

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И КИНЕТИКИ ФОНОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ РЯДА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПЕНТАФОСФАТОВ

И. Е. Лезова^a, Е. И. Саламатов^b, А. В. Таранов^{c},*

*Е. Н. Хазанов^{c**}, Е. В. Чарная^a, Е. В. Шевченко^a*

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

^b Физико-технический институт Удмуртского федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии наук
426000, Ижевск, Россия

^c Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
125009, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 марта 2019 г.,
после переработки 22 апреля 2019 г.
Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Проанализировано влияние шоттки-подобных низкоэнергетических возбуждений, связанных с наличием редкоземельных металлов, на термодинамические и кинетические характеристики монокристаллов ряда редкоземельных пентафосфатов и стекол на их основе. Установлена взаимосвязь особенностей температурных зависимостей теплоемкости с наноразмерной структурой аморфного состояния материала.

DOI: 10.1134/S0044451019110099

1. ВВЕДЕНИЕ

Наличие парамагнитных редкоземельных ионов в составе кристаллической решетки различных по составу и структуре материалов при низких температурах может приводить к формированию магнитоупорядоченных фаз в монокристаллах [1], появлению различных состояний, индуцированных магнитным полем [2–4], возникновению низкоэнергетических шоттки-подобных возбуждений. Наличие последних, как правило, определяет характер термодинамических характеристик в области гелиевых температур. Данные по низкотемпературной теплоемкости являются одним из существенных факторов при анализе кинетики фононов [5], когда транспорт фононов тепловых частот в условиях пространственной неоднородности обусловлен зависимостью состояния низкоэнергетических возбуждений от координаты. Результаты независимых экспериментов

по кинетике фононов и низкотемпературной теплоемкости в ряде случаев позволяют понять особенности транспорта фононов, вклад различных механизмов в рассеяние, исследовать природу колебательных состояний в области $T < 4$ К [6], проблемной для методов оптической спектроскопии, где эти эффекты остаются малоисследованными в большинстве современных материалов.

Особенности транспорта слабонеравновесных фононов (СНФ) в области гелиевых температур в среде с центрами захвата в модели двухуровневых систем (ДУС) различной природы наблюдались в композитах на основе поликристаллических керамик [7, 8]. В монокристаллах твердых растворов иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ) данные по кинетике фононов и теплоемкости позволили объяснить особенности стеклоподобного поведения термодинамических характеристик, обусловленных структурой материала [9]. В монокристаллах Er-содержащих алюмо-редкоземельных гранатов исследование термодинамических характеристик позволило оценить условия термализации в системе СНФ–ДУС [5].

* E-mail: taranov@cplire.ru

** E-mail: khazanov@cplire.ru

Значительный интерес представляет исследование кинетики фононов и термодинамических характеристик аморфных материалов (стекол), давно используемых в качестве активных элементов в устройствах квантовой электроники [10]. Термодинамические свойства ряда стекол редкоземельных метафосфатов исследовались в работах [11, 12]. В работе [13] проанализирована связь магнитных свойств с кристаллической структурой редкоземельных пентафосфатов. Известно, что термодинамические свойства стекол универсальны; при сверхнизких температурах определяющую роль играют ДУС [14, 15]. Моделирование ДУС на основе развитых представлений с учетом межмолекулярных колебаний позволило провести расчет [16] ряда кинетических параметров, например скорости звука, учесть влияние низкоэнергетических фононов при повышении температуры (до 10 К и выше) на термодинамические и кинетические свойства аморфных твердых тел [17] (см. также [18]).

В то же время при исследовании особенностей транспортных характеристик фононов тепловых частот в рядеnanostructuredированных материалов в области гелиевых температур (в поликристаллических керамиках, сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом, стеклах) была продемонстрирована возможность формирования «щели» в собственном фононном спектре указанных материалов. В случае стекол это объясняло характер температурных зависимостей теплопроводности в интервале температур в области плато теплопроводности и выше [19]. Более того, в работе [20] показано, что именно «щель» ответственна за наблюдаемые особенности низкотемпературного поведения теплопроводности стекол и стеклоподобных систем.

Особенности транспорта неравновесных фононов в стеклах не аналогичны наблюдаемым в кристаллах и могут по-разному проявляться в области гелиевых температур вследствие эффективного ангармонизма ДУС [21] и экспоненциально широкого спектра времен релаксации мягких двухъяденных потенциалов при $T \leq 1$ К. Наличие в химическом составе стекол дополнительных ДУС, связанных с магнитными ионами, способно существенно трансформировать термодинамические и транспортные характеристики фононов. Исследование материалов, существующих как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии, может расширить представление о влиянии структуры на формирование особенностей термодинамических и транспортных характеристик фононов, возможность термализации в системе СНФ–ДУС.

Цель данной работы — исследование температурных зависимостей теплоемкости и кинетики фононов тепловых частот в монокристаллах и стеклах редкоземельных пентафосфатов $\text{ReP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$).

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика исследования и анализ транспорта СНФ в монокристаллах при наличии низкоэнергетических ДУС в режиме диффузии подробно изложена в работе [5]. Система измерений основана на анализе температурных зависимостей транспортных характеристик СНФ в области гелиевых температур. Нагрев металлической (Au) пленки инжектора фононов осуществлялся коротким (длительностью менее 100 нс) импульсом тока до температуры T_h , при которой $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$. Фононы при этом являются слабонеравновесными, а исследуемый образец имеет температуру термостата, что позволяет исследовать температурные зависимости фононов тепловых частот путем изменения температуры T_0 термостата.

Импульсы СНФ регистрировались на противоположной инжектору грани образца сверхпроводящим болометром (Sn). Измеряемой величиной являлось время регистрации максимума сигнала, $t_m(T)$, однозначно связанное с коэффициентом диффузии $D(T)$: $t_m = L^2/2D$ (случай «плоской» геометрии), где L — длина образца. При таком подходе измерение временных характеристик рассеяния позволяет избежать необходимости калибровки болометра при сравнительных измерениях. Нахождение измеряемого образца в жидком гелии позволяет обеспечить малую инерционность болометра (менее 0.1 мкс) и контролировать теплоотвод с поверхности пленки инжектора в гелий. Температура термостата изменилась путем откачки паров гелия, смещение рабочей точки болометра осуществлялось магнитным полем не более 300 Э.

Согласно оценкам [21, 22], время неупругого фонон-фононного взаимодействия при $T = 3$ К составляет примерно 10^{-2} с, что при характерном времени измерений (менее 10^{-3} с) и гелиевых температурах позволяло пренебречь неупругими фонон-фононными процессами, обусловленными ангармонизмом решетки. При этом рассеяние СНФ определяется только структурными особенностями материала. Данный метод может быть информативен при анализе низкоэнергетических штотки-подобных возбуждений, упругого рассеяния фононов, обусловленного разницей масс ионов в позициях замещения [23], магнитного взаимодействия ионов [5].

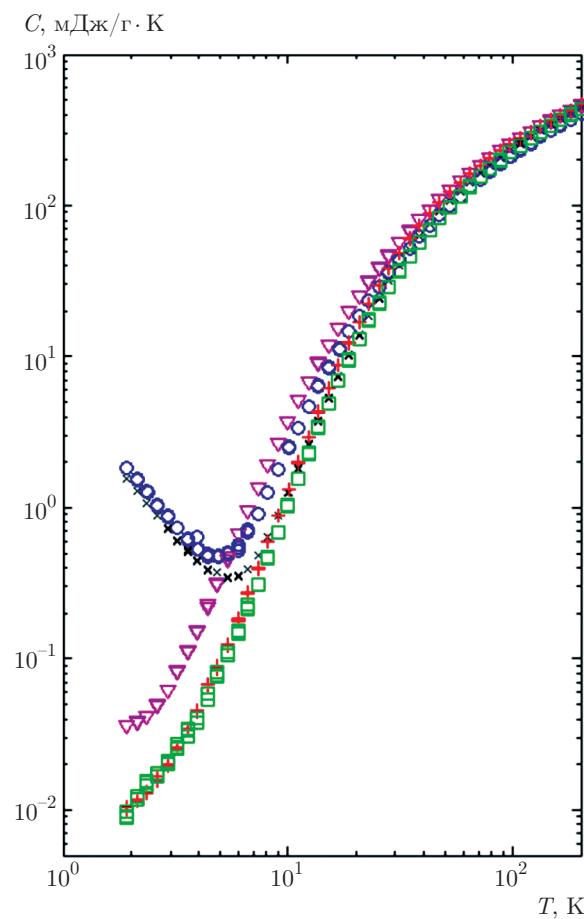


Рис. 1. (В цвете онлайн) Измеренные температурные зависимости теплоемкости в ряде монокристаллов пентафосфатов и стекол на их основе: кружки — стекло $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$; треугольники — стекло $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$; косые крестьи — монокристалл $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$; прямые крестьи — монокристалл $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$; квадраты — монокристалл $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$

Температурные зависимости теплоемкости, $C(T)$, исследовались на установке PPMS-9 + Ever-Cool-II производства фирмы Quantum Design с использованием встроенной опции в температурном диапазоне 1.9–220 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости, $C(T)$, в ряде монокристаллов пентафосфатов и стекол на их основе. Как в монокристалле, так и в стекле пентафосфата Gd результаты демонстрируют значительный вклад колебательных состояний в низкотемпературную теплоемкость. При этом теплоемкость стекол при $T \approx 10$ К

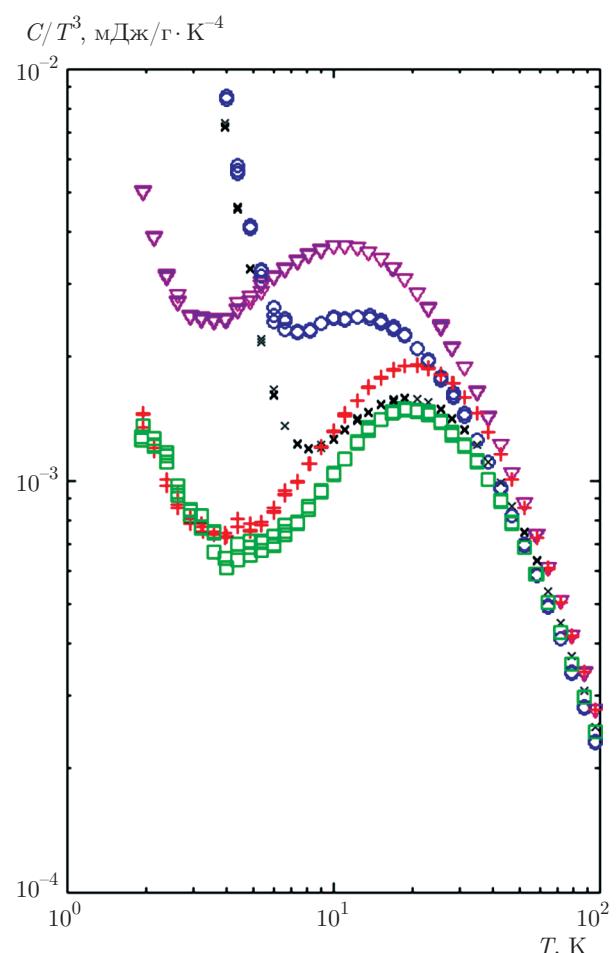


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости рис. 1 в других координатах

превышает теплоемкость монокристаллов соответствующего состава. На рис. 2 приведены те же зависимости в координатах T — C/T^3 . Широкий бозонный пик в монокристаллах сдвинут в область более высоких температур, что может быть связано с «размеживанием» фононов оптических мод, вклад в теплоемкость от которых может быть описан как вклад узких колебательных мод (эйнштейновских осцилляторов). Незначительный вклад в теплоемкость монокристалла от оптических мод при $T < 10$ К позволяет качественно описать теплоемкость в интервале температур $2 \text{ K} < T < 4 \text{ K}$ (область исследования транспортных характеристик фононов) только дебаевским вкладом и вкладом низкоэнергетических ДУС ($C = C_D + C_{tls}$), обусловленных наличием редкоземельных ионов в структуре исследуемых материалов (рис. 3).

На рис. 3 представлена аппроксимация экспериментальной зависимости теплоемкости монокрис-

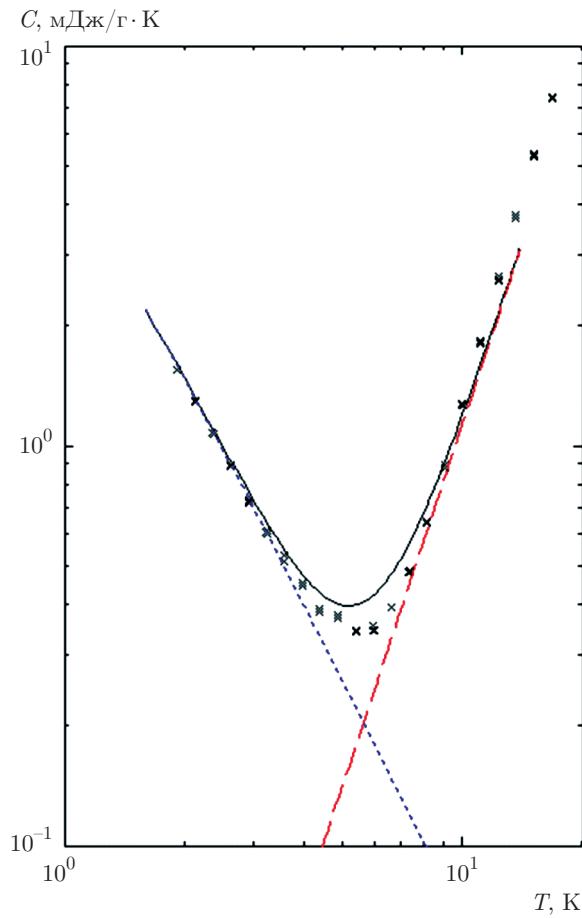


Рис. 3. Низкотемпературная часть зависимости $C(T)$ для монокристалла $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ (крестики) и ее аппроксимация (сплошная линия) с учетом ДУС с энергией $\Delta = 1.3 \text{ К}$ (короткие штрихи) при дебаевской температуре $T_D = 400 \text{ К}$ (длинные штрихи)

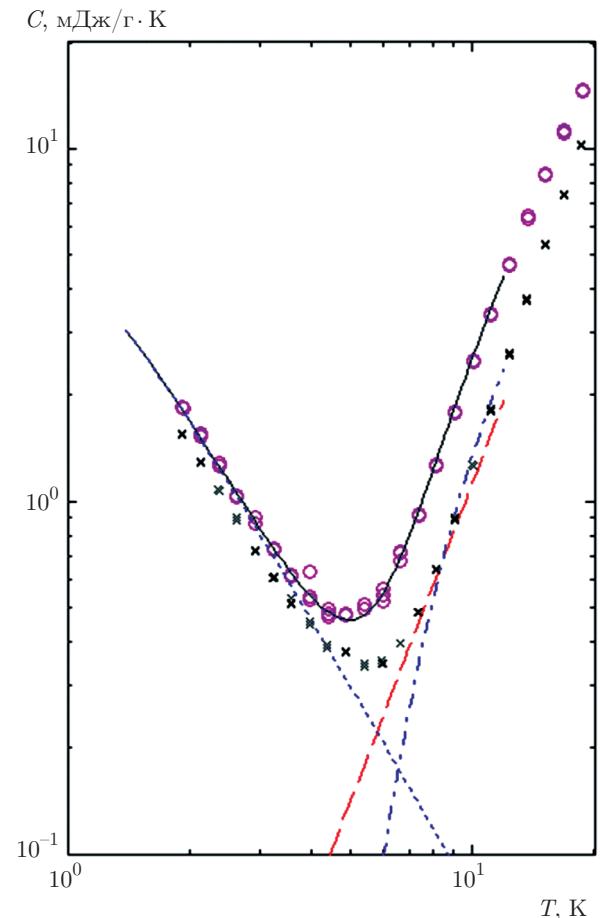


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости для монокристалла (крестики) и стекла (кружки) $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$. Аппроксимация (сплошная линия) с учетом $\Delta = 1.4 \text{ К}$ (короткие штрихи), локальной моды $\Delta = 55 \text{ К}$ (штрихпунктир) и дебаевской теплоемкости (длинные штрихи)

талла Gd -пентафосфата вкладами низкоэнергетических возбуждений и дебаевской теплоемкости. Усредненные значения энергии низкоэнергетических возбуждений, Δ , для стекла и монокристалла $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ в области 2–4 К определялись независимо по наклону кривой согласно выражению

$$C = R \frac{(\Delta/T)^2 \exp(-\Delta/T)}{[1 + \exp(-\Delta/T)]^2}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная.

Полученные значения энергии низкоэнергетических возбуждений для иона Gd^{3+} в монокристалле $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ ($\Delta = 1.3 \text{ К}$) и стекле ($\Delta = 1.4 \text{ К}$, см. рис. 4) отражают лишь эффективный (усредненный) характер значений Δ_{eff} , так как, например, для иона Gd^{3+} в галлий-гадолиниевом гранате (GGG) наблюдалась мультисистемная структура уровней с энергиями 0, 0.43, 0.72, 0.86 К [24]. Оцен-

ка эффективного значения энергии низкоэнергетических возбуждений в стекле $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ дает близкую величину $\Delta_{eff} = 1.4 \text{ К}$ (рис. 4). При отсутствии низкоэнергетических возбуждений, обусловленных парамагнитной природой иона Nd^{3+} [25], теплоемкость в стекле при $T < 3 \text{ К}$ может быть связана с характерными для структуры стекла туннельными ДУС ($\Delta = 0.14 \text{ К}$), определяющими «линейный» характер теплоемкости при понижении температуры [14, 15].

Известно, что наличие наноразмерной структуры может приводить к существенной трансформации собственного фононного спектра [26]. В работе [27] при исследовании транспортных характеристик фононов в образцах поликристаллических керамик на основе YSZ и корунда Al_2O_3 было обнаружено резкое уменьшение коэффициента диффузии по ме-

ре уменьшения среднего размера зерен (кристаллитов) от микро- к наноразмерам (80–100 нм). Полученный результат трактовался как проявление резонансного рассеяния фононов на фрагментах структуры при $qR_g \rightarrow 1$ (q — волновой вектор фонона, R_g — средний размер зерна).

При исследовании образцов поликристаллической керамики на основе композита YSZ + 14.3 % Al₂O₃, в которых размер кристаллитов метастабильной фазы Al₂O₃ не превышал 20 нм, изучены особенности фононного спектра и проанализированы условия, приводящие к возникновению щели в фононном спектре нанодисперсных материалов [28]. Показано, что положение верхнего края щели в спектре фононов в значительной степени определяется структурой межзеренных границ, а наличие включений с характерным размером меньшим, чем размер зерна основного материала керамики YSZ (поры, включения других фаз), приводит к смещению щели в высокочастотную область фононного спектра.

Известно, что для широкого класса аморфных материалов (стекол) также характерна определенная nanoструктура с размерами 20–40 нм [29], что сопоставимо с длиной волны тепловых фононов в области гелиевых температур. Например, структуру силикатных стекол формируют кремний-кислородные тетраэдры (SiO₄), соединенные в малочленные (3–4 атома кремния) и многочленные (5–9 атомов) структуры [30]. Малочленные структуры имеют меньшую механическую прочность и концентрируются на границах областей, построенных из многочленных, образуя нанонеоднородную структуру. Таким образом, можно полагать, что динамические свойства аморфного состояния качественно соответствуют поведению структуры, включающей объемные наноразмерные дефекты — «кластеры», на которых фононы способны рассеиваться резонансным образом, что было показано в работе [19]. Факт увеличения теплоемкости $C(T)$ при $T \approx 10$ К в стеклах на основе пентафосфатов по сравнению с монокристаллами того же состава (см. рис. 1) позволяет предположить наличие дополнительных колебательных состояний, обусловленных, например, резонансным взаимодействием фононов тепловых частот с nanoструктурными неоднородностями в условиях, когда $qR_n \sim 1$ (R_n — средний размер неоднородности).

На рис. 4 приведены экспериментальные значения теплоемкости монокристалла и стекла GdP₅O₁₄ (см. рис. 1). Показано, что в предположении незначительной разницы температур Дебая в стекле и мо-

нокристалле теплоемкость стекла может быть описана дополнительной по отношению к кристаллу локальной модой с энергией $\Delta = 55$ К.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОНОНОВ

На рис. 5 приведены температурные зависимости времени регистрации максимума диффузионных сигналов СНФ, регистрируемых болометром в ряде стекол на основе редкоземельных пентафосфатов. В области низких температур, когда вклад в теплоемкость ДУС в образцах GdP₅O₁₄ становится определяющим, характер зависимости $t_m(T)$ отражает характер зависимости $C(T)$.

В отсутствие ДУС, связанных с парамагнитной природой редкоземельного иона, в общем случае фо-

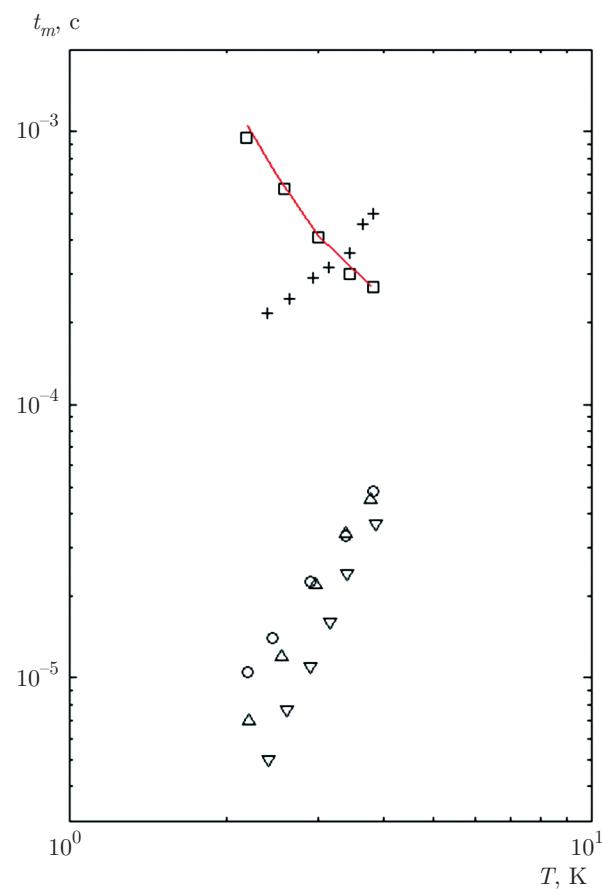


Рис. 5. Температурные зависимости времени регистрации максимума диффузионных сигналов СНФ для ряда стекол редкоземельных пентафосфатов: GdP₅O₁₄ (□); SmP₅O₁₄ (○); CeP₅O₁₄ (△); NdP₅O₁₄ (▽); монокристалл NdP₅O₁₄ (+). Сплошная линия — расчет согласно выражению (2) для образца GdP₅O₁₄

ноны тепловых частот в области гелиевых температур рассеиваются упруго. Время их регистрации в исследуемых образцах определяется временем упругого рассеяния $t_{m0}(T)$. При наличии центров захвата (ДУС), если $t_{m0}(T)/t_R \gg 1$ (t_R — время взаимодействия фононов с ДУС), процесс распространения фононов замедляется, $t_m(T) \gg t_{m0}(T)$. Согласно оценкам [21], при $T = 3$ К время захвата и переизлучения фононов составляет $t_R = 10^{-8}$ с. Из данных, приведенных на рис. 1, 3, 4, можно предположить, что в монокристалле и стекле $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ теплоемкость ДУС, их плотность и энергия в области гелиевых температур имеют близкие значения.

В данном случае может возникнуть вопрос: как и при каких условиях термодинамические характеристики могут быть сопоставимы с кинетическими? Подобная задача при условиях, когда суммарная теплоемкость ДУС намного больше дебаевской теплоемкости, $C_{tls}/C_D \gg 1$, была рассмотрена в работе [31]:

$$t_m \approx t_{m0}(1 + Nc_{tls}/C_D), \quad (2)$$

c_{tls} — теплоемкость одной ДУС, $N = LSn$ — общее количество ДУС в образце длиной L , S — площадь поперечного сечения, n — количество ДУС в единице объема. Формула (2) отражает связь независимых экспериментов по анализу транспортных характеристик фононов и теплоемкости в области гелиевых температур. Знак равенства в выражении (2) соответствует условиям термализации в системе СНФ–ДУС.

Расчетные значения времени прихода максимума сигнала согласно формуле (2) для образца стекла пентафосфата $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$, когда явно выражен определяющий вклад низкоэнергетических возбуждений в теплоемкость, представлены на рис. 5 сплошной линией. Значения $t_{m0}(T)$ брались для образца стекла $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ той же геометрии, что и стекло $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ ($L = 160$ мкм), в котором не наблюдалось дополнительного вклада ДУС в рассеяние фононов тепловых частот. При этом отношение температурных зависимостей C_{tls}/C_D бралось из данных рис. 4. Измерить кинетические характеристики в образце монокристалла $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ в рамках данной методики не удалось по причине его незначительного размера ($2 \times 2 \times 2$ мм³), однако оценить возможное время термализации в системе СНФ–ДУС можно достаточно объективно. Так, на рис. 5 приведены данные по распространению СНФ в монокристалле $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ($L = 0.12$ см). Незначительные различия в массах

редкоземельных ионов и фононных составляющих теплоемкости (см. рис. 1), отсутствие низкоэнергетических возбуждений в $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ позволяют предположить и близкие значения темпа упругого рассеяния фононов тепловых частот в исследуемом диапазоне. Согласно выражению (2), оценка времени термализации в образце монокристалла $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ в сравнении с образцом стекла того же состава требует нормировки в отношении 0.12/0.016. Отношение C_{tls}/C_D бралось из данных по аппроксимации на рис. 3.

Получены следующие значения времен термализации в системе СНФ–ДУС в монокристалле $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: $t_m(T) = 5 \cdot 10^{-4}$ с при $T = 3.83$ К; $t_m(T) = 8 \cdot 10^{-4}$ с при $T = 3$ К; $t_m(T) = 1.7 \cdot 10^{-3}$ с при $T = 2.5$ К, что превышает времена термализации в стекле примерно на 50 %. Подобная задача была также экспериментально рассмотрена в работе [5] в монокристаллах твердых растворов YAG:Er в образцах разной длины и концентрации низкоэнергетических ДУС парамагнитной природы. Факт термализации в образце стекла $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ ($L = 0.016$ см) хорошо согласуется с оценкой для плавленого кварца из работы [32], когда при $T = 4$ К возможно формирование «горячего пятна» размером порядка 100 мкм в области инжектора фононов.

Таким образом, в данной работе рассмотрено влияние редкоземельных металлов на термодинамические и кинетические характеристики ряда монокристаллов пентафосфатов редкоземельных металлов и стекол на их основе.

На основании теоретических моделей, описывающих транспорт фононов в стеклах и стеклоподобных структурах с преобладанием низкоэнергетических дефектов Шоттки (в модели ДУС), показано, что различие теплоемкостей материала в аморфном и кристаллическом состояниях может быть связано с наноразмерной структурой стекла. Проанализирована взаимосвязь кинетических и термодинамических характеристик в условиях нестационарного процесса распространения теплового импульса. Оценены условия термализации в системе СНФ–ДУС в области температур с ярко выраженным проявлением дефектов Шоттки.

Благодарности. Авторы благодарны Л. И. Трахтенбергу за полезные обсуждения результатов работы, О. В. Карбань за ознакомление с результатами АСМ-исследований силикатных стекол и В. И. Пустовойту за содействие в получении образцов для исследований.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания на 2019 г. при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-07-00191).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nagata, H. Sasaki, K. Suzuki et al., J. Phys. Chem. Sol. **62**, 1123 (2001).
2. K. Kamazawa, D. Louca, R. Morinaga et al., Phys. Rev. B **78**, 064412 (2008).
3. Е. В. Шевченко, Е. В. Чарная, Е. Н. Хазанов и др., ФТТ **59**, 717 (2017).
4. E. V. Shevchenko, E. V. Charnaya, M. K. Lee et al., Phys. Lett. A **381**, 330 (2017).
5. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов и др., ЖЭТФ **154**, 826 (2018).
6. Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, Е. В. Шевченко, Е. В. Чарная, ЖЭТФ **148**, 56 (2015).
7. В. В. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **137**, 41 (2010).
8. О. В. Карбань, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов и др., ЖЭТФ **135**, 758 (2009).
9. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов и др., ЖЭТФ **152**, 910 (2017).
10. *Лазерные фосфатные стекла*, под ред. М. Е. Жаботинского, Наука, Москва (1980).
11. G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo et al., Europhys. Lett. **40**, 435 (1997).
12. G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo et al., Phys. Rev. B **52**, 9342 (1995).
13. J. M. Cole, M. R. Lees, J. A. K. Howard et al., J. Sol. St. Chem. **150**, 377 (2000).
14. P. W. Anderson, B. J. Halperin, and C. M. Varma, Phil. Mag. **25**, 1 (1972).
15. W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
16. V. N. Fleurov, I. D. Mikheikin, and L. I. Trakhtenberg, Sol. St. Comm. **55**, 537 (1985).
17. Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флеров, ЖЭТФ **83**, 1908 (1982).
18. В. И. Гольданский, Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флеров, *Туннельные явления в химической физике*, Наука, Москва (1986), гл. 6.
19. Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **148**, 308 (2015).
20. E. Salamatov, Chin. Physics B **27**, 076502 (2018).
21. И. Б. Левинсон, Письма в ЖЭТФ **37**, 157 (1983).
22. С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, ЖЭТФ **99**, 1311 (1991).
23. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, T. Paszkiewicz et al., Z. Phys. B **99**, 535 (1996).
24. И. Е. Лезова, Е. В. Шевченко, Е. В. Чарная и др., ФТТ **60**, 1906 (2018).
25. J. B. Gruber, D. K. Sardar, T. H. Allik, and B. Zandi, Opt. Mater. **27**, 351 (2004).
26. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы*, Физматлит, Москва (2001).
27. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов и др., ЖЭТФ **129**, 131 (2006).
28. E. Salamatov, A. Taranov, and E. Khazanov, J. Appl. Phys. **114**, 154305 (2013).
29. В. Д. Нацик, Е. Н. Ватажук, П. П. Паль-Валь и др., ФНТ **39**, 1381 (2013).
30. Ф. Либау, *Структурная химия силикатов*, Мир, Москва (1988).
31. Е. И. Саламатов, ФТТ **44**, 935 (2002).
32. В. И. Козуб, А. М. Рудин, ФТТ **38**, 337 (1996).