

Радиационные парамагнитные центры в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

© А.Е. Носенко, Р.Е. Лещук, Б.В. Падляк, А.А. Сельский

Львовский государственный университет им. И. Франко,
290602 Львов, Украина

(Поступила в Редакцию 15 июля 1996 г.
В окончательной редакции 15 января 1997 г.)

Исследованы спектры ЭПР, дополнительного оптического поглощения, кинетика накопления и распада радиационных парамагнитных центров в композиционно-разупорядоченных кристаллах тригонального Са-галлогерманата. Определены параметры спин-гамильтониана, описывающего наблюдаемые спектры ЭПР при комнатной температуре. Установлено, что радиационные парамагнитные центры в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ представляют собой O^- -центры в общих 6g-позициях структуры, стабилизированные вакансией ионов Ge^{4+} в тетраэдрических 2d-позициях.

Соединения $\text{A}_3\text{B}_x\text{C}_{5-x}\text{O}_{14}$ со структурой тригонального Са-галлогерманата (пространственная группа $P321$) в настоящее время являются перспективными материалами для перестраиваемых лазеров. Среди известных твердотельных лазерных матриц, активированных ионами Nd^{3+} , они являются самыми низкороговыми [1]. В ряде тригональных кристаллов $\text{A}_3\text{B}_x\text{C}_{6-x}\text{O}_{14}$ получено рекордно широкополосное перестраиваемое стимулированное излучение ($\Delta\lambda = 0.77-1.25 \mu\text{m}$) на электронно-колебательном переходе ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ионов Cr^{3+} , в том числе и с самоумножением частоты генерации [1-3]. Однако в соединениях $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ под влиянием высокоэнергетического облучения при комнатной температуре формируются центры окраски (ЦО) [4], природа и механизмы образования которых до настоящего времени окончательно не выяснены. Для других кристаллов со структурой Са-галлогерманата литературные данные по исследованию ЦО, насколько нам известно, отсутствуют. Известно, что образование ЦО в лазерных кристаллах приводит к снижению КПД, увеличению порога и даже к полному исчезновению генерации. Поэтому возможность широкого применения монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в качестве активных лазерных сред существенно зависит от их радиационной стойкости. Выбор оптимальных технологических условий получения высококачественных радиационно стойких лазерных элементов невозможен без знания природы и механизмов образования дефектов, возникающих в них под воздействием ионизирующих излучений. Особый интерес с фундаментальной точки зрения представляет изучение влияния разупорядочения кристаллической структуры на процесс образования радиационных дефектов, их электронную структуру и спектроскопические характеристики.

Целью настоящей работы является исследование природы, локальной симметрии и электронной структуры радиационных парамагнитных центров, возникающих в кристаллах тригонального Са-галлогерманата в результате УФ- и рентгеновского облучения при комнатной температуре.

1. Образцы и методика эксперимента

Кристаллы высокого оптического качества и химической чистоты были получены по методу Чохральского с использованием ВЧ-нагрева на технологической установке "Донец-1". В качестве исходных компонент употреблялись окись галлия (Ga_2O_3), двуокись германия (GeO_2) и карбонат кальция (CaCO_3). Все исходные компоненты шихты были марки ОСЧ. Исследования спектров оптического поглощения проводились на спектрофотометре "Specord M40". Спектры поглощения ЦО получали путем вычитания спектров поглощения облученных образцов из спектров поглощения, записанных до облучения, а также непосредственно дифференциальным методом. В последнем случае в канал сравнения устанавливался необлученный образец таких же размеров, как и исследуемый. Исследования спектров ЭПР проводились на серийном радиоспектрометре X-диапазона ($\nu = 9.4 \text{ GHz}$) РЭ-13066, модифицированном специально сконструированным гониометром, в режиме высокочастотной (100 kHz) модуляции магнитного поля при температурах 300 и 77 К. Образцы для исследования спектров ЭПР вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов размером $2.5 \times 2.5 \times 10 \text{ mm}$. Ориентация образцов осуществлялась рентгенодифракционным методом с точностью 0.5° . Угловые зависимости спектров ЭПР исследовались в кристаллографических плоскостях (0001) и (10 $\bar{1}$ 0). Образцы облучались при помощи лампы ДКсЭЛ-2000 (нефильтрованным излучением и через фильтр УФС-2) и на рентгеновской установке УРС-55 ($\text{Cu}\alpha$ -излучение, $U = 45 \text{ kV}$, $I = 12 \text{ mA}$) при 300 К. Эксперименты по изучению термостабильности ЦО в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ проводились методами термовысвечивания, изотермического и изохронного отжига в температурном интервале 295-550 К. Спектры термовысвечивания регистрировались интегрально фотомножителем ФЭУ-84.

2. Экспериментальные результаты

Коротковолновый край поглощения неактивированных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ находится при 250 nm. УФ-облучение приводит к окрашиванию кристаллов, в результате чего в спектрах поглощения появляется сложная полоса дополнительного поглощения (ДП) в области 270–800 nm (рис. 1). Кинетика накопления наведенного поглощения имеет сублинейный характер и тенденцию к насыщению.

Комплексное использование методов термовысвечивания, изотермического и изохронного отжига позволило установить, что спектр ДП исследуемых монокристаллов после оптического окрашивания состоит из четырех широких полос с максимумами 275, 330, 375 и 500 nm, которые можно отнести к двум типам ЦО.

В процессе окрашивания исследуемые кристаллы запасают светосумму. Кривая термовысвечивания (ТВ) кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ после УФ-облучения в течение 30 min и зависимость $\Delta K(T)$ при изохронном отжиге приведены на рис. 2. Кривая ТВ содержит один пик с максимумом при 335 K. Нагрев кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ до 380 K приводит к полному распаду ЦО с полосой ДП с максимумом при $\lambda = 330$ nm, которые мы будем называть ЦО1. Наблюдается также их полное разрушение при комнатной температуре в течение двух недель. Прогрев облученных образцов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ до температуры 380 K приводит наряду с распадом ЦО1 к более четкому выделению полос ДП с максимумами 275, 375 и 500 nm, соответствующих ЦО другого типа (ЦО2). Дальнейшее термообеспечение приводит к синхронному уменьшению интенсивности полос 275, 375 и 500 nm, а нагрев образцов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ до $T = 630$ K — к восстановлению исходных спектров оптического поглощения.

Отметим, что в необлученных номинально чистых монокристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при $T = 77$ и 300 K сигналы ЭПР парамагнитных центров (ПМЦ) не наблюдались. После их УФ-облучения был зарегистрирован сложный спектр ЭПР (рис. 3). Анализ этого спектра

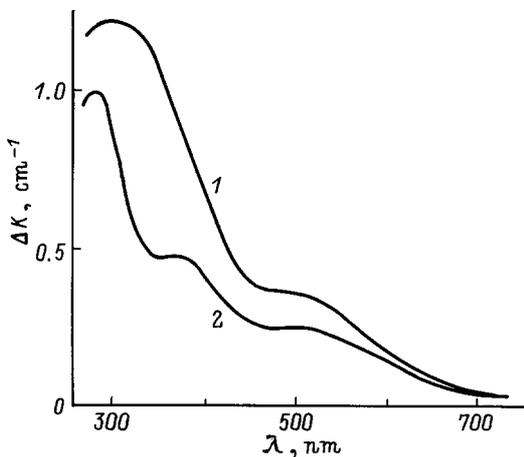


Рис. 1. Спектры ДП фотоокрашенных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при $T = 300$ K (1) и после прогрева до $T = 380$ K (2).

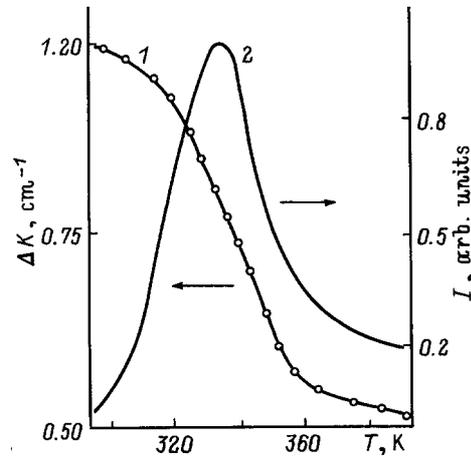


Рис. 2. Спектр изохронного отжига фотоокрашенного кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ($\lambda = 330$ nm) (1) и спектр термовысвечивания (2).

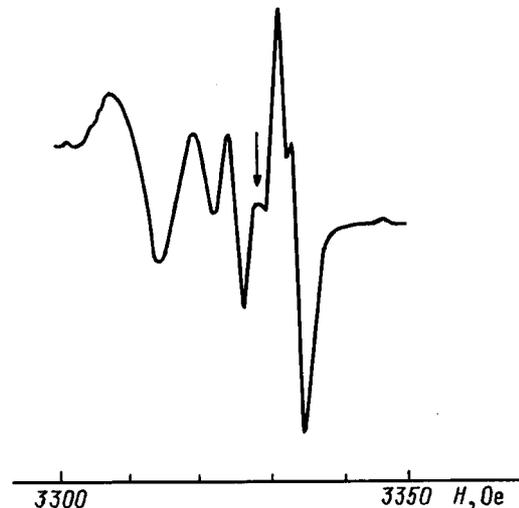


Рис. 3. Спектр ЭПР монокристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ после УФ-облучения. Ориентация вектора магнитного поля соответствует углам $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 15^\circ$. Стрелкой указаны линии ПМЦ2.

показал, что он состоит из двух спектров существенно различной интенсивности (соотношение интенсивностей 7:1). Спектр большей интенсивности от центров, которые в дальнейшем будем называть ПМЦ1 (ПМЦ2 — центры, обуславливающие спектр меньшей интенсивности), состоит из трех групп линий. В каждой группе при определенных ориентациях наблюдаются две линии равной интенсивности (рис. 3). Максимальное разрешение спектра наблюдается в ориентациях типа $\mathbf{H} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle$, что соответствует осям второго порядка, а в ориентации $\mathbf{H} \parallel [0001]$ (ось третьего порядка) все линии сходятся в одну широкую асимметричную линию. Ширина линий также заметно зависит от ориентации монокристаллов в магнитном поле. Линии имеют минимальную ширину ($\Delta H_{pp} \cong 2$ Oe) в ориентациях, близких к направлениям

типа $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, и максимальную ($\Delta H_{pp} \cong 3.5 \text{ Oe}$) в ориентациях, перпендикулярных этим направлениям. Для определения локальной точечной симметрии наведенных радиацией ПМЦ изучалась полная угловая зависимость в кристаллографических плоскостях (0001) и (10 $\bar{1}0$). Отметим, что исследование угловых зависимостей спектра ЭПР ПМЦ1 усложнено из-за того, что линии в некоторых ориентациях разделяются не полностью, а максимальный размах спектра составляет всего 25 Oe. Спектры ЭПР в характерных ориентациях и их угловые зависимости в плоскостях (0001) и (10 $\bar{1}0$) приведены на рис. 4, 5. В плоскости (10 $\bar{1}0$) (рис. 5, b) для части линий в низкополевой области спектра наблюдается очень слабая угловая зависимость. Поэтому положения линий в этой области спектра были рассчитаны в приближении спин-гамильтониана, включающего анизотропное зеемановское взаимодействие с g -тензором ромбической симметрии. Расчетные значения совпали с экспериментальными в контрольных точках. Небольшие отклонения расчетных значений от экспериментальных, выраженные в асимметрии линий в низкополевой области спектра, обусловлены, по-видимому, более низкой симметрией спектров ЭПР. Как видно из рис. 5, a, все три группы линий ПМЦ1 имеют одинаковые угловые зависимости, сдвинутые на 60° одна относительно другой. Линии ЭПР в каждой группе сдвинуты на 10°. В ориентациях $\mathbf{H} \parallel L_2 \parallel [1\bar{2}10]$ и $\mathbf{H} \parallel [10\bar{1}0]$ все линии одной из групп сливаются в одну, а четыре других сливаются в две попарно (рис. 4, b, c). Анализ угловых зависимостей каждой из наблюдаемых резонансных линий спектра ПМЦ1 показал, что наблюдаемый спектр обусловлен центрами со спином 1/2, главные оси g -тензора которых не совпадают с кристаллографическими осями. По измеренным значениям g -фактора в различных ориентациях методом наименьших квадратов были определены главные значения и ориентации главных осей g -тензора в приближении ромбической симметрии. Они приведены в табл. 1.

Спектр ЭПР ПМЦ2 состоит из трех линий, полную угловую зависимость которых не удалось проследить из-за их малой интенсивности и наложения линий от

Таблица 1. Главные значения и ориентация главных осей g -тензора ПМЦ1 и ПМЦ2

	Значение g -тензора	θ , deg	φ , deg
ПМЦ1	$g_z = 2.0029 \pm 0.0005$	72.3 (67)	4.8 (5.3)
	$g_x = 2.0180 \pm 0.001$	72.3	94.8
	$g_y = 2.0134 \pm 0.001$	17.7	4.8
ПМЦ2	$g_z = 2.0053 \pm 0.002$	90	0
	$g_x = 2.0186 \pm 0.002$	90	90
	$g_y = 2.0160 \pm 0.002$	0	0

Примечание. φ и θ — углы в сферической системе координат относительно осей второго и третьего порядков соответственно (в скобках дано направление связи O(2)–Ge(2d)). Направления осей ПМЦ2 выбраны в системе координат, оси которой совпадают с кристаллографическими направлениями $[1\bar{2}10]$, $[10\bar{1}0]$, $[0001]$.

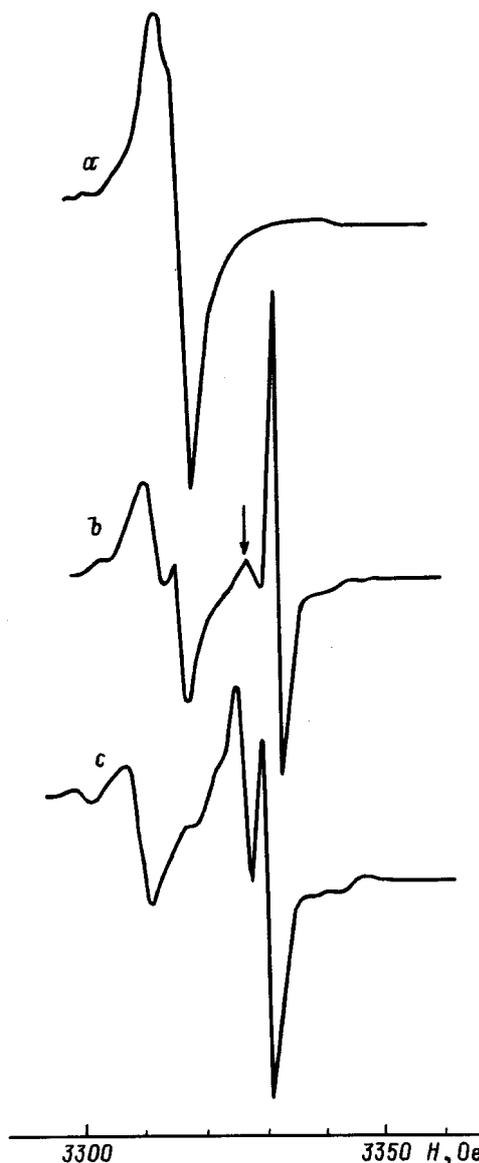


Рис. 4. Спектр ЭПР монокристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ после УФ-облучения в ориентациях $\mathbf{H} \parallel [0001]$ (a), $\mathbf{H} \parallel [1\bar{2}10]$ (b), $\mathbf{H} \parallel [10\bar{1}0]$ (c). Стрелкой указана одна из линий спектра ПМЦ2.

спектра ПМЦ1. Поэтому угловая зависимость спектра ЭПР ПМЦ2 была рассчитана (рис. 5).

Были исследованы зависимость амплитуды сигнала от дозы облучения и кинетика распада центров. Кинетические кривые накопления парамагнитных центров, так же как и аналогичные кривые для ЦО, имеют сублинейный характер и тенденцию к насыщению. Скорость распада центров сильно зависит от температуры. Так, если при нагревании облученных образцов до температуры примерно 353 К происходит полный распад центров в течение 1 min, то при комнатной температуре за несколько часов интенсивности линий ЭПР облученных образцов заметно не меняются. Концентрации ПМЦ1 и ПМЦ2 имеют одинаковые дозовые зависимости, а их

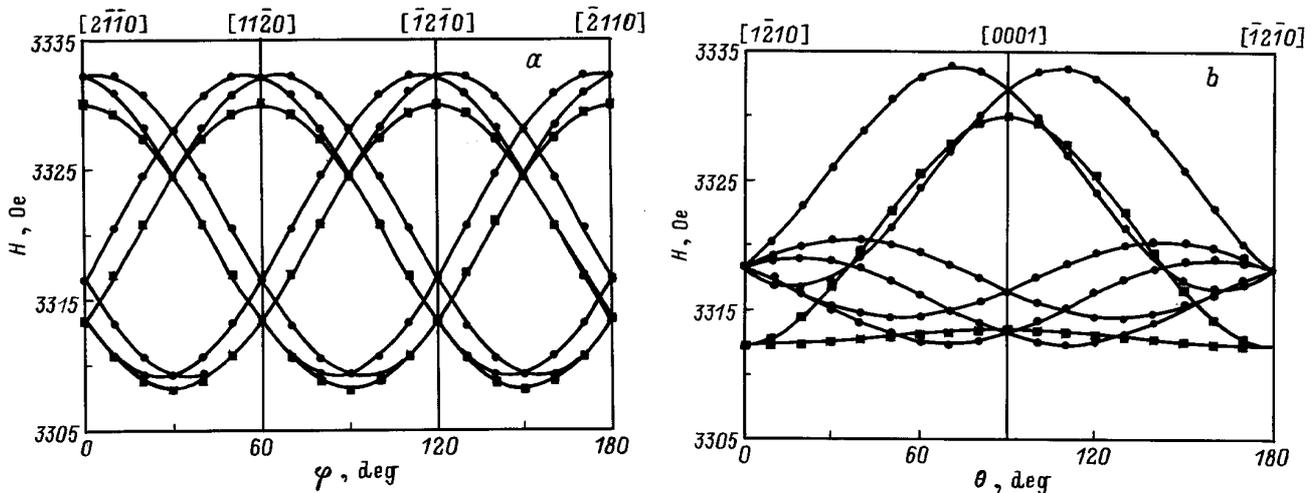


Рис. 5. Угловые зависимости спектров ЭПР ПМЦ1 и ПМЦ2 в кристаллографических плоскостях (0001) (a), (1010) (b). Кружки соответствуют ПМЦ1, а квадраты — ПМЦ2.

кривые термического разрушения идентичны. ПМЦ1 и ПМЦ2 возникают при воздействии на образец УФ- и рентгеновского облучения и исчезают одновременно при нагревании до 380 К.

3. Обсуждение результатов и модель радиационных центров

Литературные данные по исследованию радиационных ПМЦ в кристаллах изучаемого структурного типа отсутствуют. Поэтому природу радиационных ПМЦ в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ мы попытались объяснить на основе анализа кристаллической структуры, спектров ЭПР, оптического поглощения и термолюминесценции, а также сравнения их с результатами экспериментальных и теоретических работ по исследованию радиационных ПМЦ в других окислах.

Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ детально описана в [1,5]. Она образована тетраэдрическими слоями, перпендикулярными оси *c*, между которыми расположены слои из искаженных томсоновских кубов, заселенных крупными ионами (3*e*-позиции), и октаэдров (1*a*-позиции). Тетраэдрические слои состоят из тетраэдров двух типов. Тетраэдры первого типа (2*d*-позиции) расположены на оси третьего порядка, а второго (3*f*-позиции) сгруппированы вокруг октаэдров по закону тройной оси. Кристаллографические характеристики позиций ионов, возможные типы и локальная симметрия парамагнитных центров в структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, катионы Ga^{3+} и Ge^{4+} распределены по 1*a*- и 3*f*-позициям структуры статистически. Соотношение $\text{Ga}^{3+} : \text{Ge}^{4+}$ в 1*a*- и 3*f*-позициях определено по среднеатомным расстояниям в работе [6]. Однако статистика заполнения 1*a*- и 3*f*-позиций катионами Ga^{3+} и Ge^{4+} изменяется от образца к образцу, зависит от технологических условий роста кристаллов и существенно влияет на их спектроскопические свойства.

Соответствие кинетических кривых накопления и распада радиационных ПМЦ и ЦО1 дает основание предположить, что полоса ДП с максимумом при 330 nm и сигнал ЭПР соответствуют центрам одной природы. Тенденция кинетических кривых накопления ПМЦ и ЦО1 к насыщению свидетельствует о том, что механизм возникновения центров связан с наличием точечных дефектов кристаллической решетки. Наиболее вероятными собственными дефектами кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ являются вакансии ионов германия из-за преобладающего испарения GeO_2 по сравнению с остальными компонентами шихты в процессе роста кристалла [1]. Компенсация избыточного заряда вакансий катионов Ge^{4+} в кристаллах данного типа может осуществляться за счет перераспределения катионов Ga^{3+} и Ge^{4+} по 1*a*- и 3*f*-позициям структуры.

Величины компонент и анизотропия *g*-тензора (табл. 1) свидетельствуют о дырочной природе ПМЦ. Наличие шести линий от шести магнитно-неэквивалентных позиций дают основание предположить, что радиационные ПМЦ локализованы в общих 6*g*-позициях, занятых анионами O^{2-} (табл. 2). Как видно из табл. 2, в кристаллической структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ различают два типа кислородных 6*g*-позиций: O(2) и O(3) с координационными числами 4 и 3 соответственно. Сравнение ориентаций главных магнитных осей *z* ПМЦ1 и направлений связей от ионов кислорода на ионы ближайшего окружения показало, что направления осей *z* близки к направлениям связей O(2)–Ge(2*d*) (табл. 1). Следовательно, можно предположить, что исследуемый ПМЦ представляет собой дырку, локализованную на ионе кислорода O(2), которая стабилизирована вакансией германия в тетраэдрической 2*d*-позиции (рис. 6). Как видно из табл. 2, каждый кислород O(2) имеет в ближайшем окружении один ион Ge^{4+} в 2*d*-позиции, два Ca^{2+} в 3*e*-позициях и один Ga^{3+} или Ge^{4+} в 3*f*-позициях.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики позиций ионов и основные типы парамагнитных центров в структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

Типы кристаллографических позиций, занятых ионами	1a	2d		3e	3f	6g	
Группы локальной симметрии, G_α	32 (D_3)	3(C_3)		2 (C_2)	2 (C_2)	1 (C_1)	
k_α/k_α^M	1/1	2/2		3/3	3/3	6/6	
Распределение ионов по позициям	$\text{Ga}^{3+}:\text{Ge}^{4+} = 1:4$	Ge^{4+}	O^{2-} (1)	Ca^{2+}	$\text{Ga}^{3+}:\text{Ga}^{4+} = 3:2$	O^{2-} (2)	O^{2-} (3)
Координационное число	6	4	4	8	4	4	3
Ионы, входящие в первую координационную сферу	6 O(3)	1 O(1), 3 O(2)	Ge (2d), 3Ca (3e)	2 O(1), 2 O(3), 4 O(2)	2 O(2), 2 O(3)	Ge (2d), Ga:Ge (3f), 2Ca (3e)	Ga:Ge (3f), Ga:Ge (1a), Ca (3e)
Тип координационного полиэдра	Октаэдр	Тетраэдр	Тетраэдр	Томсоновский куб	Тетраэдр	Тетраэдр	
Тип возможных парамагнитных центров	Тригональные	Тригональные	Тригональные	Моноклинные	Моноклинные	Триклинные	Триклинные
Количество магнитно-неэквивалентных позиций	1	2	2	3	3	6	6

Примечание. В таблице применяются следующие обозначения: α — типы позиции, G_α — точечные подгруппы пространственной группы $R321$, k_α — число (кратность) эквивалентных точек пространственных решеток в элементарной ячейке, k_α^M — магнитная кратность спектра ЭПР.

Отсутствие суперсверхтонкой структуры от ядер ^{69}Ga в ^{71}Ga (ядерный спин изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga $I = 3/2$, природное содержание — 60,4 и 39,6% соответственно), которая описана в [7,8], свидетельствует о том, что 3f-позиции по соседству с парамагнитным O-центром заполнены преимущественно катионами Ge^{4+} . Этот вывод хорошо согласуется со сделанным выше предположением о локальной компенсации эффективного отрицательного заряда вакансии Ge^{4+} . Небольшие различия в углах между осью z и направлением O(2)–Ge (2d) можно объяснить локальным искажением кристаллической структуры, вызванным вакансией Ge^{4+} в 2d-позиции. Из анализа угловых зависимостей, кинетики накопления и распада ПМЦ можно предположить, что спектры от ПМЦ1 и ПМЦ2 обусловлены центрами одного типа с различным локальным окружением. Аналогичные низкосимметричные дырочные O⁻ центры наблюдались в облученных кристаллах SiO_2 , AlPO_4 , GaPO_4 , Al_2O_3 и описаны в ряде работ [9–16].

Электронная конфигурация иона O⁻ имеет вид $1s^2 2s^2 2p^5$, а его основное состояние — 2P. Кристаллическое поле расщепляет этот энергетический уровень на орбитальный синглет $A(p_z)$ и орбитальный дублет $E(p_x, p_y)$. Электронный переход между этими двумя состояниями определяет оптическое поглощение O⁻-центров.

Температурная область разрушения дырочных центров в первом приближении определяется зарядом дефекта, стабилизирующего O⁻-центр. Согласно результатам работ [9–11], O⁻-центры, стабилизированные катионными вакансиями с эффективными зарядами –2 и –3, стабильны до температур 360 и 450 К соответственно. Область температурной стабильности O⁻-центров в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ($T < 380$ К) свидетельствует о частичной компенсации эффективного заряда катионной вакансии ионами Ge^{4+} в 3f-позициях.

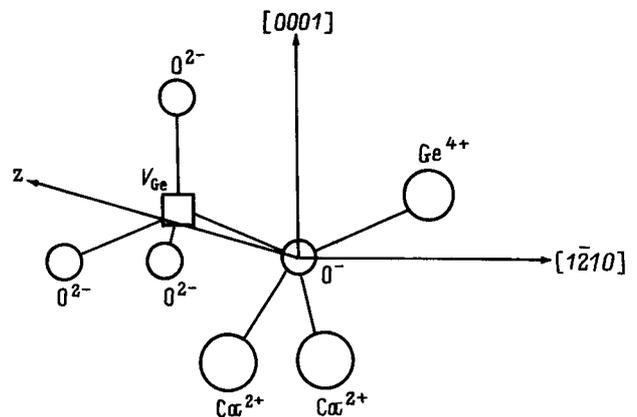


Рис. 6. Кристаллографическая модель O⁻-центра в решетке $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Таким образом, установлено, что после рентгеновского и УФ-облучения в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ возникают ПМЦ со спином $1/2$, которые характеризуются полосою ДП с максимумом 330 nm и спектром ЭПР триклинной симметрии. На основании проведенных исследований можно заключить, что наиболее вероятной моделью радиационных ПМЦ является дырка, локализованная на кислороде $\text{O}(2)$ рядом с вакансией Ge^{4+} в тетраэдрических $2d$ -позициях. Статистика заполнения $3f$ -позиций в первой катионной координационной сфере по соседству с O^- -центром отличается от приведенной в табл. 2, поскольку эти позиции заняты преимущественно Ge^{4+} . В заключение отметим, что исследования ПМЦ в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, обогащенных ядрами изотопа ^{73}Ge (природное содержание — 7.7% , ядерный спин $I = 9/2$), методами ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса позволяет уточнить предложенную модель O^- -центра в кристаллах тригонального Са-галлогерманата. Однако эти вопросы выходят за рамки настоящей работы и могут составить предмет отдельных исследований.

Авторы благодарны Л.Г. Аксельруду за кристаллохимический анализ структуры $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Список литературы

- [1] Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. А.А. Каминского. Наука, М. (1986). 272 с.
- [2] А.П. Войтович, А.Е. Носенко, А.Г. Базылев, В.С. Калинов, В.В. Кравчишин, Р.Е. Лещук. ЖПС **59**, 4, 705 (1989).
- [3] A.A. Kaminskii, A.V. Butashin, A.A. Demidovich, V.G. Koptev, B.K. Mill, A.P. Shkadarevich. Phys. Stat. Sol. **112**, 1, 197 (1989).
- [4] A.E. Nosenko, B.V. Padyak, R.Ye. Leshchuk, A.A. Selskii. Abstracts of Conf. on Radiation Effects in Insulators-7 (REI-7) (Sept. 6–10). Nagoya, Japan (1993).
- [5] Е.Л. Белоконова, Н.В. Белов. ДАН СССР **260**, 1363 (1981).
- [6] Б.В. Миль, А.В. Буташи, А.М. Эллерн. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **19**, 10, 1715 (1983).
- [7] Б.Ю. Падляк, А.Е. Носенко, В.М. Максименко, В.В. Кравчишин. ФТГ **35**, 9, 2393 (1993).
- [8] А.Е. Носенко, Б.В. Падляк. ФТГ **31**, 2, 245 (1989).
- [9] Н.Ю. Константинов, Л. Карасева, В.В. Громов. ДАН СССР **255**, 3, 631 (1980).
- [10] M.M. Abraham, Y. Chen, W.P. Unruh. Phys. Rev. **B9**, 4, 1842 (1974).
- [11] V. Maffeo, A. Herve. Phys. Rev. **B13**, 4, 1940 (1976).
- [12] R.H. Bartram, C.E. Swenberg, J.T. Fournier. Phys. Rev. **139**, 3A, 941 (1965).
- [13] R.T. Cox. Solid State Commun. **9**, 22, 1989 (1971).
- [14] H.T. Tohver, B. Henderson, Y. Chen, M.M. Abraham. Phys. Rev. **B5**, 8, 3276 (1972).
- [15] A. Requdt, G. Lehmann. Phys. Stat. Sol. (b) **127**, 2, 695 (1985).
- [16] F.J. Adrian, A.N. Jette, J.M. Spaeth. Phys. Rev. **B31**, 6, 3923 (1985).