

Особенности диэлектрической проницаемости поликристаллических сегнетоэлектриков (роль областей Шоттки)

© А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета, 344104 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 марта 2003 г.)

Рассмотрено влияние связанных с границами кристаллитов областей Шоттки на диэлектрическую проницаемость поликристаллических диэлектриков. Учитывается зависимость диэлектрических свойств таких областей от направления спонтанной поляризованности в прилегающей области кристаллита. Показано, что немонотонная зависимость диэлектрической проницаемости и ее относительного изменения от толщины кристаллита под действием одноосного давления обусловлены наличием доменной структуры.

Нарушение химических связей на границах кристаллитов поликристаллических сегнетоэлектриков приводит к появлению локализованных акцепторных состояний. При заполнении этих состояний границы кристаллитов приобретают локализованный отрицательный заряд, а вблизи границ кристаллитов формируется обедненная отрицательным зарядом область Шоттки, в которой электрическое поле является весьма значительным, что может влиять на соотношение величин диэлектрической проницаемости в области Шоттки ϵ_s и внутриобъемной части кристаллита (ϵ_v) [1]. В работах по описанию диэлектрических свойств сегнетоэлектрических поликристаллов и тонких пленок рассматривается наличие приповерхностной области с особыми по отношению к объему кристаллита диэлектрическими характеристиками [2,3], однако не принимается во внимание влияние на свойства этой области доменной структуры сегнетоэлектриков. Произведем учет доменной структуры в рамках концентрации областей Шоттки для описания некоторых аномалий диэлектрических свойств поликристаллов: немонотонного поведения при уменьшении толщины кристаллита d , величины диэлектрической проницаемости ϵ (рис. 1) [4,5], а также зависимости от d знака относительного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon/\epsilon$ под действием давления σ [6,7] (рис. 2).

1. Описание модели

При описании влияния на ϵ поверхности кристаллита в работах [2,3] приповерхностный слой рассматривался диэлектрическим с малой величиной ϵ_s . Это соответствует учету только поляризующего влияния электрического поля локализованных поверхностных зарядов области Шоттки (рис. 3, *a*, конфигурация 1, где P_s — спонтанная поляризованность). В областях поляризации сегнетоэлектрика поляризованность P близка к состоянию насыщения, и поэтому величина диэлектрической проницаемости этих областей действительно меньше диэлектрической проницаемости внутриобъемной части кристаллита. Однако в областях Шоттки происходит не только поляризация, но и переполяризации сегне-

тоэлектрика (конфигурации 2, 3 на рис. 3, *a*), что приводит к существенному экранированию приповерхностного электрического поля и соответственно к большой величине ϵ_s [8]. В сегнетоэлектриках-полупроводниках локальное увеличение ϵ в области Шоттки оказывает влияние на транспорт подвижных носителей заряда, что проявляется в виде позисторного [9], варисторного, фотовольтаического [10] эффектов, асимметрии вольт-амперных характеристик [11]. Рассмотрим ϵ неполяризованного кристаллита в виде прямоугольного параллелепипеда, ребра которого направлены вдоль кристаллографических осей, для слабых (меньше коэрцитивного поля) измерительных полей E_m . Основными конфигурациями расположения P_s для тетрагональной фазы в объеме кристаллита относительно некоторой его поверхности при $E_m = 0$ являются конфигурации, представленные на рис. 3, *a*, а также получаемые из конфигурации 3 (рис. 3, *a*) изменением направления вектора P_s на 90,

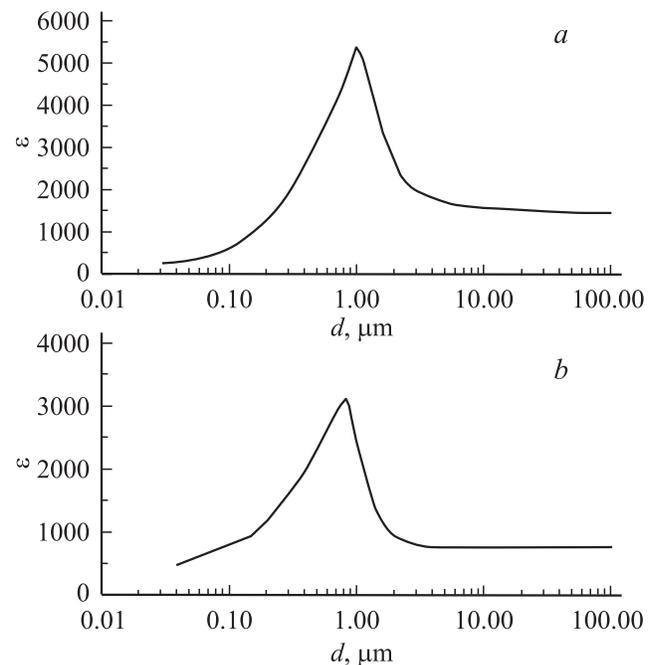


Рис. 1. Зависимости ϵ от d : экспериментальная для BaTiO_3 [4,5] (*a*), расчетная (*b*)

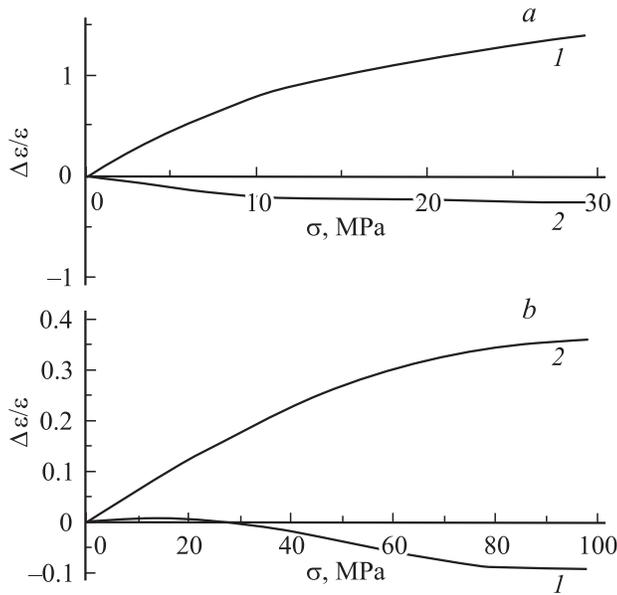


Рис. 2. Экспериментальные зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon$ от σ для BaTiO_3 [7] при одностороннем сжатии (1) и двустороннем растяжении (2): для монокристалла (а), для поликристалла (б).

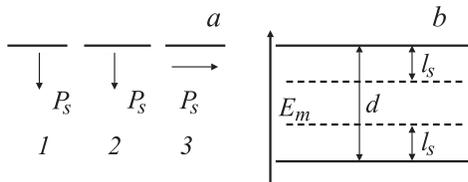


Рис. 3. Схемы расположения относительно поверхности кристаллитов: P_s в объеме кристаллитов (а) и E_m (б).

180 и 270° при сохранении параллельности P_s выделенной поверхности кристаллита. Пусть измерительное поле направлено перпендикулярно выбранной поверхности кристаллита (рис. 3, б, где l_s — толщина области Шоттки). Тогда конфигурации 1, 2 и 3 сопоставляются соответственно c - и a -доменам [2]. Если использовать для описания диэлектрических свойств поликристалла модель конденсатора [1–3] и считать, что все конфигурации на рис. 3, а представлены в поликристалле равновероятно, то ϵ кристаллита при этом опишется таким выражением

$$\epsilon = \frac{1}{6}(\epsilon_1 + \epsilon_2 + 4\epsilon_3). \quad (1)$$

Здесь величины $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, соответствующие конфигурациям 1–3 (рис. 3, а), определяются соотношениями

$$\frac{1}{\epsilon_i} = \frac{2l_s}{\epsilon_{si}d} + \frac{d - 2l_s}{\epsilon_{vi}d}; \quad (2)$$

$$2l_s < d \leq 2l_s + l_d, \quad i = 1, 2, 3;$$

$$\frac{1}{\epsilon_i} = \frac{2l_s}{\epsilon_{si}d} + \frac{l_d}{\epsilon_{vi}d} + \frac{d - 2l_s - l_d}{6d} \left(\frac{1}{\epsilon_{v1}} + \frac{1}{\epsilon_{v2}} + 4 \frac{1}{\epsilon_{v3}} \right), \quad (3)$$

$$2l_s + l_d < d, \quad i = 1, 2, 3.$$

Величины $\epsilon_{si}, \epsilon_{vi}$ ($i = 1, 2, 3$) — диэлектрические проницаемости области Шоттки и внутриобъемной части кристаллита для соответствующих конфигураций, l_d — толщина домена. Величина l_s определяется условием электронейтральности (4). Ввиду локальности происходящих процессов возникающее при переполяризации изменение деполяризующего поля компенсируется полем пространственного заряда области Шоттки, что связывает величину изменения поляризованности ΔP в областях переполяризации и величину l_s соотношениями

$$l_s = \frac{qn_s}{Q} \quad (4)$$

$$\Delta P \approx l_s Q. \quad (5)$$

Здесь n_s — плотность заполненных локализованных состояний на поверхности кристаллита, Q — плотность пространственного заряда области Шоттки, q — элементарный электрический заряд. При условии $2P_s > qn_s > P_s$ выражения (4), (5) приводят к соотношению $2P_s > \Delta P > P_s$. Тогда при переполяризации P_s в поле области Шоттки для конфигурации 3 (рис. 3, а) достигается состояние насыщения, а для конфигурации 2 такое состояние не достигается, что приводит к $\epsilon_{s2} \sim 10^4 - 10^5$. Оценка величины ϵ_{s2} произведена с помощью выражения (6), где ϵ_0 — электрическая постоянная, $E_c \sim 10^5 - 10^6$ В/м — величина коэрцитивного поля в области Шоттки [8], $P_s \sim 0.1$ С/м² [12]

$$\epsilon_{s2} \approx \frac{\Delta P}{\epsilon_0 E_c} \approx \frac{P_s}{\epsilon_0 E_c}. \quad (6)$$

Поскольку для конфигурации 1, как и для конфигурации 3, достигается состояние насыщения, $\epsilon_{s1}, \epsilon_{s3} \sim 10 - 100$ [1]. Для c -доменов $\epsilon_{v1}, \epsilon_{v2} \sim 300$, для a -доменов $\epsilon_{v3} \sim 10^4$ [12]. С учетом приведенных оценок величин $\epsilon_{si}, \epsilon_{vi}$ можно записать соотношение

$$\epsilon_{s1}, \quad \epsilon_{s3} < \epsilon_{v1}, \quad \epsilon_{v2} \ll \epsilon_{v3}, \quad \epsilon_{s2}. \quad (7)$$

2. Результаты расчетов

Рассмотрим асимптотическое поведение ϵ , исходя из (1)–(3). При $d > l_d > l_s$ (толстый кристаллит) в силу условия (7) получаем выражение, описывающее участок стабилизации ϵ для больших d (рис. 1).

$$\epsilon \approx 3\epsilon_{v1}. \quad (8)$$

Рассмотрим $d < l_d$ (тонкий кристаллит). При $l_s < d < l_s(\epsilon_{v3}/\epsilon_{s3}) < l_d$ и $l_s < d < l_d < l_s(\epsilon_{v3}/\epsilon_{s3})$ получаем соотношение (9), которое описывает влияние областей Шоттки на начальный рост ϵ в зависимости от d на рис. 1,

$$\epsilon = \frac{1}{3}\epsilon_{v1} + \frac{2}{3}\epsilon_{s3} \frac{d}{2l_s} - \frac{1}{6}\epsilon_{v1} \frac{\epsilon_{v1}}{\epsilon_{s1}} \frac{l_s}{d}. \quad (9)$$

При $l_s(\epsilon_{v3}/\epsilon_{s3}) < d < l_d$ проявляется бóльшая величина ϵ_{v3} , обусловленная конфигурацией 3 на рис. 3, а

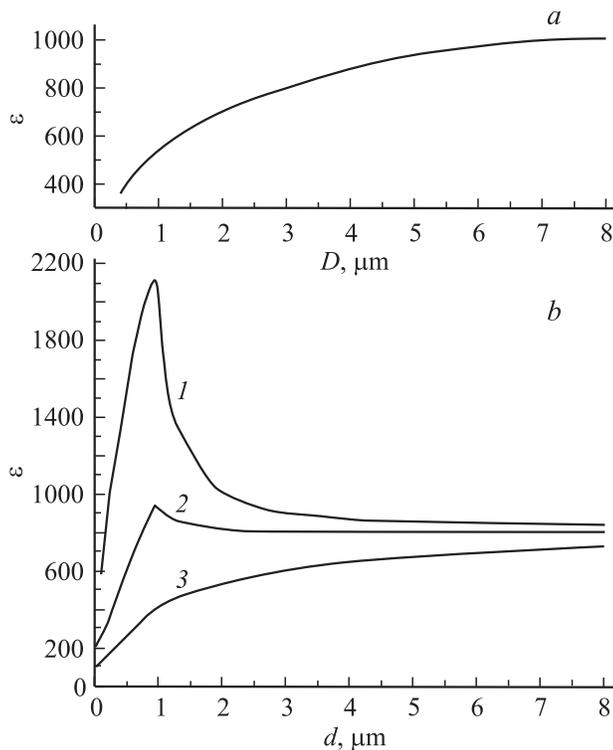


Рис. 4. Экспериментальная (а) зависимость ϵ от D для BaTiO_3 [2], расчетные (б) зависимости ϵ от d для $\epsilon_{s1} = \epsilon_{s3} = 100$ (1), 30 (2), 10 (3).

(a -домены), что приводит к соотношению (10), которое описывает резкое возрастание ϵ до величин $\sim 10^3 - 10^4$ при $d \sim l_d \sim 10^{-6}$ м (рис. 1),

$$\epsilon = \frac{2}{3} \epsilon_{v3} - \frac{2}{3} \epsilon_{v3} \frac{\epsilon_{v3}}{\epsilon_{s3}} \frac{2l_s}{d}. \quad (10)$$

Резкое увеличение ϵ при переходе от крупнозернистых ($d \sim 10^4$ м) к мелкозернистым ($d \sim 10^{-6}$ м) поликристаллам в [13] объясняется ростом упругих напряжений в поликристаллическом материале с уменьшением величины d , что должно приводить к уменьшению тетрагональности кристаллической решетки. Однако такое объяснение ставится под сомнение тем экспериментальным фактом [14], что степень тетрагональности решетки мелкозернистых поликристаллов и порошков, полученных разрушением поликристаллов, одинакова. В работе [15] высокие значения ϵ в мелкозернистых материалах объясняются действием уменьшающих эффектов насыщения деполяризующих полей, что также маловероятно из-за компенсации деполяризующих полей свободными зарядами. На рис. 1, б представлены удовлетворительно согласующиеся с экспериментом (рис. 1, а) результаты наших расчетов зависимости ϵ от d при $l_s = 10^{-8}$ м, $l_d = 5 \cdot 10^{-7}$ м, $\epsilon_{s1} = 200$, $\epsilon_{s2} = 9000$, $\epsilon_{s3} = 250$, $\epsilon_{v1} = \epsilon_{v2} = 300$, $\epsilon_{v3} = 7000$. Экспериментальные зависимости ϵ от толщины поликристаллических сегнетоэлектрических пленок D (рис. 4, а) [2] в противоположность результатам работы [5] (рис. 1, а) не обнаруживают немонотонного поведения с участком резкого

возрастания, хотя с уменьшением толщины пленки становится меньше и средний размер кристаллита [2]. Это можно объяснить тем, что в данном случае не выполняется соотношение $l_s(\epsilon_{v3}/\epsilon_{s3}) < d < l_d$, обеспечивающее появление асимптотики (10). Расчетные зависимости ϵ от d при различных значениях ϵ_{s1} , ϵ_{s3} (кривые 1–3 на рис. 4, б), полученные при $l_s = 10^{-8}$ м, $l_d = 5 \cdot 10^{-7}$ м, $\epsilon_{s2} = 9000$, $\epsilon_{v1} = \epsilon_{v2} = 300$, $\epsilon_{v3} = 7000$ с помощью соотношений (1)–(3), показывают, что варьирование величин ϵ_s области Шоттки приводит к получению согласия с экспериментом (рис. 4, а).

Рассмотрим, как давление сказывается на ϵ сегнетоэлектриков. На рис. 5, а представлены экспериментальные результаты для моно- и поликристаллов при гидростатическом сжатии, когда исключается перестройка доменной структуры. Увеличение ϵ при этом обусловлено изменением величин ϵ_{si} , ϵ_{vi} при уменьшении под давлением температуры фазового перехода T_c . Результаты расчета зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon$ от величины давления σ для температуры $T = T_c - 50$ при $l_s = 10^{-7}$ м, $l_d = 10^{-6}$ м, представленные на рис. 5, б, согласуются с экспериментальными данными (рис. 5, а). Расчеты для $d = 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-6}$ м моделируют соответственно случаи монокристалла и поликристалла. Меньшая величина $\Delta\epsilon/\epsilon$ в поликристаллических материалах по отношению к монокристаллическим обусловлена тем, что в поликристаллах вклад величины ϵ_{v1} в формирование ϵ становится меньше и возрастает вклад величины ϵ_{v3} , которая в отличие от ϵ_{v1} при гидростатическом сжатии с ростом давления уменьшается (см. таблицу). Величины ϵ_{v1} , ϵ_{si} ($i = 1, 2, 3$) получены с помощью термодинамического

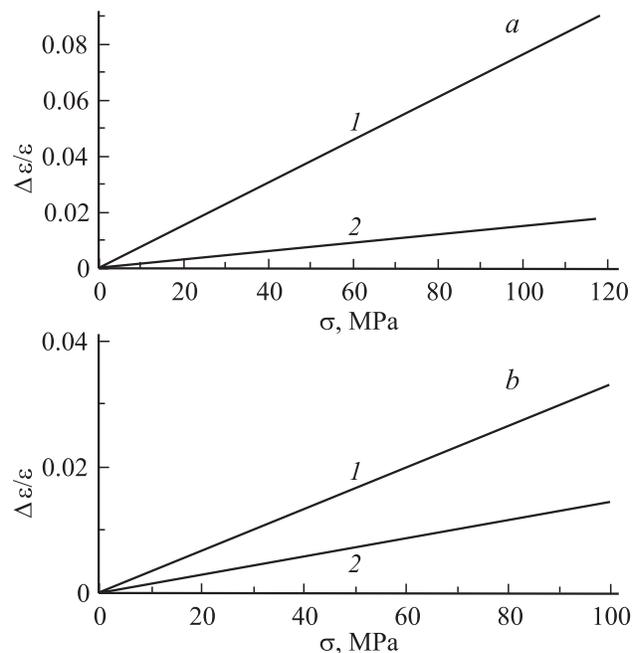


Рис. 5. Зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon$ от σ при гидростатическом сжатии для монокристалла (1), для поликристалла (2): экспериментальная для BaTiO_3 [7] (а), расчетные (б) при $d = 10^{-4}$ (1), $4 \cdot 10^{-6}$ м (2).

Расчетные ε_v для различных конфигураций расположения P_s (рис. 3, а)

ε_v	$\sigma, \text{МПа}$					
	0		20		100	
	$T = T_c - 50$	$T = T_c - 100$	$T = T_c - 50$	$T = T_c - 100$	$T = T_c - 50$	$T = T_c - 100$
ε_{v1}	302	162	307	164	331	170
ε_{v3}	1424	4133	1394	3845	1290	3093

потенциала (11) [16], при этом величина напряженности электрического поля в области Шоттки полагалась равной 10^7 V/m [2].

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \alpha (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4} \beta_1 (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + \beta_2 (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_3^2) + \frac{1}{6} \gamma_1 (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \gamma_2 (P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)) \\ & + \gamma_3 P_1^2 P_2^2 P_3^2 - (E_1 P_1 + E_2 P_2 + E_3 P_3) \\ & - q_{11} (\sigma_1 P_1^2 + \sigma_2 P_2^2 + \sigma_3 P_3^2) \\ & - q_{12} (\sigma_1 (P_2^2 + P_3^2) + \sigma_2 (P_1^2 + P_3^2) + \sigma_3 (P_1^2 + P_2^2)) \\ & - q_{44} (\sigma_4 P_2 P_3 + \sigma_5 P_1 P_3 + \sigma_6 P_1 P_2). \end{aligned} \quad (11)$$

Теперь рассмотрим влияние на ε одностороннего сжатия и двустороннего растяжения (рис. 2). Изменение ε при этом в несколько раз больше, чем при гидростатическом давлении, и не может быть поэтому объяснено влиянием давления на величины ε_{si} , ε_{vi} . Поскольку известно, что под действием одноосного и двусосного давления доменная структура поликристаллических сегнетоэлектриков перестраивается [17], проанализируем воздействие этого явления на ε . Пусть производится одностороннее сжатие в направлении внешнего измерительного поля E_m (рис. 3, б). При этом уменьшается доля c -доменов (конфигурации 1 и 2 на рис. 3, а) и увеличивается доля a -доменов (конфигурации 3). Тогда влияние давления на ε описывают соотношения (12)–(14), где $0 \leq A \leq 1$ — доля доменов, в которых под действием давления произошли 90° повороты P_s ,

$$\varepsilon = \frac{1}{6} \varepsilon_1 (1 - A) + \frac{1}{6} \varepsilon_2 (1 - A) + \frac{2}{3} \varepsilon_3 \left(1 + \frac{A}{2} \right), \quad (12)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_i} = \frac{2l_s}{\varepsilon_{si}d} + \frac{d - 2l_s}{\varepsilon_{vi}d}, \quad 2l_s < d \leq 2l_s + l_d, \quad i = 1, 2, 3, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_i} = & \frac{2l_s}{\varepsilon_{si}d} + \frac{l_d}{\varepsilon_{vi}d} + \frac{d - 2l_s - l_d}{6d} \\ & \times \left(\frac{1 - A}{\varepsilon_{v1}} + \frac{1 - A}{\varepsilon_{v2}} + 4 \frac{1 + 0.5A}{\varepsilon_{v3}} \right), \\ & 2l_s + l_d < d, \quad i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (14)$$

Расчетные зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ от степени изменения доменной структуры, полученные с помощью соотношений (12)–(14) при $l_s = 7 \cdot 10^8 \text{ m}$, $l_d = 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $\varepsilon_{s1} = 10$, $\varepsilon_{s2} = 9000$, $\varepsilon_{s3} = 10$, $\varepsilon_{v1} = \varepsilon_{v2} = 300$, $\varepsilon_{v3} = 7000$ и представленные на рис. 6, качественно согласуются с экспериментом (рис. 2). Расчеты для $d = 10^{-4}$ и 10^{-6} m моделируют соответственно случаи монокристалла и поликристалла. Выражения (12)–(14) позволяют получить соотношение (15), приближенно описывающее поведение величины $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ при одностороннем сжатии

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \approx \mp A. \quad (15)$$

В выражении (15) знаки $-$ и $+$ относятся к тонким и толстым кристаллитам соответственно. Возрастание величины ε для толстых кристаллитов обусловлено увеличением при одностороннем сжатии числа a -доменов. С уменьшением размера кристаллитов все большую роль в формировании ε играют области Шот-

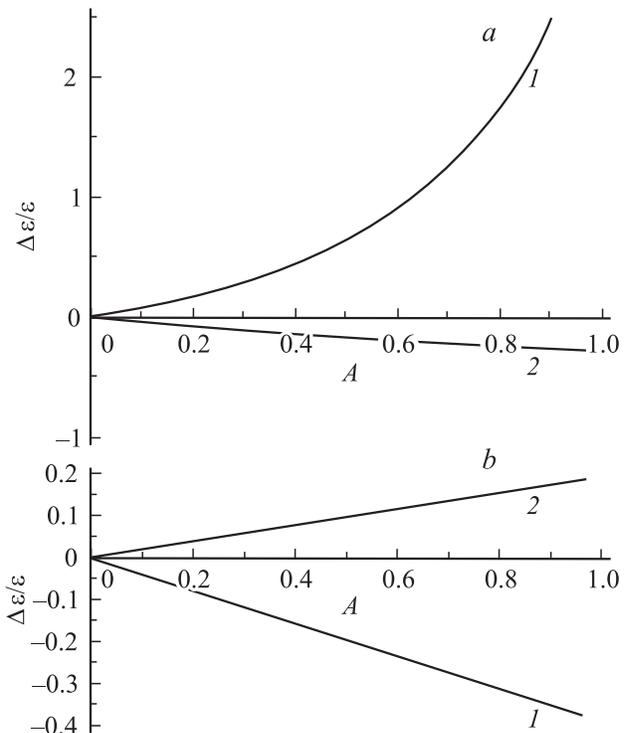


Рис. 6. Расчетные зависимости $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ от A при одностороннем сжатии (1) и двустороннем растяжении (2): $d = 10^{-4}$ (а), $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (б).

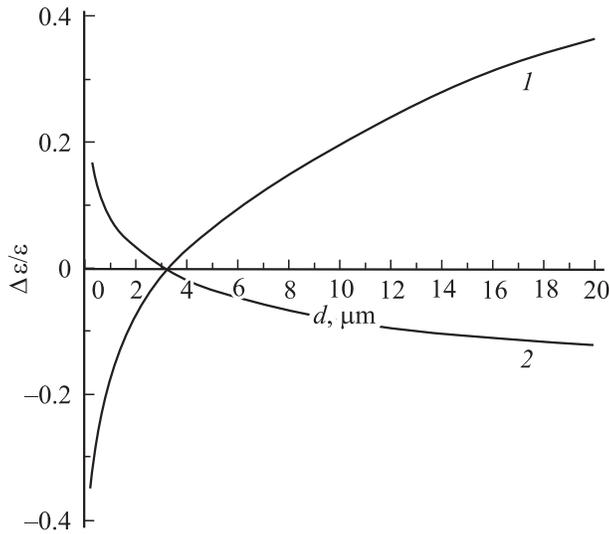


Рис. 7. Расчетные зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon$ от d при одностороннем сжатии (1) и двустороннем растяжении (2) для $A = 0.5$.

тки, поэтому поведение $\Delta\epsilon/\epsilon$ для тонких кристаллитов определяется тем, что вследствие изменения при одностороннем сжатии доменной структуры диэлектрическая проницаемость областей Шоттки убывает.

Рассмотрим реакцию ϵ на двустороннее растяжение, когда измерительное поле E_m (рис. 3, b) направлено вдоль одного из направлений растяжения. Тогда влияние давления на ϵ описывают соотношения

$$\epsilon = \frac{1}{6} \epsilon_1 \left(1 + \frac{A}{2}\right) + \frac{1}{6} \epsilon_2 \left(1 + \frac{A}{2}\right) + \frac{1}{3} \epsilon_3 \left(1 + \frac{A}{2}\right) + \frac{1}{3} \epsilon_3 (1 - A), \quad (16)$$

$$\frac{1}{\epsilon_i} = \frac{2l_s}{\epsilon_{si}d} + \frac{d - 2l_s}{\epsilon_{vi}d}, \quad 2l_s < d \leq 2l_s + l_d, \quad i = 1, 2, 3, \quad (17)$$

$$\frac{1}{\epsilon_i} = \frac{2l_s}{\epsilon_{si}d} + \frac{l_d}{\epsilon_{vi}d} + \frac{d - 2l_s - l_d}{6d} \times \left(\frac{1 + 0.5A}{\epsilon_{v1}} + \frac{1 + 0.5A}{\epsilon_{v2}} + 2 \frac{1 + 0.5A}{\epsilon_{v3}} + 2 \frac{1 - A}{\epsilon_{v3}} \right), \quad 2l_s + l_d < d, \quad i = 1, 2, 3. \quad (18)$$

Расчетные зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon$ от степени изменения доменной структуры, полученные с помощью соотношений (16)–(18) и представленные на рис. 6, качественно согласуются с экспериментом (рис. 2). Выражения (16)–(18) позволяют получить соотношение, приближенно описывающее поведение величины $\Delta\epsilon/\epsilon$ при двустороннем растяжении, именно

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \approx \pm \frac{A}{2} \quad (19)$$

знаки + и – относятся к тонким и толстым кристаллитам соответственно.

В соответствии с выражением (19) реакция на сжатие и растяжение у толстых и тонких кристаллитов противоположны по знаку, что проявляется и в экспериментальных зависимостях (рис. 2). На рис. 7 представлены расчетные зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon$ от d при механическом сжатии и растяжении для $A = 0.5$ ($l_s = 7 \cdot 10^{-8}$ м, $l_d = 8 \cdot 10^{-7}$ м, $\epsilon_{s1} = 10$, $\epsilon_{s2} = 9000$, $\epsilon_{s3} = 10$, $\epsilon_{v1} = \epsilon_{v2} = 300$, $\epsilon_{v3} = 7000$). При уменьшении d в области $d \sim l_d$ происходит изменение знака величины $\Delta\epsilon/\epsilon$ как при одностороннем сжатии, так и при двустороннем растяжении.

Итак, наличие областей Шоттки и доменной структуры приводит к большому разнообразию явлений в поликристаллических сегнетоэлектриках, и в том числе при выполнении условия $l_s(\epsilon_{v3}/\epsilon_{s3}) < d < l_d$ к немонотонной зависимости ϵ от d , когда проявляется большая величина ϵ для a -доменов. Если число a -доменов под давлением увеличивается, то ϵ внутриобъемной части кристаллита возрастает, а ϵ области Шоттки убывает. Это приводит к противоположным знакам $\Delta\epsilon/\epsilon$ под действием одноосного давления для поли- и монокристаллов.

Список литературы

- [1] Ф.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [2] В.П. Дудкевич, Е.Г. Фесенко. Физика сегнетоэлектрических пленок. Изд-во Рост. ун-та, Ростов-на-Дону. (1979). 192 с.
- [3] A.K. Tagantsev. *Ferroelectrics* **184**, 79 (1996).
- [4] G. Arlt, D. Hennings, G. de With. *J. Appl. Phys.* **58**, 4, 1619 (1985).
- [5] R. Waser. *Integrated Ferroelectrics* **15**, 1, 39 (1997).
- [6] И.А. Ижак. *ЖТФ* **27**, 5, 953 (1957).
- [7] Я.М. Ксендзов, Б.А. Ротенберг. *ФТТ* **1**, 4, 637 (1959).
- [8] А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко. *ФТТ* **42**, 11, 2060 (2000).
- [9] А.Н. Павлов. *ФТТ* **36**, 3, 579 (1994).
- [10] A.N. Pavlov, I.P. Raevsky. *Ferroelectrics* **214**, 157 (1998).
- [11] A.N. Pavlov, I.P. Raevsky, M.A. Malitskaya, I.A. Sizkova. *Ferroelectrics* **174**, 35 (1995).
- [12] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [13] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami. *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 1, 33 (1966).
- [14] F.M. Bradley. *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 5, 293 (1968).
- [15] A.K. Goswami, L.E. Cross, W.R. Buessem. *J. Phys. Soc. Jap.* **24**, 2, 279 (1968).
- [16] J.S. Capurso, W.A. Schulze. *J. Amer. Cer. Soc.* **81**, 2, 347 (1998).
- [17] В.П. Дудкевич, В.В. Кулешов, А.В. Турик. *ЖТФ* **47**, 10, 2168 (1977).