

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОНОНОВ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Y_2O_3 : ZrO_2$

Е. И. Саламатов^а, *А. В. Таранов*^{б*}, *Е. Н. Хазанов*^{б**}, *Е. В. Чарная*^с, *Е. В. Шевченко*^с

^а Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук
426000, Ижевск, Россия

^б Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
103907, Москва, Россия

^с Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2017 г.

Исследованы температурные зависимости теплоемкости и транспортные характеристики фононов в монокристаллах твердых растворов иттрий-стабилизированного диоксида циркония $Y_2O_3 : ZrO_2$. Показано, что при степени стабилизации твердого раствора с содержанием 5–20 мол. % Y_2O_3 зависимости теплоемкости при $T > 5$ К практически идентичны. При $T < 5$ К различия в температурных зависимостях теплоемкости образцов из разных источников обусловлены наличием низкоэнергетических двухуровневых систем. Особенности транспортных характеристик фононов тепловых частот в области гелиевых температур отражают, помимо наличия ДУС, рассеяние фононов на наноразмерных областях другой фазы, когерентно-сопряженной с основной фазой твердого раствора $Y_2O_3 : ZrO_2$.

DOI: 10.7868/S0044451017110062

1. ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы и керамика на основе твердых растворов иттрий-стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2 : Y_2O_3$ (YSZ) являются материалом с уникальными физико-химическими свойствами [1]. Возможности изменения фазового состава YSZ в зависимости от степени стабилизации и технологических условий синтеза обеспечивают разнообразие физических свойств, связанных со структурными особенностями материала, — высокую ионную проводимость, прочность, износоустойчивость, химическую и биологическую стойкость в широком диапазоне температур.

Известно, что кристаллическое строение частиц порошков диоксида циркония ZrO_2 может быть структурно-неоднородно и состоять из фрагментов различных фаз, стабильно сосуществующих в пределах одной наночастицы [2].

При исследовании ростовых кристаллов YSZ с содержанием Y_2O_3 2.8–5 мол. % методами рентгенофазового анализа и микроскопии высокого разрешения в работе [3] было показано, что их структура представляет собой тетрагональную матрицу с включениями областей моноклинной фазы (размером 10–20 нм) при когерентном сопряжении межфазных границ. Релаксация напряжений при остывании твердого раствора происходила двойникованием. Увеличение концентрации стабилизирующей примеси приводило к уменьшению количества моноклинной фазы в тетрагональной матрице и к более однородной и дисперсной двойниковой структуре. При исследовании упругих свойств ряда твердых растворов YSZ обнаруживалась нестабильность (старение) составов YSZ, что характерно для стеклоподобного состояния структуры.

Особенности структуры материалов на основе YSZ и вариативность их свойств, связанная со степенью стабилизации и условиями высокотемпературного синтеза, могут свидетельствовать о сложном характере и особенностях собственного фононного спектра.

* E-mail: taranov@cplire.ru

** E-mail: khazanov@cplire.ru

В работе [4] в монокристаллах YSZ, содержащих 8 вес. % Y_2O_3 (4.5 мол. %), и в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом (релаксорах) $Pb_3(MnNb_2)O_9$ (PMN) и $Pb_2(MnTa)O_6$ (PMT) авторы обращали внимание на стеклоподобный характер термодинамических характеристик. В работе [5] при исследовании теплопроводности при $T > 50$ K в монокристаллах твердых растворов YSZ, содержащих 7 и 20 мол. % Y_2O_3 , было показано, что длины свободного пробега фононов сопоставимы с наблюдаемыми в аморфных средах (стеклах).

В работе [6] были представлены результаты исследований коэффициента диффузии фононов в стеклах (плавленый кварц, Ф-1, стекла на основе пентафосфатов редкоземельных металлов) и в стеклоподобных системах — сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом PMN, $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN), которые, не являясь аморфными, обладают низкотемпературными теплофизическими свойствами (теплоемкость, теплопроводность и коэффициент диффузии фононов), подобными свойствам стекол. К таким системам (glassy crystals [7]) помимо релаксоров [8] относятся также твердые спирты [9, 10], клатраты [11].

Предложенная авторами теоретическая модель [12] была основана на предположении, что динамические свойства аморфных материалов соответствуют свойствам неупорядоченных систем, содержащих наноразмерные дефекты, на которых низкочастотные фононы рассеиваются резонансным образом. Известно, что резонансное рассеяние фононов может приводить к кроссовому расщеплению акустической ветви, т. е. к возникновению щели в фоновом спектре [13, 14]. С использованием этого явления в работе [6] было исследовано влияние щели и показано, что теплопроводность и коэффициент диффузии фононов в стеклах и стеклоподобных кристаллах могут быть объяснены в рамках единого подхода, в котором плато в теплопроводности этих систем связано с положением и шириной щели. Одним из аргументов при этом являлся тот факт, что сильная температурная зависимость поведения коэффициента диффузии фононов ($D(T) \propto T^{-5}$), предшествующая на температурной шкале плато на зависимости теплопроводности, обусловлена уплотнением фоновых дисперсионных кривых при приближении к щели. Именно такая картина и наблюдалась экспериментально в различных видах стекол и релаксоров [6].

В то время как характер кинетических и термодинамических характеристик в разного вида стеклах и релаксорах может быть описан в рамках

подхода работы [6], связь поведения термодинамических характеристик с особенностями структуры и фазового состава монокристаллов ряда твердых растворов YSZ неоднозначна и в настоящий момент требует дальнейшего изучения, что и является целью настоящей работы.

2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА YSZ

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ в плавленом кварце SiO_2 [15], монокристаллах PMN и YSZ с содержанием 4.5 мол. % Y_2O_3 из работы [4]. Во всех случаях при температурах ниже 1 K наблюдается квадратичная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$. Если для SiO_2 и PMN имеет место универсальное плато на зависимости $\kappa(T)$ в области температур 5–10 K, то для YSZ некоторое ослабление температурной зависимости теплопроводности наблюдается при более высоких температурах (около 20 K).

Что касается теплоемкости, то здесь ситуация также неочевидна. Под обычным стеклоподобным

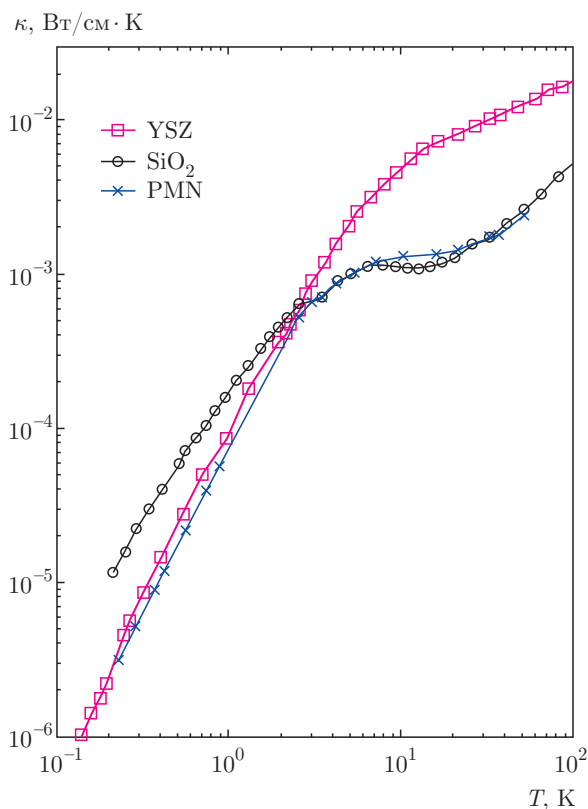


Рис. 1. (В цвете онлайн) Температурные зависимости теплопроводности в плавленом кварце (SiO_2) [15], монокристаллах PMN и YSZ состава $ZrO_2 : 4.5$ мол. % Y_2O_3 [4]

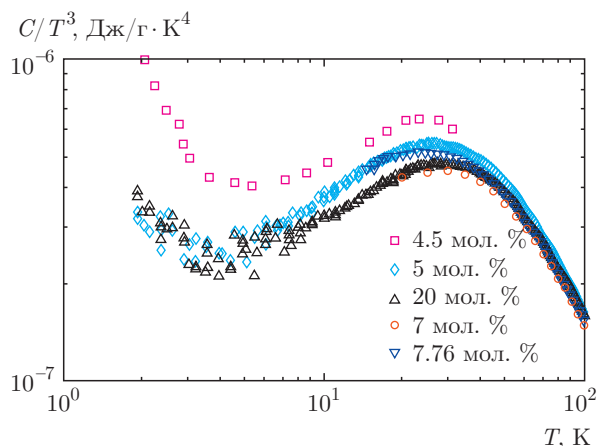


Рис. 2. (В цвете онлайн) Температурные зависимости теплоемкости образцов YSZ с различным содержанием Y_2O_3 (в мол. %): 4.5 [4]; 7 [5]; 7.76 [18], а также 5 и 20 из настоящей работы в представлении C_P/T^3

поведением теплоемкости подразумевается линейная зависимость теплоемкости от температуры при $T < 1$ К и широкий максимум в приведенной теплоемкости (в представлении C/T^3) — калориметрический «бозонный пик» в области температур 5–10 К [16, 17]. В YSZ этот максимум зависимости C/T^3 для образцов из различных источников наблюдается при $T = 24$ К.

На рис. 2 представлены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости образцов YSZ с различным содержанием Y_2O_3 . При температурах выше 5 К поведение теплоемкости во всех образцах одинаково, а разница в абсолютных значениях и положениях максимума практически не зависит от концентрации стабилизирующей добавки. При более низких температурах наблюдаются некоторые различия в поведении теплоемкости образцов, полученных в различных лабораториях. Эти различия практически не связаны с концентрацией Y_2O_3 . Из представленных кривых следует, что во всех случаях в YSZ при низких температурах бозонный пик в области температур около 5 К отсутствует. Хотя общее поведение температурной зависимости $C(T)$ подобно поведению этой характеристики в аморфных системах, однако существует ряд соображений, которые не позволяют считать, что теплоемкость монокристаллов YSZ проявляет стеклоподобные свойства. Остановимся на этом более подробно.

В работе [19] приведены теплоемкости твердых спиртов, существующих как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. В аморфном состоянии на-

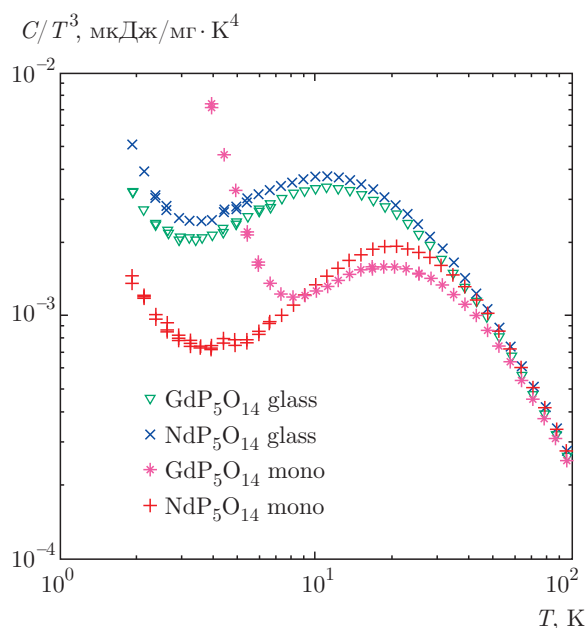


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов (mono) пентафосфатов и стекл (glass) аналогичного состава

чало широкого бозонного пика наблюдается при $T \approx 3$ К, в кристаллическом — при $T > 10$ К. Для кристаллических структур это связано, по мнению авторов, с «размораживанием» фононов узких оптических мод, вклад в теплоемкость от которых можно описать как вклад от эйнштейновских осцилляторов. Именно включение этих фононов, групповая скорость которых мала, в процесс теплопереноса может обуславливать ослабление температурной зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ YSZ в области температур около 20 К (см. рис. 1).

В настоящей работе проверка данного предположения была проведена в монокристаллах пентафосфатов редкоземельных металлов и в стеклах того же состава. Бозонный пик температурной зависимости теплоемкости в представлении C/T^3 в монокристаллах сдвинут в сторону более высоких температур по сравнению с аморфными структурами (рис. 3). Из результатов, представленных на рис. 3, можно заключить, что предположение о стеклоподобной природе наблюдаемых особенностей термодинамических характеристик в монокристаллах твердых растворов YSZ не находит своего подтверждения в рамках модели работы [6].

Остается вопрос о возможных механизмах рассеяния фононов в области гелиевых температур. Этих механизмов по меньшей мере три: упругое рассеяние на дефекте масс при замещении ионов $Zr^{4+} \leftrightarrow Y^{3+}$;

рассеяние на фазовых неоднородностях структуры и рассеяние на двухуровневых системах (ДУС). Рассеянием фононов на «дефекте масс» можно пренебречь, так как атомные массы катионов Zr (91.22) и Y (88.91) близки. Этому факту не противоречит и практическое совпадение зависимостей $C(T)$ при $T > 5$ К (см. рис. 2). Как показано в работах [20,21], наличие ДУС в твердых растворах YSZ может быть связано с распределением вакансий по неэквивалентным узлам анионной подрешетки при взаимозамещении разновалентных катионов. Наличие низкоэнергетических ДУС позволяет объяснить линейный характер зависимости и различие зависимостей $C(T)$ при $T < 5$ К для образцов, синтезированных в различных лабораториях.

Общая теплоемкость системы может быть представлена в виде трех слагаемых,

$$C = C_D + n_E C_E + n_{tIs} C_{tIs}, \quad (1)$$

которые описывают дебаевский вклад C_D и вклады от эйнштейновских мод с концентрацией n_E и от ДУС с концентрацией n_{tIs} . Выражения для температурной зависимости вкладов от этих слагаемых общеизвестны, и они зависят от энергетических параметров — температур Дебая T_D , Эйнштейна T_E и δ — энергетического параметра ДУС. Значения этих параметров можно определить, проведя процедуру подгонки теоретических кривых к экспериментальным данным. Экспериментальные данные $C(T)$ для образца YSZ из работы [4] представлены на рис. 4 вместе с теоретическими кривыми, описывающими как полную теплоемкость, так и вклады от отдельных слагаемых из выражения (1). На том же рисунке приведена зависимость для образца с содержанием Y_2O_3 5 мол.%, измеренная в данной работе при $T > 1.8$ К, близкого по составу к образцу из работы [4].

Теплоемкость образца YSZ с содержанием Y_2O_3 4.5 мол.% из работы [4] (рис. 4) описывается при следующих значениях параметров: $T_D = 315$ К, $T_E = 125$ К, $\delta_1 = 1.8$ К, $n_E = 1.3 \cdot 10^{21}$ см⁻³, $n_{tIs1} = 6.1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Кроме того, согласно нашим расчетам, в этой системе существуют дополнительные ДУС с $\delta_2 = 4.8$ К и концентрацией $n_{tIs2} = 1.6 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Наши измерения в образце с содержанием Y_2O_3 5 мол.% были ограничены снизу температурой $T = 1.8$ К. Для их описания достаточно ДУС с энергетическими параметрами $T_D = 352$ К, $T_E = 125$ К, $\delta_1 = 1.8$ К и концентрациями $n_E = 1.5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, $n_{tIs1} = 1.6 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (теоретические зависимости на рис. 4 не приведены).

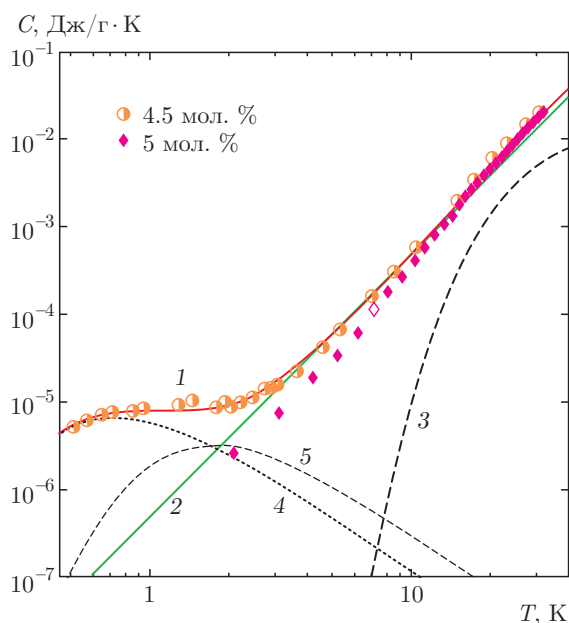


Рис. 4. (В цвете онлайн) Экспериментальные результаты (значки) и расчет по формуле (1) (кривые) температурной зависимости теплоемкости образцов YSZ с содержанием Y_2O_3 4.5 мол.% из работы [4] и 5 мол.% из данной работы: 1 — общая теплоемкость; 2 и 3 — соответственно дебаевский вклад и вклад от эйнштейновских мод; 4 и 5 — вклады соответственно от ДУС₁ и ДУС₂

Из проведенных оценок следует, что теплоемкость при $T < 5$ К определяется наличием низкоэнергетических ДУС, концентрация которых может зависеть от условий синтеза — отжига, старения и т. д. Проявления указанных ДУС можно ожидать и при анализе кинетических характеристик фононов в области гелиевых температур.

3. АНАЛИЗ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОНОНОВ В YSZ

В эксперименте исследовалось распространение слабонеравновесных тепловых фононов (НФ) в области гелиевых температур, когда сочетание высокой эффективности рассеяния фононов на дефектах структуры и малой вероятности неупругих процессов фонон-фононного взаимодействия позволяет реализовать режим диффузионного распространения, при котором НФ после взаимодействия с дефектами структуры регистрируются измерительной системой с широкополосным болометром [22]. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки толщиной $L = (0.5-2) \cdot 10^{-2}$ см и площадью около 0.5 см². Плен-

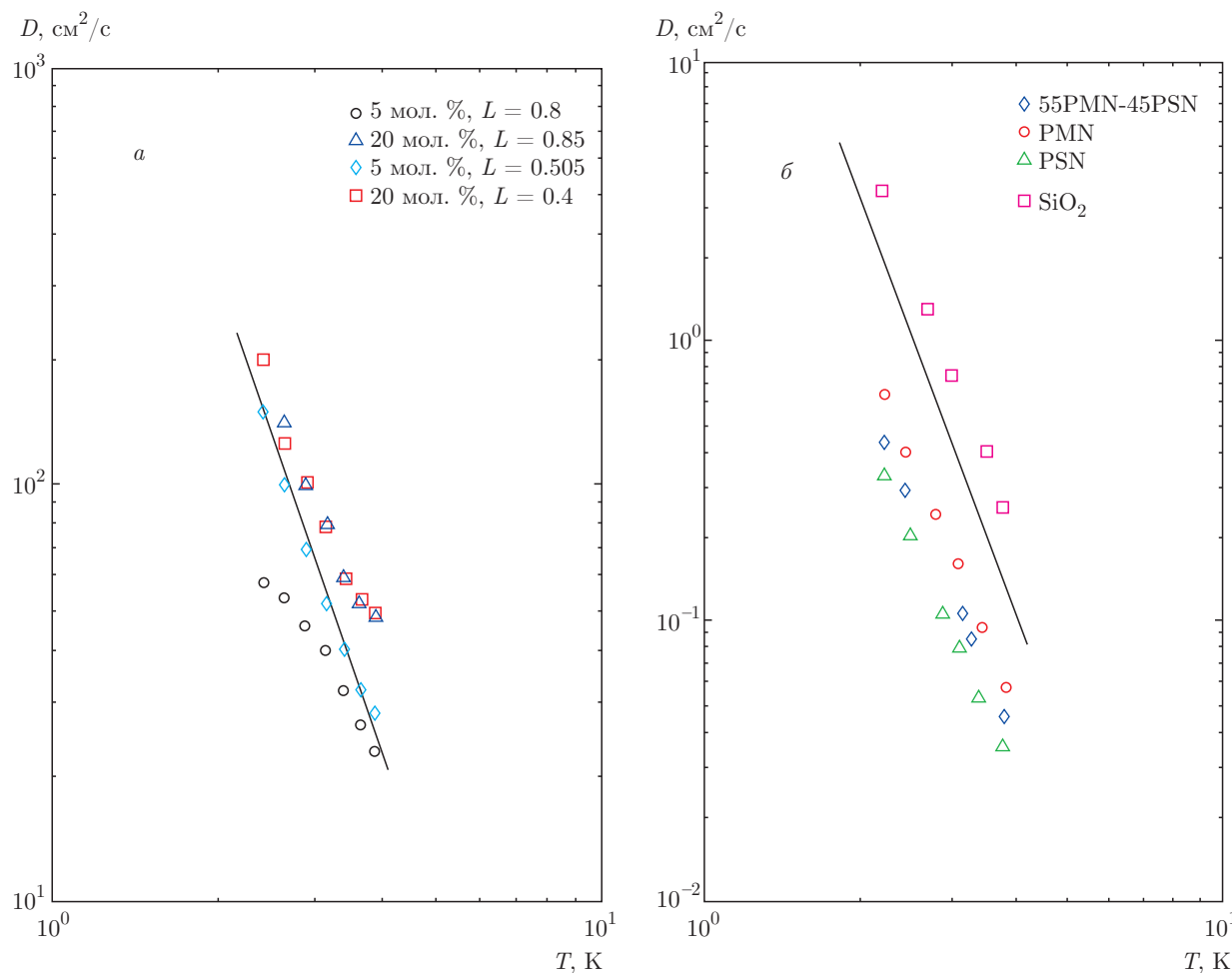


Рис. 5. (В цвете онлайн) Температурные зависимости коэффициента диффузии D в твердых растворах YSZ (а), плавном кварце, в релаксорах PMN, PSN и в твердом растворе на их основе (б). Сплошные линии — $D \propto T^{-4}$ (а) и $D \propto T^{-5}$ (б) (для оценки наклона экспериментальных кривых)

ки инжектора фононов из золота и детектора (олово) наносились на противоположные грани образцов методом термического напыления в вакууме. Эксперименты проводились в жидком гелии в диапазоне температур 2.2–3.8 К. Изменение температуры осуществлялось откачкой паров гелия. Рабочая точка болометра смещалась наложением слабого магнитного поля.

Измеряемой величиной являлось время t_m прихода на детектор (болометр) максимума диффузионного сигнала НФ, инжектированных из пленки металла, нагреваемой коротким (10^{-7} с) импульсом тока до температуры T_h ($\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$, T_0 — температура термостата). Такой подход позволил нам, считая $T_h \approx T_0$ и меняя температуру термостата, получить температурную зависимость $t_m(T)$:

$$t_m = \frac{L^2}{2D(T)}, \quad D(T) = \frac{1}{3}lv, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, v — средняя по поляризациям скорость фононов, l — длина свободного пробега НФ. Таким образом, время t_m однозначно связано с кинетическими характеристиками фононов тепловых частот, обусловленными рассеянием на структурных особенностях исследуемого материала.

На рис. 5а приведены зависимости $D(T)$ для твердых растворов YSZ разной длины и с различным содержанием Y_2O_3 . На рис. 5б представлены зависимости $D(T)$ в плавном кварце и в релаксорах PMN, PSN, а также в твердом растворе на их основе. Видно, что в релаксорах и плавном кварце $D(T) \propto T^{-5}$, что характерно для резонансного

рассеяния НФ в области температур, предшествующих началу плато в аморфизованных материалах [6]. На рис. 5а зависимости $D(T)$ в длинноволновом пределе стремятся к $D(T) \propto T^{-4}$. Абсолютные значения $D(T)$, а значит, и длины свободного пробега НФ в твердом растворе YSZ примерно на два порядка больше, чем в PMN, PSN и в плавленом кварце. Зависимость от длины образца (проявление рассеяния НФ на ДУС) наблюдалась только для твердого раствора YSZ с содержанием Y_2O_3 5 мол. %, что позволило оценить длину свободного пробега НФ относительно захвата на ДУС $0.05 \text{ см} < l < 0.08 \text{ см}$. Согласно выражению из общей теории диффузии для эффективной длины, на которую распространяется диффузия за время наблюдения, $l = \sqrt{D_0 \tau_R}$, где D_0 — коэффициент диффузии для упругого рассеяния, τ_R — время рассеяния (захвата на ДУС). Для $T = 3 \text{ К}$ время рассеяния $\tau_R < 10^{-4} \text{ с}$, что сопоставимо со временем регистрации максимума фонной неравновесности, регистрируемой болометром, из чего следует, что наличие низкоэнергетических ДУС определяет характер не только зависимости $C(T)$, но и $D(T)$ в области низких температур. Для образца с содержанием Y_2O_3 20 мол. % влияние ДУС на зависимость $D(T)$ не проявлялось. В работе [20] показано, что по мере увеличения стабилизации твердого раствора YSZ (содержание Y_2O_3 от 5 до 20 мол. %) отношение концентрации ДУС к количеству вакансий в анионной подрешетке твердого раствора YSZ уменьшается на порядок.

На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости $D(T)$ в ростовых монокристаллах YSZ, когда особенности, связанные с ДУС, не наблюдаются. Во всех случаях зависимости хорошо описываются формулой

$$D = A/T^4 + B, \tag{3}$$

соответствующей нерезонансному рассеянию на структурных неоднородностях (включениях) при условии, что включения имеют сферическую форму и можно пренебречь рассеянием на границах. Первое слагаемое в формуле (3),

$$A = \frac{9}{2} D_0 \left(\frac{x}{1-x} \right)^2$$

($x = \rho_1 v_1^2 / \rho_0 v_0^2$, ρ_0 и ρ_1 — плотности соответственно основной и дополнительной фаз, v_0 и v_1 — средние по поляризациям скорости звука в основной и дополнительной фазах), описывает рэлеевское рассеяние и определяется всеми дефектами системы, которые в длинноволновом пределе можно считать точечными, но трудно разделить. Поэтому оценивать

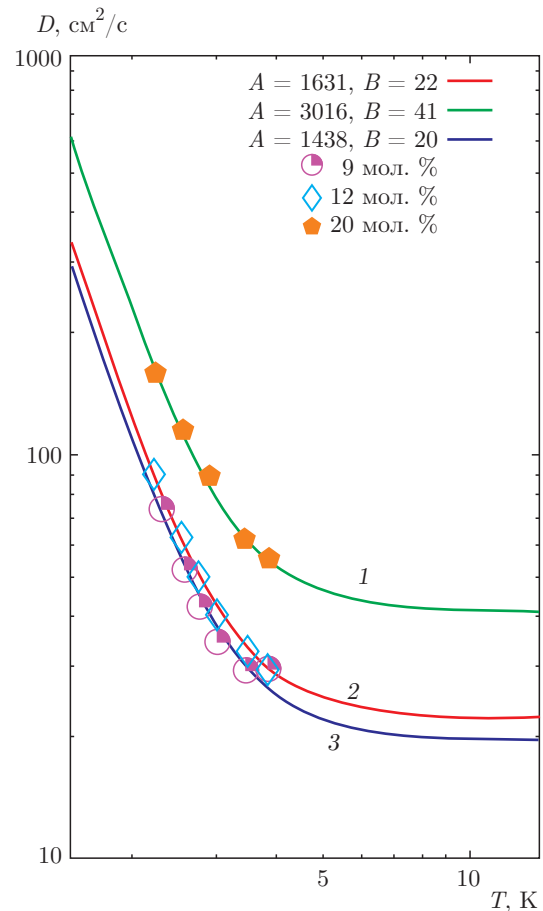


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости коэффициента диффузии в образцах YSZ с концентрацией 9, 12 и 20 мол. % стабилизирующей примеси Y_2O_3 для образцов длиной 0.1 см. Кривые — расчет по формуле (3) с коэффициентами $A = 3016, B = 41$ (1); $A = 1631, B = 22$ (2) и $A = 1438, B = 20$ (3)

его вклад не имеет смысла. Второе слагаемое в формуле (3),

$$B = 2v_0 R / 3c,$$

определяется геометрическим рассеянием на сферических включениях второй фазы радиуса R , имеющих объемную долю c . Для монокристаллов с концентрацией Y_2O_3 5 и 20 мол. % можно полагать [23], что основными фазами являются соответственно тетрагональная и кубическая, а включениями — соответственно моноклинная фаза и фаза состава $Y_4Zr_3O_{12}$.

Экспериментальные данные о размере включений имеются только в работе [3] для образца с содержанием Y_2O_3 5 мол. % (области моноклинной фазы в тетрагональной матрице). Полагая среднюю по поляризациям скорость звука $v_0 = 4.5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ и

допуская, что фактор геометрического рассеяния B достаточно слабо зависит от концентрации твердого раствора (см. рис. 6), можно осторожно оценить объемную долю c областей моноклинной фазы в тетрагональной матрице. При среднем размере включений областей моноклинной фазы $R = 15$ нм получаем концентрацию включений $c \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Отметим, что данные оценки носят сугубо качественный характер, так как все известные из литературы данные по фазовому составу YSZ (см., например, работу [23]) относятся к комнатной температуре и выше.

4. КЕРАМИКА

В поликристаллической керамике на основе YSZ фазовый состав кристаллитов (зерен) может определяться в значительной мере технологическими условиями синтеза. Наличие областей различных фаз в структуре зерен керамики может приводить к резкому изменению транспортных характеристик НФ в исследуемой области температур.

На рис. 7 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии НФ в образцах керамики, подвергнутой ультразвуковому (УЗ) воздействию различной мощности на стадии прессования. Установлено, что предварительное УЗ-воздействие приводило к интенсификации диффузии иттрия из объема зерен к поверхности в процессе спекания, отклонению в распределении ионов иттрия от гомогенного, уменьшению концентрации Y_2O_3 и образованию областей моноклинной фазы внутри зерен. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, УЗ-воздействие приводило к частичному разрушению и удалению адсорбированных гидроксильных групп С–О и С–О–О–Н с поверхности зерен и, как следствие, к равновесному состоянию межзеренных границ, стабилизируя и уменьшая их толщину. Размер зерен слабо зависел от мощности УЗ-воздействия. По данным рентгенофазового анализа поликристаллические образцы керамики при отсутствии УЗ-воздействия имели тетрагональную модификацию. При мощности УЗ-воздействия 1 и 2 кВт количество моноклинной фазы в объеме составляло соответственно 5 и 12 мол. % [24]. При мощности 3 кВт моноклинная фаза не фиксировалась, при этом наблюдалось наличие карбидоподобного углерода. Переход свободного углерода в карбидоподобную фазу с образованием карбида циркония на поверхности зерен стимулировал диффузию иттрия из объема зерен в процессе спекания.

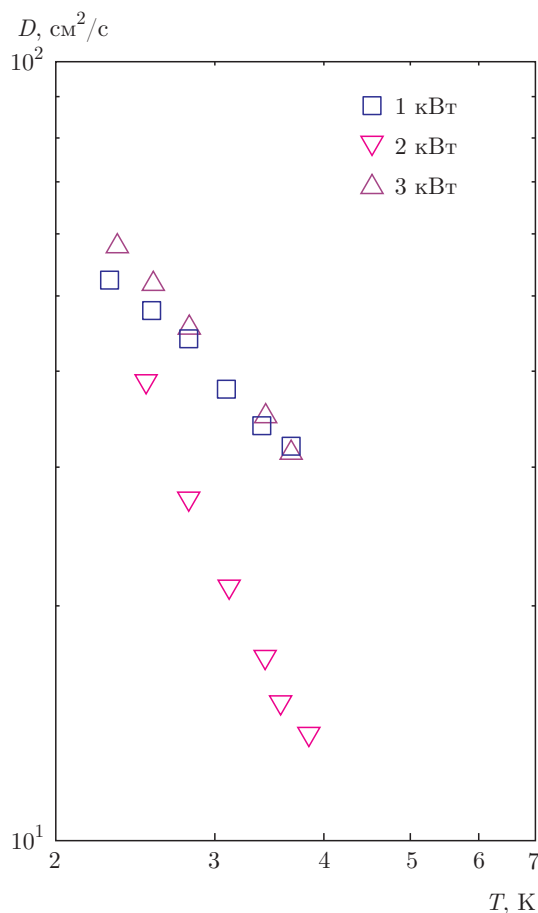


Рис. 7. (В цвете онлайн) Температурные зависимости коэффициента диффузии в образцах поликристаллической керамики YSZ (2.8 мол. % Y_2O_3), температура синтеза $T = 1650$ °С при различных мощностях УЗ-воздействия

Увеличение объемной доли моноклинной фазы в образцах керамики $ZrO_2 : 2.8\% Y_2O_3$ приводило к уменьшению коэффициента диффузии фононов тепловых частот. При этом абсолютные значения коэффициента диффузии в пределах порядка величины соответствовали наблюдаемым в монокристаллических образцах.

Таким образом, в работе показано, что в твердых растворах YSZ при $T > 5$ К природа термодинамических зависимостей $\kappa(T)$ и $C(T)$ определяется процессами, характерными для кристаллического состояния решетки. Низкая теплопроводность определяется наличием статистически распределенных наноразмерных областей дополнительной фазы в кристаллической решетке соответствующего твердого раствора YSZ. Низкотемпературные особенности зависимости $C(T)$ в значительной мере контролируются ДУС, связанными с вакансиями кислородных комплексов в окружении катионов.

Исследованные образцы YSZ (Фианит, ИОФАН) и образцы пентафосфатов получены из коллекции Советника РАН, профессора С. Н. Иванова.

Измерения теплоемкости проводились на оборудовании Ресурсного центра «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», Научного парка СПбГУ на установке PPMS-9+EverCool-II производства Quantum Design.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 13-0701006, 15-0702563).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Subbarao, in *Science and Technology of Zirconia*, ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, p. 1, American Ceramic Society, Ohio (1981).
2. В. Я. Шевченко, А. Е. Мадисон, В. Б. Глушкова, *Физика и химия стекла* **27**, 419 (2001).
3. М. А. Борик, В. Т. Бублик, А. В. Кулебякин и др., *ФТТ* **55**, 1578 (2013).
4. D. A. Ackerman, D. Moy, R. C. Potter et al., *Phys. Rev. B* **23**, 3886 (1981).
5. С. Н. Иванов, Г. В. Егоров, П. А. Попов, *ФТТ* **34**, 3599 (1992).
6. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **148**, 308 (2015).
7. Hiroshi Suga, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S775 (2003).
8. С. Н. Иванов, Е. П. Смирнова, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **115**, 624 (1999).
9. A. I. Krivchikov, A. N. Yushchenko, O. A. Korolyuk et al., *Phys. Rev. B* **77**, 024202 (2008).
10. G. Ross, P. Andersson, and G. Backstrom, *Nature (London)* **290**, 322 (1981).
11. A. I. Krivchikov, B. Ya. Gorodilov, O. A. Korolyuk et al., *Phys. Rev. B* **73**, 064203 (2006).
12. E. I. Salamatov, *J. Non-Cryst. Sol.* **202**, 128 (1996).
13. A. P. Zhernov, E. I. Salamatov, and E. P. Chulkin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **168**, 81 (1991).
14. A. P. Zhernov, E. I. Salamatov, and E. P. Chulkin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **165**, 355 (1991).
15. R. C. Zeller and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).
16. M. A. Ramos, C. Talon, R. J. Jimenez-Rioboo et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1007 (2003).
17. M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 82 (1997).
18. T. Tojo, T. Atake, T. Mori, and H. Yamamura, *J. Therm. Anal. Calorim.* **57**, 447 (1999).
19. M. Hassaine, M. A. Ramos, A. I. Krivchikov et al., *Phys. Rev. B* **85**, 104206 (2012).
20. S. Ostanin and E. Salamatov, *Phys. Rev. B* **68**, 172106 (2003).
21. В. В. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **137**, 41 (2010).
22. С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **99**, 1311 (1991).
23. C. Pascal and P. Duran, *J. Amer. Cer. Soc.* **66**, 23 (1983).
24. О. В. Карбань, Е. Н. Хазанов, О. Л. Хасанов, Е. И. Саламатов, О. Ю. Гончаров, *Перспективные материалы* **6**, 76 (2010).