

Т.В. Басюк¹, Л.О. Василечко¹, І.І. Сиворотка², В. Березовець³, С.В. Фадєєв¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра напівпровідникової електроніки,

²НДЦ “Карат”,

³Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка

ВЗАЄМОДІЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ АЛЮМІНАТІВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ PrAlO_3 ТА LaAlO_3

© Басюк Т.В., Василечко Л.О., Сиворотка І.І., Березовець В., Фадєєв С.В., 2009

T.V. Basyuk, L.O. Vasylechko, I. I. Syvorotka, V. Berezovets, S.V. Fadeev

INTERACTION OF RARE EARTH ALUMINATES IN THE PrAlO_3 - AND LaAlO_3 -BASED SYSTEMS

© Basyuk T.V., Vasylechko L.O., Syvorotka I.I., Berezovets V., Fadeev S.V., 2009

Комбінованим методом твердофазного синтезу на повітрі та дугової плавки в атмосфері Аргону виготовлено серію зразків складних оксидів $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ і $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ (R – рідкісноземельний елемент). Методами порошкової дифракції рентгенівського випромінювання та термічного аналізу досліджено кристалічну структуру, термічне розширення та фазові перетворення твердих розчинів $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ і $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ в широкому температурному діапазоні. Побудовано діаграми станів деяких псевдо-подвійних систем PrAlO_3 - RAlO_3 та LaAlO_3 - RAlO_3 .

Series of $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ (R – rare earth element) specimens were prepared by a combination of solid-state reaction in air and arc-melting in Ar atmosphere. Crystal structure, thermal expansion and phase transformation of $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ solid solution have been investigated by means of X-ray powder diffraction technique and thermal analysis in wide temperature range. The phase diagrams of some PrAlO_3 - RAlO_3 and LaAlO_3 - RAlO_3 pseudo-binary systems have been constructed.

Вступ

За кімнатної температури алюмінати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) належать до трьох типів перовскитоподібних структур, а саме: ромбодричної, просторова група (ПГ) $R-3c$, (R = La, Pr, Nd), ромбічної, ПГ $Pbmn$ (R = Sm–Lu, Y) та тетрагональної, ПГ $I4/mcm$ (CeAlO_3) [1-3]. За високих температур (ВТ) в сполуках RAlO_3 (R = La, Ce, Pr, Nd) відбувається плавний фазовий перехід (ФП) із ромбодричної до кубічної структури перовскиту. Для SmAlO_3 , GdAlO_3 і EuAlO_3 властивим є стрибкоподібний фазовий перехід першого роду із ромбічної в ромбодричну структуру перовскиту. Багато низькотемпературних (НТ) фазових переходів спостерігаються тільки в алюмінатах церію та празеодиму [4–7].

Найдослідженішою серед псевдоподвійних систем алюмінатів рідкісноземельних елементів є система LaAlO_3 - PrAlO_3 . Перші високотемпературні рентгенодифрактометричні дослідження, проведені на зразках $\text{La}_{0.65}\text{Pr}_{0.35}\text{AlO}_3$ та $\text{La}_{0.50}\text{Pr}_{0.50}\text{AlO}_3$ майже 40 років тому, показали існування в

них фазового переходу від ромбоєдричної до кубічної структури за температур 1110 і 1233 К відповідно [8]. Високотемпературні фазові перетворення у твердих розчинах $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$ досліджувалися також методом порошкової дифракції нейтронного випромінювання [9]. Було встановлено, що температура ФП із ромбоєдричної до кубічної структури перебуває в лінійній залежності від складу твердого розчину. У середині 1980-х років методами раманівської спектроскопії та оптичного поглинання в системі $\text{LaAlO}_3\text{--PrAlO}_3$ було виявлено низку низькотемпературних фазових перетворень від ромбоєдричної до ромбічної, моноклінної та тетрагональної структур у діапазоні температур 210–49 К [10]. Нещодавні комплексні дослідження, проведені нами методами *in situ* низько- та високотемпературної дифракції синхротронного випромінювання та термічного аналізу в широкому діапазоні температур від 9 до 1600 К [11], дали змогу вперше встановити кристалічну структуру усіх температурних модифікацій твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{AlO}_3$, а також побудувати діаграму стану системи $\text{LaAlO}_3\text{--PrAlO}_3$.

Два низькотемпературні ФП із ромбоєдричної в ромбічну та із ромбічної в моноклінну структури були виявлені у твердих розчинах $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$, що утворюються в системі $\text{PrAlO}_3\text{--NdAlO}_3$ [12]. Було встановлено, що температура цих фазових перетворень лінійно спадає зі зменшенням вмісту неодиму.

Взаємодія компонентів в системах $(1-x)\text{LaAlO}_3\text{--}x\text{EuAlO}_3$, $(1-x)\text{LaAlO}_3\text{--}x\text{GdAlO}_3$ та $(1-x)\text{PrAlO}_3\text{--}x\text{EuAlO}_3$ досліджувалась авторами [13]. За кімнатної температури в них виявлено два типи твердих розчинів із ромбічною та ромбоєдричною структурою перовскиту, між якими існують області незмішуваності. Тверді розчини $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ із $x < 0.5$ мають ромбоєдричну структуру, а з $x > 0.65$ – ромбічну, тоді як в системі $\text{LaAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ межа між цими двома перовскитними фазами є дуже вузькою і лежить близько $x \approx 0.38$. У системі $\text{PrAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ тверді розчини із ромбоєдричною і ромбічною структурою формуються за $x < 0.38$ і $x > 0.57$ відповідно. Літературні дані про термічну поведінку цих систем відсутні.

Дослідження кристалічної структури та температурної поведінки твердих розчинів у системах $\text{LaAlO}_3\text{--NdAlO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{--SmAlO}_3$ в діапазоні температур 12–1173 К проведено нами в роботі [14]. Показано, що за кімнатної температури в системі $\text{LaAlO}_3\text{--NdAlO}_3$ існує неперервний твердий розчин заміщення із ромбоєдричною структурою перовскиту, який переходить до кубічної структури за високих температур. У системі $\text{LaAlO}_3\text{--SmAlO}_3$ утворюються два типи твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ із ромбоєдричною ($0 \leq x < 0.6$) та ромбічною ($0.6 < x \leq 1$) структурами, яким притаманні ВТ фазові перетворення до кубічної та ромбоєдричної структур відповідно. Встановлено, що температури цих ФП лінійно зростають із зменшенням вмісту лантану. Наведено діаграми стану систем $\text{LaAlO}_3\text{--NdAlO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{--SmAlO}_3$.

Мета роботи – дослідити кристалічну структуру твердих розчинів, що утворюються в системах $\text{PrAlO}_3\text{--RAlO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R = \text{La--Lu, Y}$) в широкому температурному діапазоні, встановити вплив катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, термічного розширення та фазові перетворення в цих системах, а також побудувати діаграми стану відповідних систем на основі отриманих результатів.

Методика експерименту

Для досягнення поставленої мети було виготовлено серію зразків $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0,03 - 0,9$) комбінованим методом твердофазного синтезу на повітрі та дугової плавки в атмосфері Аргону. Вихідними реагентами для приготування зразків були оксиди РЗЕ та алюмінію. Старанно усереднені суміші оксидів, взяті у стехіометричних співвідношеннях, були спресовані в таблетки діаметром 7 мм і відпалені на повітрі за температури 1100 К протягом 10–20 годин. Для досягнення повноти синтезу та кращої гомогенізації зразків вони були додатково переплавлені в електродуговій печі в атмосфері Аргону. Фазовий аналіз зразків та дослідження їх кристалічних

структур за кімнатної температури проводили методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням дифрактометра Гінье G670, обладнаного *Huber Image Plate* детектором (Інститут Макса Планка хімічної фізики твердого тіла, м. Дрезден, Німеччина) або рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (кафедра НІЕ, Національний університет "Львівська політехніка"). Низько- та високотемпературні дослідження кристалічних структур та фазових перетворень проводили методом *in situ* порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання на експериментальній станції В2 в синхротронній лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина). Розрахунки параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів проводились повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [15]. Диференціальний термічний аналіз та диференціальна скануюча калориметрія (ДТА/ДСК) були проведені на термічному аналізаторі STA 409 (HETZSCH, Selb) із SiC-нагрівачем. ДТА криві були зняті за допомогою Pt10%Rh-Pt сенсора в температурному діапазоні від 300 до 1173 К. Швидкість зміни температури становила 10 або 20 К/хв. ДСК сенсор використовувався для високочутливих вимірювань за температур, нижчих за 1573 К.

Результати досліджень

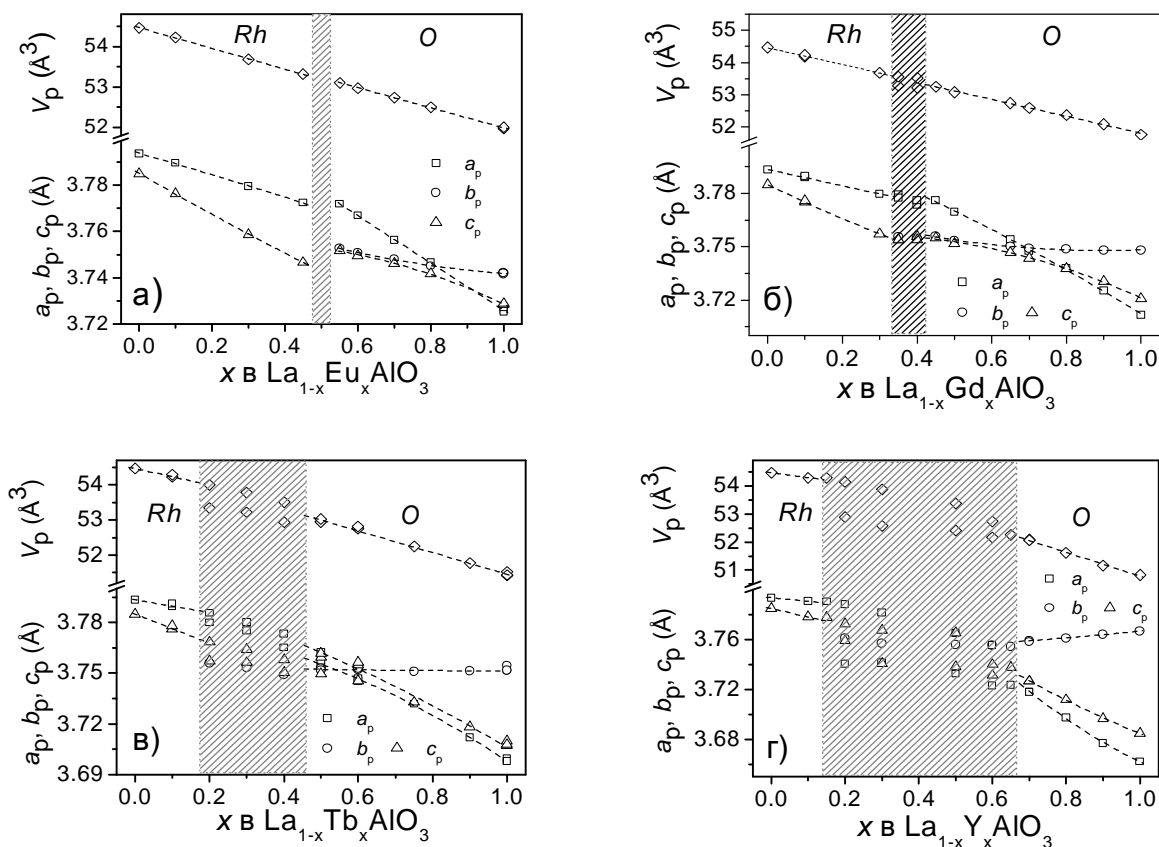


Рис. 1. Концентраційні залежності параметрів і об'єму елементарних комірок твердих розчинів $La_{1-x}R_xAlO_3$ за кімнатної температури. Параметри ромбоєдричної (Rh) та ромбічної (O) елементарних комірок приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$; $V_p = V_r/6$; $a_p = a_o/\sqrt{2}$; $b_p = b_o/\sqrt{2}$; $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$

Проведені дослідження показали, що за кімнатної температури у системах $LaAlO_3$ – $RAIO_3$ (R = Sm–Tb, Y) утворюється два типи твердих розчинів з ромбічною та ромбоєдричною структурами (рис. 1). Між двома фазами із різними типами перовскитних структур існує область незмішуваності. Встановлено, що розміщення і протяжність цієї області залежить від різниці

величин іонних радіусів лантану та РЗЕ. Положення області співіснування двох фаз зміщується в бік алюмінату лантану, а ширина її збільшується зі зменшенням іонного радіуса R-катиону. Параметри і об'єм елементарних комірок твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R = \text{Nd-Tb}$) монотонно спадають, зі збільшенням вмісту РЗЕ, тоді як у системах $\text{LaAlO}_3\text{-RAlO}_3$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) об'єм і параметри a , c спадають зі збільшенням вмісту РЗЕ, а параметр b у ромбічній сингонії – зростає (рис. 1, з).

У системах $\text{PrAlO}_3\text{-LaAlO}_3$ та $\text{PrAlO}_3\text{-NdAlO}_3$ у всьому концентраційному діапазоні утворюються тверді розчини з ромбоєдричною структурою (рис. 2, а). Два типи твердих розчинів із ромбоєдричною і ромбічною структурою (рис. 2, б, в) існують в системах $\text{PrAlO}_3\text{-RAlO}_3$ ($R = \text{Sm, Eu, Gd}$), тоді як в системах $\text{PrAlO}_3\text{-RAlO}_3$ ($R = \text{Tb-Lu, Y}$) утворюються тверді розчини із ромбоєдричною ($R\bar{3}c$) і двома різними ромбічними ($Pbmn$, $Imma$) структурами (рис. 2, г). Параметри і об'єми елементарних комірок сполук $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Eu}$) монотонно спадають зі зменшенням середнього радіуса катиона РЗЕ. У твердих розчинах $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R = \text{Gd-Lu, Y}$) об'єм та параметри a і c елементарної комірки спадають зі збільшенням вмісту R, тоді як параметр b зростає.

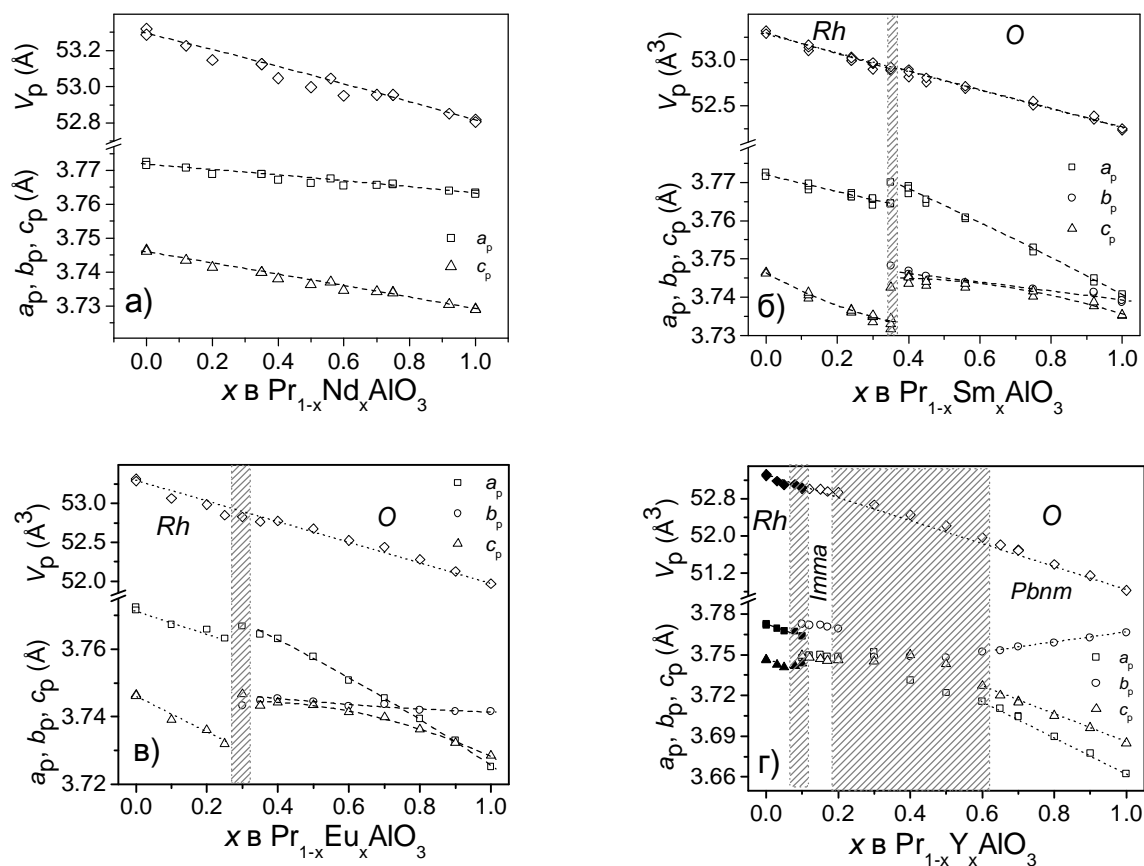


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів і об'єму елементарних комірок твердих розчинів $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ за кімнатної температури. Параметри ромбоєдричної (Rh) та ромбічної (O) комірок приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$; $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$; $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$ (для ПГ $Pbmn$) і $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/2$; $c_p = c_o/\sqrt{2}$, $V_p = V_o/4$ (для ПГ $Imma$)

Дослідження температурної поведінки твердих розчинів, проведені із використанням методів *in situ* НТ і ВТ синхротронної дифракції та ДТА/ДСК, виявили існування декількох типів структурних фазових перетворень. У системах на основі LaAlO_3 існують два фазові перетворення:

плавний фазовий перехід від ромбоєдричної до кубічної структури (рис. 3, а) та стрибкоподібний перехід першого роду від ромбічної до ромбоєдричної структури (рис. 3, б). У системах на основі PrAlO_3 , крім вищезгаданих фазових перетворень, спостерігається багато додаткових низькотемпературних переходів, а саме: $R\bar{3}c \leftrightarrow Imma$, $Imma \leftrightarrow I2/m$, $I2/m \leftrightarrow I4/mcm$, $R\bar{3}c \leftrightarrow I2/m$ та $R\bar{3}c \leftrightarrow I\bar{1}$ (рис. 3, в–е). Кристалічні характеристики різних модифікацій твердих розчинів, уточнені за даними порошкової дифракції синхротронного випромінювання, наведені у таблиці.

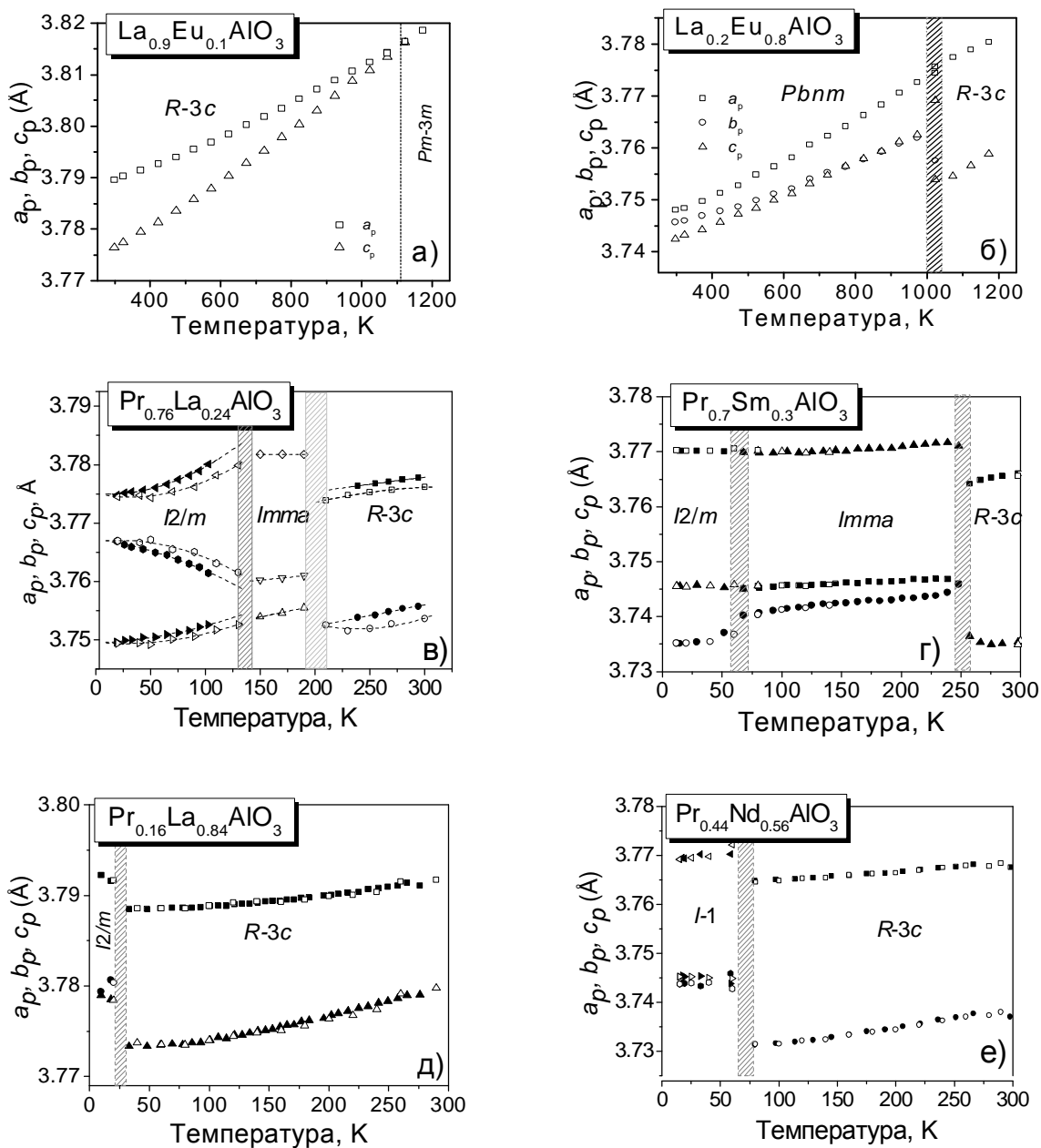


Рис. 3. Температурні залежності структурних параметрів твердих розчинів у системах $\text{LaAlO}_3\text{-RAlO}_3$ та $\text{PrAlO}_3\text{-RAlO}_3$. Параметри ромбоєдричної ($R\bar{3}c$), ромбічної ($Imma$), моноклінної ($I2/m$) та триклінної ($I\bar{1}$) комірок приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$; $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $b_p = b_r/\sqrt{2}$; $c_p = c_r/2$, $V_p = V_r/4$ (для ПГ $Pbnm$) і $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $b_p = b_r/2$; $c_p = c_r/\sqrt{2}$, $V_p = V_r/4$ (для ПГ $Imma$); $a_p = a_m/\sqrt{2}$, $b_p = b_m/2$, $c_p = c_m/\sqrt{2}$, $V_p = V_m/4$; $a_p = a_t/\sqrt{2}$, $b_p = b_t/\sqrt{2}$, $c_p = c_t/2$, $V_p = V_t/4$

Кристалографічні характеристики різних модифікацій твердих розчинів $La_{1-x}R_xAlO_3$ та $Pt_{1-x}R_xAlO_3$

Пара- метри	$La_{0,2}Eu_{0,8}$	$La_{0,9}Eu_{0,1}$	$La_{0,9}Eu_{0,1}$	$Pr_{0,76}La_{0,24}$	$Pr_{0,76}La_{0,24}$	$Pr_{0,76}La_{0,24}$	$Pr_{0,44}Nd_{0,56}$	$Pr_{0,44}Nd_{0,56}$
	$Pbmm$ 673 K	$R\bar{3}c$ 773 K	$Pm\bar{3}m$ 1173 K	$I2/m$ 90 K	$Imma$ 170 K	$R\bar{3}c$ 300 K	$I\bar{1}$ 40 K	$R\bar{3}c$ 290 K
Атоми, ПСТ	$a, \text{Å}$	5.31829(9)	5.37889(5)	3.81860(2)	5.34037(8)	5.3180(2)	5.34055(4)	5.3313(1)
	$b, \text{Å}$	5.30898(8)	—	—	7.5011(1)	7.5092(3)	—	5.2963(2)
	$c, \text{Å}$	7.5062(1)	13.1563(3)	—	5.32459(8)	5.3483(2)	13.0033(1)	7.4881(2)
	$\alpha, ^\circ$	90	90	90	90	90	90	90.362(2)
	$\beta, ^\circ$	90	90	90	90.571(1)	90	90	89.964(2)
	$\gamma, ^\circ$	90	120	90	90	90	120	90.240(2)
	x	-0.0044(2)	0	1/2	0.2511(8)	0	0	-0.0011(9)
	y	0.0186(1)	0	1/2	0	1/4	0	0.4991(11)
	z	1/4	1/4	1/2	0.7526(6)	0.5014(5)	1/4	0.2500(9)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.134(7)	1.284(9)	1.627(8)	0.351(6)	0.59(1)	0.613(9)	0.560(8)
R, $4i$ у $I2/m$ та $I-1$, $4e$ у $Imma$, $6c$ у $R\bar{3}c$, $1b$ у $Pm\bar{3}m$	x	1/2	0	0	1/4	0	0	0
	y	0	0	0	1/4	0	0	0
	z	0	0	0	1/4	0	0	0
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.83(3)	0.98(4)	1.01(3)	0.54(3)	0.65(4)	0.61(4)	0.8(7)
	x	—	—	—	—	—	—	0
	y	—	—	—	—	—	—	0
	z	—	—	—	—	—	—	1/2
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	—	—	—	—	—	—	0.1(7)
	x	0.054(2)	0.526(2)	1/2	0.214(4)	0	0.5385(10)	0.050(4)
	y	0.4918(15)	0	0	0	1/4	0	0.019(6)
O1, $4i$ у $I2/m$ у $I-1$, $4e$ у $Imma$, $18e$ у $R\bar{3}c$, $3d$ у $Pm\bar{3}m$	z	1/4	1/4	0	0.229(5)	0.043(2)	1/4	0.255(4)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.5(2)	1.33(9)	1.21(10)	0.7(2)	0.9(2)	0.43(8)	0.4(2)
	x	-0.273(2)	—	—	0	1/4	—	0.251(6)
	y	0.287(2)	—	—	0.286(2)	-0.0198(12)	—	0.757(5)
	z	0.0281(13)	—	—	0	1/4	—	-0.031(3)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.4(2)	—	—	0.1(2)	0.59(11)	—	0.7(2)
	x	—	—	—	1/2	—	—	-0.274(5)
	y	—	—	—	0.249(8)	—	—	0.772(5)
	z	—	—	—	0	—	—	0.473(4)
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	—	—	—	0.33(12)	—	—	0.3(2)

* $B(eq) = 1/3[B_{11}a^2a_2 + \dots 2B_{23}b^*c^*b \cos(\alpha)]$, * $T = \exp[-1/4(B_{11}a^2h_2 + \dots 2B_{23}b^*c^*k l)]$.

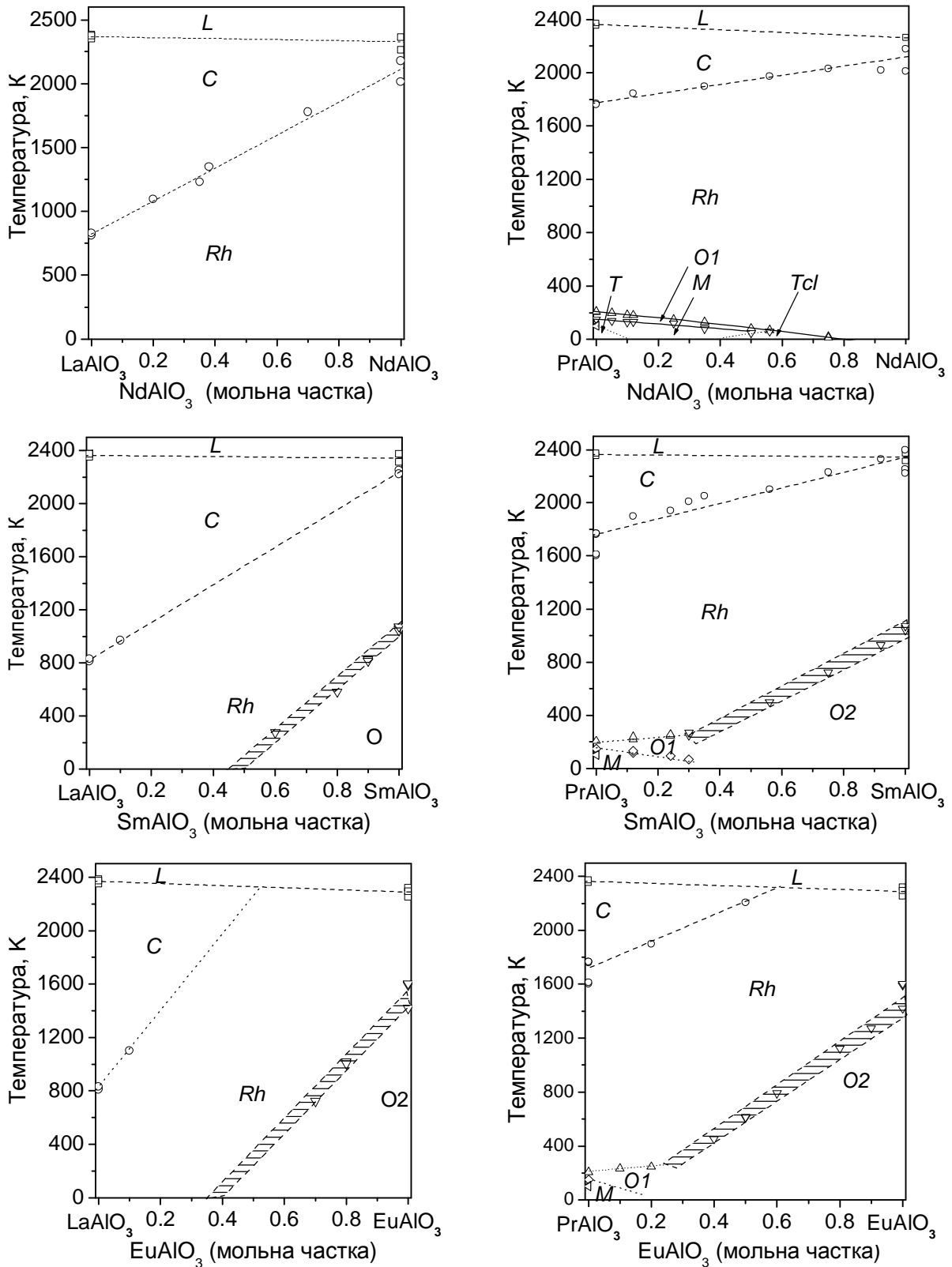


Рис. 4. Фазові діаграми систем $\text{PrAlO}_3\text{-RAlO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{-RAlO}_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Символами L, C, Rh, O1, O2, M, T, Tcl позначено області існування рідкої, кубічної, ромбоєдричної, двох ромбічних (Itta, Pbtп), моноклінної, тетрагональної та триклінної фаз відповідно

Використовуючи літературні дані, а також результати експериментальних *in situ* температурних досліджень структури твердих розчинів, побудовані повні або часткові діаграми стану

систем $\text{PrAlO}_3\text{-RAIO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{-RAIO}_3$ ($R = \text{Nd, Sm, Eu}$) (рис. 4). Фазові перетворення $R\bar{3}c \leftrightarrow Pm\bar{3}m$ та $Pbmn \leftrightarrow R\bar{3}c$ пов'язані зі зміною ступеня деформації перовскитної структури і їх температури лінійно спадають із збільшенням радіуса катіонів рідкісноземельних елементів. НТ фазові переходи $R\bar{3}c \leftrightarrow Imma$, $Imma \leftrightarrow I2/m$, $I2/m \leftrightarrow I4/mcm$, $R\bar{3}c \leftrightarrow I2/m$ та $R\bar{3}c \leftrightarrow I\bar{1}$, які спостерігаються лише в системах $\text{PrAlO}_3\text{-RAIO}_3$, виникають внаслідок взаємодії електронних станів іонів Pr^{3+} із фононами кристалічної ґратки, тому їх температури не залежать від середнього радіуса R-катіонів і спадають зі зменшенням вмісту Празеодиму. Однак у твердих розчинах систем $\text{PrAlO}_3\text{-RAIO}_3$ ($R = \text{Sm-Lu, Y}$) температура НТ фазового переходу $R\bar{3}c \leftrightarrow Imma$ дещо зростає зі зменшенням концентрації празеодиму.

Висновки

Комбінованим методом твердофазного синтезу та дугової плавки отримано серію зразків складних оксидів в системах $\text{PrAlO}_3\text{-RAIO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{-RAIO}_3$ ($R = \text{La-Lu, Y}$). Досліджено кристалічну структуру, термічну поведінку та фазові перетворення в твердих розчинах $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ в широкому температурному діапазоні 12–1500 К. Методами *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання та термічного аналізу встановлено вплив катіонного заміщення на характер та параметри концентраційно- та термічно-індукованих фазових перетворень. На основі отриманих результатів, а також літературних даних побудовані діаграми стану деяких систем $\text{PrAlO}_3\text{-RAIO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{-RAIO}_3$.

1. Geller S., Bala V. B. *Acta. Cryst.* - 1956. - **9**. - P. 1019. 2. Howard C.J., Kennedy B.J., Chakoumakos B.C. *J. Phys. Condens. Matter.* -2000. - **12**. - P. 349. 3. Vasylechko L., Senyshyn A., Bismayer U. *Perovskite-type aluminates and gallates, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. K.A. Gschneider Jr., J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky (Elsevier, Amsterdam)* - 2008. - **39**. - P. 113. 4. Fujii H., Hidaka M., Wanklyn B.M. *Phase Transition* - 1999. - **70**. - C. 115. 5. Moussa S.M., Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J., Vogt T. *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2001. - **13**. - L203. 6. Carpenter M.A., Howard C.J., Kennedy B.J., Knight K.S. *Phys. Rev. B* -2005. -**72**. - 024118. 7. Vasylechko L., Senyshyn A., Trots D., Niewa R., Schnelle W., Knapp M. *J. Solid State Chem.* -2007. - **180**. - P. 1277. 8. Geller S., Raccah P.M. *Phys. Rev. B.* -1970. -**2(4)** - P. 1167. 9. Kennedy B.J., Howard C.J., Prodjosantoso A.K., Chakoumakos B.C. *Appl. Phys. A.* - 2002.- **74**. - C. s1660. 10. Glynn T.J., Harley R.T., Hayes W., Rushworth A.J., Smith R.H. *J. Phys. C: Solid State Phys.* - 1975. - **8**. - L126. 11. Basyuk T., Vasylechko L., Syvorotka I., Schmidt U., Trots D., Niewa R., *Phys. Status Solidi C.* - 2009. - **6(5)**. - P. 1008. 12. Nordland W.A., Van Uitert L.G. *J. Phys. Chem. Solids.* - 1970. - **31(6)**. - P. 1257. 13. Brusset H., Gillier-Pandraud Mme H. *Mat. Res. Bull.* - 1975. - **10**. - P. 481. 14. Басюк Т.В., Василечко Л.О., Сиворотка І.І., Федорчук А.О., Фадєєв С.В. // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. - 2008. - № 619: *Електроніка.* - С. 61. 15. Akselrud L.G., Zavalij P.Yu., Grin Yu., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Woelfel E. *Materials Science Forum.* - 1993. - **335**. - P. 133.