается отношение населенностей 1.6 : 3 : 3.1 : 2.2 : 1.6. Аналогичный расчет при допущении замены германия кремнием в тетраэдрах и одного иона Ge в битетраэдрах дает отношение интенсивностей 1.1 : 3.1 : 2.7 : 1.8 : 1.2. Как видно, обе последние схемы предсказывают существование еще одного (пятого) довольно интенсивного центра (присутствие ионов Si в сферах I и II) с большим значением $\lambda(295\text{ K})$. Слабые сигналы, подходящие на роль переходов этого центра, наблюдаются на высокополюсовом крыле группы переходов $5/2 \leftrightarrow 3/2$ и низкополюсовом — переходов $-5/2 \leftrightarrow -3/2$, остальные переходы попадают под интенсивные сигналы иных центров.

Следует отметить, что проведенные расчеты учитывают центры, имеющие в трех ближайших германиевых сферах только один или два иона кремния, поскольку населенности центров с тремя ионами кремния невелики. При учете влияния на спектр центров с двумя ионами кремния предполагается аддитивность вкладов от двух примесных ионов Si в b_{20} и, следовательно, в $\lambda(295\text{ K})$. Это предположение основывается на слабой зависимости b_{40} и b_{60} от искажений окружения Gd^{3+} и на обнаруженном в разделе 4 удвоении Δb_{20} при добавлении в позиции типа Ge2, Ge3 второго иона кремния.

Как видно, наиболее близок к экспериментальному (0.7 : 3 : 3 : 1.4) отношению интенсивностей компонент в параэлектрической фазе вариант, предполагающий замену германия кремнием в тетраэдрах и одного Ge

в битетраэдрах. Однако большая погрешность в экспериментальном определении отношения компонент, а также существенные предположения в процедуре расчетов допускают замену германия кремнием и во всех позициях.

6. Заключение

В кристаллах $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ проведена идентификация парамагнитных центров Gd^{3+} , имеющих в ближайшем окружении ионы кремния. Оценены параметры тонкой структуры второго ранга. Интерпретация наблюдаемых в ЭПР спектров допускает замещение ионов германия ионами кремния как в тетраэдрах, так и в битетраэдрах и, следовательно, является аргументом в пользу утверждения авторов [8,9].

Авторы благодарны В.А. Чернышову и А.Д. Горлову за полезные обсуждения результатов, а С.А. Суевалову за проведение рентгеновских исследований.

Список литературы

- [1] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. *J. Appl. Phys.* **43**, 4907 (1972).
- [2] W. Eysel, R.W. Wolf, R.E. Newnham. *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 185 (1973).
- [3] V.L. Salnikov, S.Yu. Stephanovich, V.V. Chetchkin, M.V. Pentegova, Yu.Ya. Tomashpolskii, Yu.N. Venetsev. *Ferroelectrics* **8**, 491 (1974).
- [4] А.Г. Белоус, В.В. Демьянов, Ю.Н. Веневцев. *ФТТ* **19**, 1694 (1977).
- [5] Е.В. Синяков, В.В. Гене, А.Я. Крейчерек. *ФТТ* **21**, 1223 (1979).
- [6] Е.В. Синяков, А.Я. Крейчерек. *ФТТ* **22**, 1856 (1980).
- [7] K. Matsumoto, N. Kobayashi, K. Takada, K. Takamatsu, H. Ichimura, K. Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl., 24-2, 466 (1985).
- [8] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. *Кристаллография* **26**, 349 (1980).
- [9] М.Х. Рабаданов, Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, А. Петрашко. *Нано- и микросистемная техника* **10**, 6 (2006).
- [10] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. *Ferroelectrics* **9**, 1 (1975).
- [11] Y.J. Iwata. *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 961 (1977).
- [12] В.А. Важенин, Ю.А. Шерстков, К.М. Золотарева. *ФТТ* **17**, 2485 (1975).
- [13] В.А. Важенин, Л.И. Левин, К.М. Стариченко. *ФТТ* **23**, 2255 (1981).
- [14] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.*
- [15] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. *ФТТ* **31**, 187 (1989).
- [16] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. *ФТТ* **29**, 409 (1987).
- [17] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. *ФТТ* **29**, 2530 (1987).
- [18] А.Е. Никифоров, А.И. Кроткий, В.А. Важенин, Ю.М. Карташев. *ФТТ* **21**, 2900 (1979).
- [19] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [20] L.I. Levin. *Phys. Status Solidi B* **134**, 275 (1986).
- [21] С.А. Bates, H. Szymczak. *Phys. Status Solidi B* **74**, 225 (1976).