

УДК 537.226.4

ФАЗОВАЯ КАРТИНА КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25–700 °С

© 2011 г. В. В. Ахназарова, Л. А. Шилкина, О. Ю. Кравченко, Л. А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

E-mail: olukrav@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2010 г.

Изучено влияние закрытой пористости (2 и 10%) бессвинцовой керамики (на основе ниобата натрия) на последовательность фазовых превращений в ней в интервале температур 25–700 °С. Установлено различие фазовых картин в относительно плотных и сильнопористых керамиках.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрос интерес к пористым керамикам (ПК) с различным характером и степенью “рыхлости” структуры. Это обусловлено их практической востребованностью, связанной с уникальной совокупностью электрофизических свойств, не реализуемых в плотных объектах: высокими продольной и объемной пьезочувствительностями, фактором приема, степенью пьезоанизотропии при резке (на порядок), сниженной (по сравнению с исходным материалом) механической добротностью, что благоприятствует повышению отношения сигнал/шум, подавлению паразитных резонансов и, как следствие, улучшению разрешающей способности и чувствительности ПК-датчиков ([1] и ссылки в ней). При этом внимание исследователей преимущественно сосредоточено на ПК, в которых в качестве “разрыхлителя” выступают ничем не заполненные каналы пор (связность 3–3, открытая пористость). Основами таких ПК чаще всего являются твердые растворы из окрестности морфотропной области системы $Pb(Zr,Ti)O_3$ [1], реже – соединения $PbTiO_3$ [2], $PbNb_2O_6$ [2], $PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ [3]. Только в последние годы начаты работы по созданию и исследованию бессвинцовых ПК [4–6], ставшие особенно актуальными после принятия в ряде европейских стран законов, запрещающих использование в электротехнических отраслях Pb-содержащих изделий [7].

Настоящая работа посвящена исследованию фазовой картины в ниобате натрия (НН) в интервале 25–700 °С с варьируемой в широких пределах пористостью [5, 6].

ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Образцы НН получены по обычной керамической технологии путем двухстадийного твердофазного синтеза при 800–850 °С с промежуточ-

ным помолом и гранулированием порошков и последующего спекания при 1220 °С в течение 2 ч. Варьированием давления при брикетировании гранулированных синтезированных порошков получены образцы керамик с пористостью (p) от 2 до 13.6%.

В таком НН, как было установлено в [5], во всем интервале изменений пористости при комнатной температуре сохраняется характерная для него ромбическая симметрия с моноклинными (M) перовскитными подъячейками разной мультиплетности: ($M_4 + M_2$) в интервале $2.0 \leq p \leq 6.2\%$ и единственной (M_4) при $p > 6.2\%$. Последняя свойственна антисегнетоэлектрическому (АСЭ) состоянию НН (пр. гр. $Pbma$, P -фаза [8]), удвоенная – сегнетоэлектрическому (СЭ) (пр. гр. $P2_1ma$, Q -фаза [9]). Исчезновение Q -фазы при увеличении p связывалось с прерыванием “цепей поляризации” в сильнопористом НН [5].

Для высокотемпературных исследований выбраны образцы с $p = 2$ и 10%, принципиально отличающиеся фазовым составом при $T = 25^\circ\text{C}$. Рентгенографическое изучение НН с различной p проводили в интервале 25–700 °С методом порошковой дифракции на дифрактометре АДП с гониометром фирмы VEB Freiburger Präzisionsmechanik (Германия), (схема фокусировки по Брэггу–Брентано) с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения. Шаг по температуре – переменный (5–25°) с выдержкой при каждой температуре в течение 10 мин. Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике [10] с точностью для линейных величин – $\pm 0.003 \text{ \AA}$, для угловых – $\pm 0.05^\circ$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны профили дифракционных отражений $(200)_k$ образцов с $p = 2$ и 10% при 25 °С.

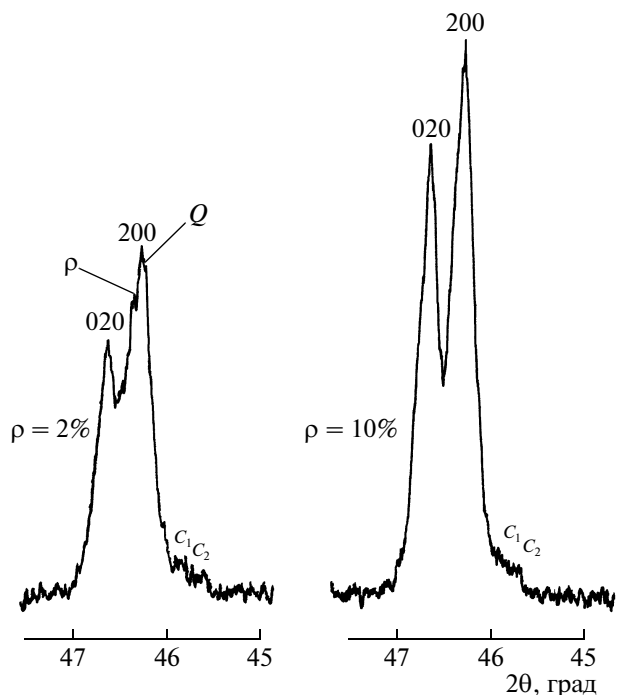


Рис. 1. Профили дифракционных отражений $(200)_K$ керамик NaNbO_3 с $p = 2$ и 10% при 25°C .

Первый образец представляет собой смесь двух фаз: АСЭ P -фазы и СЭ Q -фазы, второй — содержит только АСЭ P -фазу. Параметр a перовскитной ячейки P -фазы несколько меньше, чем Q -фазы — 3.913 и 3.920 \AA соответственно, что согласуется с данными [9]. Однако расщепление отражения 200 керамики с $p = 2\%$ не всегда проявлялось достаточно четко, а чаще выражалось лишь в уширении линии на дифрактограмме, поэтому для данного образца рассчитывался средний параметр ячейки a .

На рис. 2 представлены зависимости структурных параметров исследуемых керамик NaNbO_3 от температуры. Пунктирными линиями обозначены фазовые границы, штрихпунктирными — выделены три области постоянства (инвариности) объема ячейки. При повышении температуры образец с $p = 2\%$ сохраняет свое фазовое состояние до температуры 365°C , близкой переходу в параэлектрическое (ПЭ) состояние (температура Кюри (T_K) равна 385°C), выше которой M_2 -фаза исчезает, и в интервале $365\text{--}385^\circ\text{C}$ остается одна M_4 -фаза. Выше T_K , вплоть до 640°C , структура — псевдокубическая, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограмме сверхструктурных отражений, а при $T > 640^\circ\text{C}$ она становится кубической. При $p = 10\%$ выше 160°C НН меняет исходный моносостав (M_4) на двухфазный ($M_4 + M_2$) за счет появления Q -фазы, которая сохраняется так же, как и в образце с $p = 2\%$, до $T = 365^\circ\text{C}$, являющейся в этом случае температурой Кюри. Таким

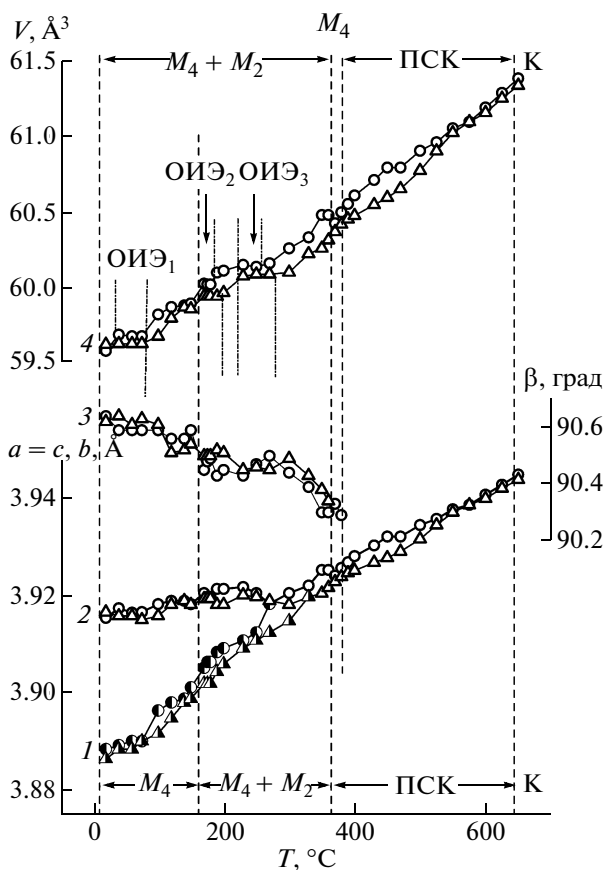


Рис. 2. Зависимости структурных параметров керамик NaNbO_3 с различной пористостью от температуры: 1 — b ; 2 — $a = c$; 3 — β ; 4 — V ; \circ, \bullet — пористость 2% ; Δ, \triangle — пористость 10% . В верхней части рисунка показан фазовый состав керамики с $p = 2\%$, в нижней — с $p = 10\%$.

образом, двухфазное состояние керамики с $p = 10\%$ сохраняется до T_K , а выше T_K наблюдается та же последовательность фаз, что и в первом случае. Возникновение Q -фазы ранее наблюдалось в монокристаллах НН [11]. Отличие пористой керамики от монокристаллов заключается в том, что возникающая в последних Q -фаза полностью исчезает при температурах, приблизительно на 100°C меньших, чем T_K [11].

На рис. 2 видно, что характер изменения параметров ячейки с температурой в обоих образцах близок, практически полное совпадение имеет место выше температуры 575°C , соответствующей фазовому переходу в НН: $D_{4h}^5 \xrightarrow{575^\circ\text{C}} D_{2h}^{17}$ [8]. Ниже этой температуры наблюдается некоторое различие в поведении угловых, линейных параметров и объема ячейки, определяющееся, вероятно, различной пористостью керамик. Это различие выражается в следующем: в образце с $p = 2\%$ линейные параметры сравниваются при температуре $\sim 270^\circ\text{C}$, в образце с $p = 10\%$ в интер-

вале 300–330°C. Угол β становится равным 90° (переход в ПЭ-состояние) в образце с $p = 2\%$ при температуре 385°C, в образце с $p = 10\%$ при 365°C. Области инвариности объема ячейки в образце с $p = 2\%$ более узкие, чем в образце с $p = 10\%$. В преддверии перехода в ПЭ-состояние в образце с $p = 2\%$ объем ячейки уменьшается скачком на величину $\Delta V = -0.06 \text{ \AA}^3$, что свидетельствует о первородности фазового перехода. В образце с $p = 10\%$ зависимость $V(T)$ лишь изменяет свой наклон, обусловленный близостью фазового перехода ко II роду. Эти данные подтверждаются сильно выраженными гистерезисными явлениями на кривых температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных в режиме нагрева–охлаждения в первом случае, и значительно более ослабленными – во втором [12].

Влияние пористости на состояние структуры образцов проявляется и в изменении профилей дифракционных отражений. Характерными особенностями рентгенограмм НН как монокристаллов, так и керамических образцов при комнатной температуре являются двойные максимумы диффузного рассеяния на крыльях основных отражений, возникающие вследствие модуляции смещений Nb [13]. На рис. 1 со стороны меньших углов θ рядом с отражением 200 хорошо видны слабые двойные диффузные максимумы (c_1 и c_2). Такое модулированно-деформированное состояние, как показано в [13], связано с существованием в структуре НН упорядоченных дефектов – блоков различных размеров, границами между которыми являются плоскости кристаллографического сдвига [14].

Так же, как в монокристаллах [11], в исследованных керамиках НН во всем температурном диапазоне выявлено перераспределение интенсивностей (не столь резкое, как в [11]) между основными дифракционными отражениями 200 и 020 (рис. 3–100, 120°C, рис. 4 – 180, 190°C), наиболее заметное в сильнопористых образцах, и в обоих случаях – вне области инвариного эффекта (ОИЭ). Внутри последних такая “перекачка” интенсивностей значительно ослабевала, что отмечено в [11]. Наблюдаемые изменения в отношении величин интенсивностей указанных рефлексов связывались в [11] с движением доменных границ, приводящим к перераспределению ориентационных состояний. Одним из механизмов такой перестройки может являться изменение ориентации 60-градусных доменных границ (hhl) S-типа, наблюдаемое в НН при изменении температуры и напряжений [15, 16]. Понятно, что в “рыхлых” структурах такие эффекты облегчены, в связи с чем описанное явление перераспределения интенсивностей основных рентгеновских линий более рельефно проявляется в НН с $p = 10\%$.

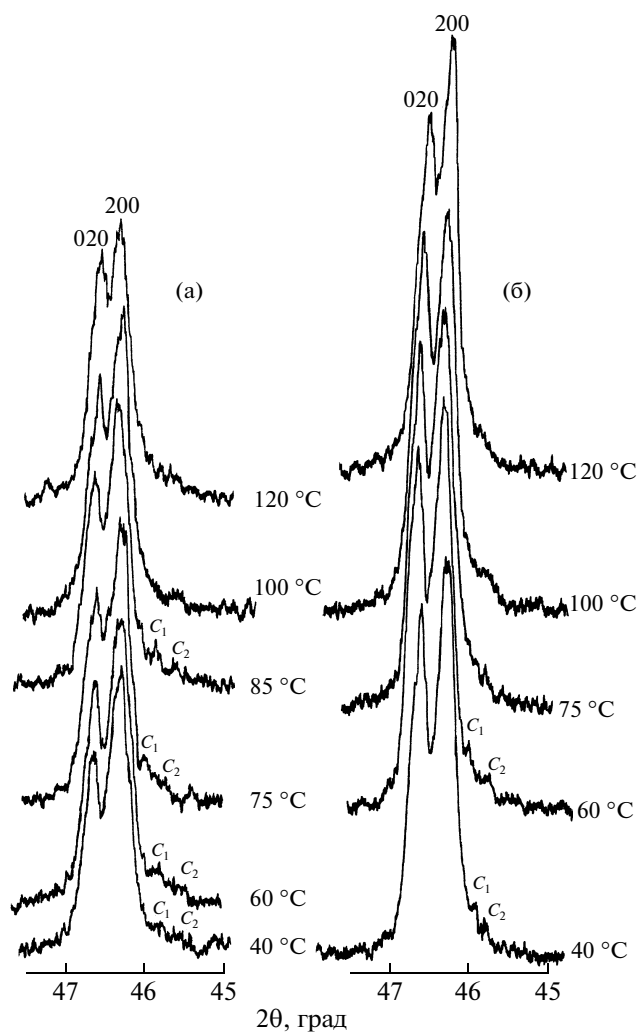


Рис. 3. Изменение профилей дифракционных отражений $(200)_к$ в первой области инвариности объема ячейки: а – NaNbO_3 с $p = 2\%$, б – NaNbO_3 с $p = 10\%$. Изотермическая выдержка 10 мин.

Отметим, что в таком НН, как указывалось выше, Q-фаза (M_2), ответственная за появление СЭ-свойств, возникает только при 160°C. Вероятно, ее кластеры в виде полярных нанодоменов в АСЭ-матрице, способных ориентироваться под действием температуры или приложенного электрического поля, формируются задолго до этой температуры, что наблюдалось и в НН [17], и в твердых растворах на его основе [18].

Рассмотрим отдельно каждую температурную область, в которой объем ячейки остается постоянным.

На рис. 3 показано изменение профилей дифракционных отражений $(200)_к$ обоих образцов при увеличении температуры в первой ОИЭ₁ объема ячейки, располагающейся в интервале 40–80°C. Ширина максимумов c_1 и c_2 в НН с $p = 2\%$ значительно больше, чем в НН с $p = 10\%$. Это го-

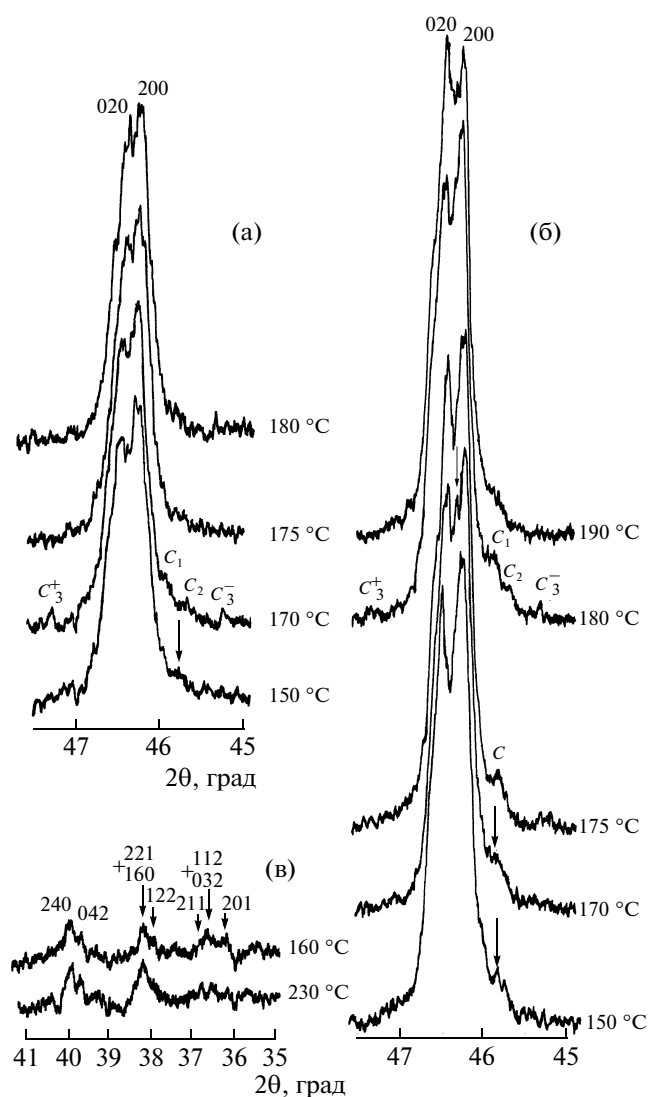


Рис. 4. Изменение профилей дифракционных отражений $(200)_k$ во второй области инвариантности объема ячейки: а – NaNbO_3 с $p = 2\%$, б – NaNbO_3 с $p = 10\%$, в – сверхструктурные отражения NaNbO_3 с $p = 10\%$ в однофазной M_4 , (160°C) и в двухфазной $M_4 + M_2$, (230°C) областях. Изотермическая выдержка 10 мин.

говорит о том, что в первом образце имеется разброс периодов модуляции в одном направлении и (или) средний размер блоков (доменов) в нем меньше, чем во втором, вероятно, вследствие двухфазности НН с $p = 2\%$. Предполагая, что диффузные максимумы являются спутниками отражения 200, были рассчитаны длины волн модуляции λ_1 , λ_2 по положению обоих спутников относительно основного отражения. Результаты расчетов приведены в таблице. Видно, что в первой ОИЭ₁ объема ячейки в НН с $p = 10\%$ λ_1 и λ_2 значительно превосходят их значения в НН с $p = 2\%$, что объясняется двухфазностью последнего. В обоих образцах наблюдается резкое увели-

Длины волн модуляции в керамике NaNbO_3 с $p = 2$ и 10% , рассчитанные по положению спутников c_1 и c_2 относительно отражения 200, при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	НН с $p = 2\%$		НН с $p = 10\%$	
	$\lambda_1, \text{Å}$	$\lambda_2, \text{Å}$	$\lambda_1, \text{Å}$	$\lambda_2, \text{Å}$
20	~220	~150	~270	~170
40	~190	~130	~250	~190
60	~190	~130	~300	~170
75	~300	~170		
85	~195	~125		
100		~130		~180
140	~220			~190
150	~210		~220	
170	~320	~160	~230	
175	~195		~225	
180	~210		~235	~165
190	~210		~225	
230	~190		~200	
250	~190		~200	
400	~235		~210	
650*	~340		~370	

чение λ_1 , а в НН с $p = 2\%$ и λ_2 при определенных температурах, после чего они принимают прежние значения. Температура скачка длины волны модуляции λ_1 в НН с $p = 10\%$ равна 60°C , что на 15°C ниже, чем в НН с $p = 2\%$ ($T = 75^\circ\text{C}$), так как повышенная пористость и однофазность состава облегчает перестройку блочной (доменной) структуры, с которой связано возникновение модуляции. В интервале $95 < T < 140^\circ\text{C}$ для НН с $p = 2\%$ и $75 < T < 140^\circ\text{C}$ для НН с $p = 10\%$ двойные диффузные максимумы размываются и трансформируются в одиночный, соответствующий положению спутника c_2 .

На рис. 4 показано изменение профилей дифракционных отражений $(200)_k$ обоих образцов при увеличении температуры во второй ОИЭ₂ объема ячейки, располагающейся в интервале $150\text{--}180^\circ\text{C}$. Как известно, в этом температурном интервале существует несоизмерная фаза НН, характеризующаяся температурно-временной нестабильностью [11]. Изменение модуляции в направлении $[010]$ в несоизмерной фазе, которое наблюдалось в [11] при исследовании монокристаллов НН при изучении керамики и в [11], и в настоящей работе не выявлено. Видно лишь небольшое диффузное размытие отражения 020. На рис. 4а, 4б четко наблюдается трансформация одиночного широкого диффузного максимума у основания линии 200 в два максимума, а затем

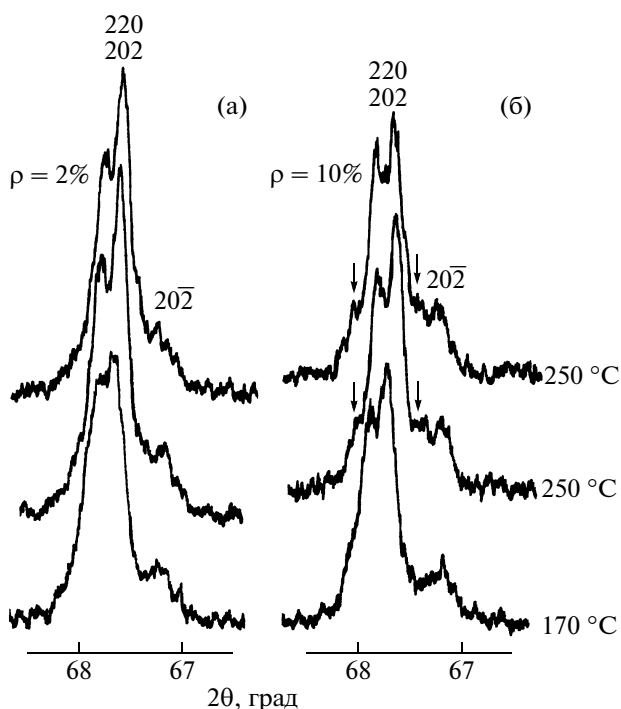


Рис. 5. Профили дифракционных отражений $(220)_k$ в области несоизмерной фазы (170°C) и в третьей области инвариантности объема ячейки: а – NaNbO_3 с $p = 2\%$, б – NaNbO_3 с $p = 10\%$.

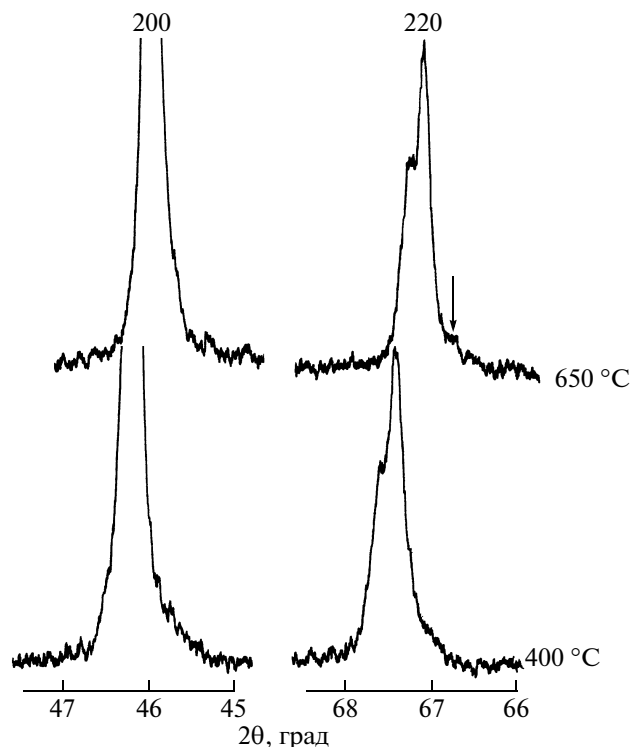


Рис. 6. Профили дифракционных отражений 200 и 220 NaNbO_3 с $p = 2\%$ при 400°C и 650°C .

опять наблюдается размытый одиночный малой интенсивности (особенно в более плотном образце) максимум. На рис. 4б видно, что в НН с $p = 10\%$ при $T = 170^\circ\text{C}$ между отражениями 200 и 020 появился еще один пик. На рис. 4 в приведены фрагменты рентгенограмм этого образца, включающие сверхструктурные отражения при 160 и 230°C , на которых видно, что при $T > 160^\circ\text{C}$ интенсивность сверхструктурных линий 112, 032, 211 (индексы ромбические), соответствующих фазе M_4 , уменьшается, ширина увеличивается, линии сливаются в широкое гало. Одновременно увеличивается интенсивность линий (221, 160), соответствующих удвоению параметра ячейки b . Все это свидетельствует о том, что выше 160°C наряду с фазой M_4 в НН с $p = 10\%$ образовалась фаза M_2 . Длины волн модуляции для этой области температур, приведенные в таблице, показывают, что при схожем характере изменения диффузного рассеяния характер изменения реальной структуры в образцах различен. В НН с $p = 2\%$ имеет место такой же скачок λ_1 и λ_2 , как и в первой ОИЭ₁, причем видно, что $\lambda_1 = 2\lambda_2$. В НН с $p = 10\%$ λ_1 практически не изменилась, λ_2 немного уменьшилась, а соотношение между ними $\lambda_1 = \sqrt{2}\lambda_2$. Очевидно, что такое различие связано с тем, что более плотный образец не изменяет свой фазовый состав в данном температурном интервале, а менее плотный образец становится двухфазным.

Особенностью дифрактограмм с двойными максимумами диффузного рассеяния является то, что кроме сателлитов c_1 и c_2 видны очень слабые сателлиты c_3 , положение которых соответствует сумме значений волновых векторов сосуществующих волн смещений. В [19, 20] показано, что “суммарные” дополнительные пики появляются в случаях: суперпозиции двух волн статических смещений атомов, распространяющихся в одном кристаллографическом направлении; в полидоменных кристаллах, фаза волны смещений в доменах модулируется волной плотности дефектов. Вероятно, в НН, структура которого состоит из упорядоченных блоков различных размеров, могут реализоваться обе эти ситуации.

При сравнении первой и второй ОИЭ можно отметить общие черты: скачки длины волны модуляции, отсутствие или слабое перераспределение интенсивности между дифракционными отражениями 200 и 020. Учитывая, что в [21] наблюдали сателлиты вдоль направления $[010]^*$ обратной решетки и при комнатной температуре, можно предположить, что в температурном интервале первой ОИЭ₁ также существует несоизмерная фаза НН.

Третья ОИЭ₃ в НН с $p = 2\%$ находится в интервале $230 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$, в образце с $p = 10\%$ интервал шире – $230-270^\circ\text{C}$. На рис. 5 показаны профили дифракционного отражения $(220)_k$ обоих образцов в области известной несоизмерной фазы

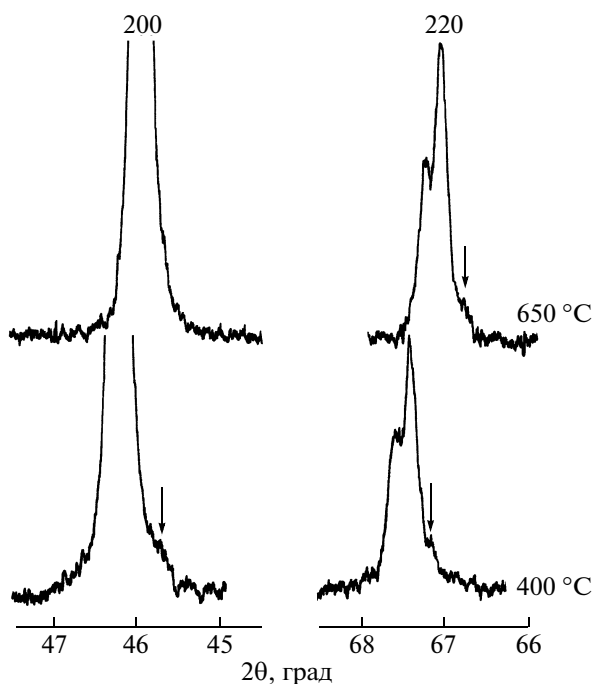


Рис. 7. Профили дифракционных отражений 200 и 220 NaNbO_3 с $p = 10\%$ при 400 и 650 °С.

(170 °С) и в данном температурном интервале. Видно, что в образце с $p = 10\%$ при 230 и 250 °С появляются симметричные дополнительные пики (стрелки на рисунке), которых не было при более низких температурах, в то время как в образце с $p = 2\%$ наблюдается лишь небольшое размытие крыльев линий. При этом в обоих образцах диффузная картина в области крыльев линий (200)_к изменяется незначительно. Таким образом, в этой ОИЭ₃ в дополнение к одномерной модуляции в направлении $\langle 100 \rangle$ появляется модуляция в направлении $\langle 110 \rangle$, что может быть связано с образованием фрагментов структуры, в которых границы блоков (плоскости кристаллографического сдвига) являются плоскостями типа $(h10)$, характерными для структур типа ReO_3 [13]. С повышением температуры происходит постепенное увеличение размеров этих фрагментов, и при $T = 640^\circ\text{C}$ разворот блоков заканчивается. Этот процесс хорошо иллюстрируют рис. 6 и 7, на которых представлены профили дифракционных отражений 200 и 220 обоих образцов при 400 и 650 °С. Видно, что при 400 °С диффузные максимумы на “крыльях” линий наблюдаются у отражений 200 и 220. При 650 °С пики 200 практически симметричные, а перед отражением 220 есть четко выраженный диффузный максимум. Из сказанного следует, что в третьей ОИЭ₃ происходит не только изменение периода модуляции в том же самом направлении, но и появление модуляции в другом кристаллографическом направле-

нии, что связано с поворотом границ блоков (доменов).

Наблюдаемые в [11] в плотных керамиках и монокристаллах НН сателлиты перед (со стороны малых углов θ) отражением $10\bar{1}$, с не зависящими от температуры и времени наблюдения длинами волн модуляции $\lambda_1 \sim 55$, $\lambda_2 \sim 70$, $\lambda_3 \sim 120$ Å, в данном случае были либо очень слабые (НН с $p = 2\%$), либо отсутствовали (НН с $p = 10\%$). В последнем это, вероятно, явилось следствием развитой пористости. В [11] появление таких сателлитов связывалось с обусловленной периодическим распределением плоскостей кристаллографического сдвига стабильной волной плотности дефектов. В настоящей работе ввиду указанных выше причин исследование их температурного поведения в керамиках даже при малой пористости не представлялось возможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При высокотемпературных исследованиях керамик NaNbO_3 с различной пористостью выявлены существенные различия в их фазовом составе и характере перехода в ПЭ-состояние:

- НН с $p = 2\%$ сохраняет свой фазовый состав от комнатной температуры почти до температуры перехода в ПЭ-фазу, НН с $p = 10\%$ изменяет свой фазовый состав при $T \sim 160^\circ\text{C}$;

- при $p = 2\%$ участки постоянства объема ячейки более узкие, чем при $p = 10\%$;

- температура перехода в ПЭ-фазу у НН с $p = 2\%$ на 20 °С выше ($\sim 385^\circ\text{C}$), чем у НН с $p = 10\%$ ($\sim 365^\circ\text{C}$); при этом в первом случае переход сопровождается скачкообразным уменьшением объема ячейки, что говорит о первородности фазового перехода, во втором – зависимость $V(T)$ лишь изменяет наклон, обусловленный близостью фазового перехода ко II роду.

Показано, что пористость существенно влияет на реальную кристаллическую структуру керамики, что проявляется в изменении профилей дифракционных отражений.

Установленные различия между керамиками НН с разной пористостью следует принимать во внимание при изготовлении промышленных материалов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбняец А.Н., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. 2004. С. 82.
2. Рыбняец А.Н., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. // Материалы Междунар. науч.-практич. конф. “Пьезотехника-2003”. М.: МИРЭА, 2003. С. 109.

3. Рыбьянец А.Н., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. // Материалы Междунар. науч.-практич. конф. "Пьезотехника-2003". М.: МИРЭА, 2003. С. 105.
4. Рыбьянец А.Н., Резниченко Л.А. // Тр. Междунар. симпоз. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ("ОДРО-2001"). Ростов-на-Дону Б. Сочи, 2001. С. 289.
5. Ахназарова В.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 138.
6. Ахназарова В.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 3. С.
7. Offic. J. Eur. Union. 2003. № 37. P. 19.
8. Megaw H.D. // Ferroelectrics. 1974. V. 7. № 1–4. P. 87.
9. Lefkowitz J., Lukaszewicz K., Megaw H.D. // Acta Cryst. 1966. V. 20. P. 670.
10. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 348 с.
11. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 493.
12. Ахназарова В.В., Кравченко О.Ю., Шилкина Л.А. Резниченко Л.А. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. http://ptosnm.ru/_files/Moduls/catalog/items/T_catalog_items_F_download_I_488_v1.pdf. 2009. С. 2009.09.11.1.
13. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 909.
14. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. (Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов): Пер. с англ. / Под ред. Кузнецова А.Ф. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 520 с.
15. Miga S., Dec J., Pawelczyk M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 8413.
16. Желнова О.Ф., Фесенко Е.Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 8.
17. Reznichenko L.A., Turik A.V., Kuznetsova E.M., Sakhnenko V.P. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 3875.
18. Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 18. С. 9.
19. Устинов А.И., Олиховская Л.А., Шмытько И.М. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 408.
20. Устинов А.И., Олиховская Л.А., Шмытько И.М. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 417.
21. Chen J., Feng D. // Phys. Status Solidi. A. 1988. V. 109. P. 171.