06

Исследование искажений решетки в кристаллах SrTiO₃ с примесью хрома методом ионного каналирования

© V. Lavrentiev¹, J. Vacik¹, A. Dejneka², B. Трепаков^{2,3}, L. Jastrabik²

 ¹ NS Lab, Nuclear Physics Institute AS CR, Husinec, Czech Republic
 ² Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic
 ³ Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: trevl@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2012 г.)

Представлены результаты исследований искажений решетки монокристал- лов SrTiO₃: Cr, полученные методом ионного каналирования. Исследованы два типа монокристаллов, содержащих одинаковое количество примеси Cr, но отличающихся стехиометрией. Монокристаллы выращивались методом Вернейля и имели составы: стандартно-выращенные SrTiO₃: Cr (0.05 at.% Cr) и кристаллы, выращенные с дефицитом Sr и компенсирующим количеством хрома — Sr_{0.9995}TiO₃ (0.05 at.% Cr). Анализ угловых спектров каналирования свидетельствует, что в кристаллах обоих типов основным дефектом являются примеси Cr, занимающие октаэдрические позиции. В кристаллах SrTiO₃: Cr примесные атомы проявляются как Cr⁴⁺ с тетрагональными Ян-Теллеровскими искажениями окружающей решетки. В кристаллах Sr_{0.9995}TiO₃: Cr, выращенных с дефицитом Sr, характерные смещения ионов Ti в третьей координационной сфере Ян-Теллеровского центра Cr⁴⁺ обнаруживают эффект взаимодействия центра с соседствующей вакансией в подрешетке Sr.

Работа поддержана грантами CZ.1.5/2.100/03.0058 MSMT CR, P178-11-1856, P108/12/G108 и P108/12/1941 (GACR), а также Минобрнауки России (контракт 8516) и Программы Президиума РАН "Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы".

1. Введение

Свойства кристаллов SrTiO₃ с примесью хрома (STO:Cr) являются предметом активных исследований на протяжении многих десятилетий. В результате был обнаружен ряд новых интересных эффектов, в частности, необычно сильный ,диэлектрический сдвиг" энергии люминесценции бесфононной *R*-линии $({}^{2}E_{g} \rightarrow {}^{4}A_{2g})$ [1,2]) Сr³⁺, и установлены основные особенности структуры и перезарядки Сг-центров в кристалле STO (см., например, [3-12]). Вместе с тем, недавние успехи, например, обнаружение в STO: Cr "эффекта бистабильного резистивного переключения" [13], и последовавшие активные исследования природы этого эффекта методами XANES и EPR [14-21], обнаружили ряд неясных принципиальных вопросов, касающихся природы формирования и структуры Cr-центров, а так же связанных с ними дефектов и искажений решетки STO.

В настоящей работе предпринята попытка оценить структурные эффекты в решетке STO: Cr, обусловленные присутствием Cr, путем примения метода ионного каналирования (ICh). Как известно, ICh является высокочувствительным методом исследования структуры кристаллов, позволяющим определять положение примесного атома с точностью до десятых долей ангстрема [22]. ICh-метод широко и успешно применяется для определения структурных несовершенств в разнообразных материалах, включая многокомпонентные кристаллы [23-27]. Эффективность ICh-метода (как разновидности метода анализа, построенного на принципах резерфордовского обратного рассеяния ионов) при анализе допированных кристаллов зависит от степени различия масс атомов решетки и примеси. Данная особенность ICh-метода подразумевает определенные трудности его использования для анализа STO-кристаллов, допированных такими интересными функциональными примесями, как Cr, V и Mn, что определяет явный дефицит опубликованных работ в этом направлении [28-30]. В то же время значительное различие масс компонентов STO допускает интересную возможность изучения подобных примесей в данном кристалле ICh-методом посредством определения искажений подрешеток, не принимая во внимание незначительный ICh-эффект от самих примесей. Поэтому, чтобы определить структурные искажения в STO, вызванные примесью Cr, в настоящей работе мы применили ICh-метод для одновременного исследования Ті- и Sr-подрешеток в STO: Сг кристаллах, совмещая монохроматический пучок высокоэнергетичных ионов He⁺ с главными кристаллографическими осями. Принимая во внимание некоторые дискусионные результаты [31,32], а также намереваясь определить эффекты искусственной нестеохиметрии, нами также исследовались структурные искажения в стандартных, номинально чистых вернейлевских кристаллах STO с небольшой добавкой Сг, а также в кристаллах, выращенных с дефицитом Sr, компенсированным соответствующей добавкой Cr в исходных компонентах.

2. Эксперимент

Нами использовались три типа монокристаллов STO, выращенных по методу Вернейля в Furuuchi Chemical Corporation. Первый тип представляли собой чистые STO-кристаллы (далее J00). Ко второму типу относились STO: Сг-кристаллы, выращенные стандартным образом, содержащие 0.05 at.%: Cr (далее J10). Кристаллы третьего типа были выращены путем плавления порошков STO, TiO2 и Cr2O3 при сохранении соотношения (Sr + Cr)/Ti = 1, чтобы достичь стехиометрию Sr₀ 9995 TiO₃: Cr (0.05 at.% Cr), провоцирующую эквивалентное замещение хромом дефицита стронция. Экспериментальные образцы изготовливались в виде параллелепипедов (5 \times 5 \times 1 mm³) с полированными поверхностями следующих ориентаций: (001) для J00, (001) для J10, а также (001) и (011) для J11. Такая геометрия образцов является наиболее удобной при выравнивании ионного пучка в нашем ICh -эксперименте при определении атомных смещений в соответствующих кристаллографических плоскостях STO-кристалла. ICh-эксперимент был выполнен на 6 MeV ускорителе Tandetron (High Voltage Co., научное оборудование NPI). Стабилизированный пучок моноэнергетических ионов He⁺ с энергией 1.4 MeV использовался для реализации резерфордовского обратного рассеяния (RBS) в условиях ионного каналирования. Ионный ток составлял ~ 1 nA, при поперечном размере пучка $0.5 \times 0.5 \,\mathrm{mm^2}$ и дивергенции менее чем 0.05° . RBS-спектры (зависимость выхода рассеянных ионов от их энергии) регистрировались как в условиях наилучшего совпадения ориентации ионного пучка с главной осью кристалла (ICh-RBS-спектры), так и в условиях полного его несовпадения с какой-либо осью кристалла ("произвольные, RBS-спектры). Ориентирование образца относительно ионного пучка выполнялось с помощью двухосевого гониометра [22]. Угловые ICh-спектры (зависимость нормированного минимального выхода рассеянных ионов χ от угла ψ между пучком и осью канала, т.е. $\chi(\psi)$) измерялись с шагом 0.005°. Для получения угловых спектров от различных подрешеток кристалла осуществлялась регистрация рассеянных ионов в одинаковом интервале энергий, расположенном сразу же за (ниже) соотвественным "поверхностным" пиком в ICh-RBS-спектре. Для регистрации RBS-спектров использовался кремниевый детектор с разрешением 15 keV, размещенный под углом 170° по отношению к падающему ионному пучку. Все измерения проводились при коматной температуре.

3. Результаты и обсуждение

При комнатной температуре STO является кристаллом кубической симметрии O_h^1 с величиной постоянной решетки 3.905 Å. Ионы титана Ti⁴⁺ находятся в центре кислородного октаэдра, в вершинах которого расположены шесть ионов O²⁻. Образованный даными иона-



Рис. 1. ICh–RBS-спектры, полученные для образцов STO J00 и J11 (J00-Ch и J11-Ch) при каналировании пучка ионов He⁺ с энергией 1.4 MeV в осевом канале кристалла [001]. "Произвольный" RBS-спектр для чистого кристалла STO J00 (J00-R) также приведен для сравнения. Вертикальные линии определяют интервалы, с которых определялись угловые ICh-спектры, приведенные на следующем рисунке. На вставке приведен ICh–RBS-спектр образца J11; вертикальными стрелками отмечены RBS-эффекты от соответствующих элементов на поверхности кристалла.

ми октаэдрон TiO_6 окружен восемью додэкаэдрическикоординированными ионами Sr^{2+} , составляющими простой куб.

Как показывают многочисленные эксперименты, примесные атомы Cr замещают Ті в октаэдрической позиции преимущественно в виде кубических центрально-инверсионых Cr³⁺ (возникающих при фотовозбуждении или наличии донорных примесей) и Cr⁴⁺ [1,3,4,6,11,20,21,33]). Возможно также присутствие небольшого количества Ян-Теллеровских орторомбических и тетрагональных Cr⁵⁺-центров, индуцированных термообработками [4,6,9,34-37]. В образце Ј11 в дополнение к названным центрам можно также ожидать появление стронциевых вакансий и Ян-Теллеровскимих искажений, вызванных присутствием Cr⁵⁺-центров. Выполненные недавно ab initio расчеты центров Cr в STO показывают [12], что одиночно заряженный дефект Cr³⁺ $(Z_d = -1)$ с мультиплетностью спина 2S + 1 = 4 представляет собой донор с кубической точечной симметрией O_h , а нейтральный центр Cr^{4+} с мультиплетностью спина 2S + 1 = 3 образует акцепторные центры с тетрагональной точечной симметрией D_{4h} .

На рис. 1 показаны RBS-спектры образцов J00 и J11, полученные при направлении пучка ионов 1.4 MeV He⁺ вдоль оси [001] кубического STO-кристалла. "Произвольный" RBS спектр также приведен для сравнения. Видно, что спектры обнаруживают особенности при

номерах каналов 395, 347 и 158, представляющих собой спектральный отклик на селективное рассеяние ионов от атомов (соответственно) Sr, Ti и O, расположенных на поверхности образца (см. вставку на рис. 1).

Значительное понижение RBS-выхода (выхода рассеянных ионов) в ICh-RBS-спектрах по сравнению с "произвольным" RBS-спектром свидетельствует об эффективном каналировании ионов Не⁺ в образцах STO [38]. Несмотря на то, что эффект рассеяния, вызванный Cr в RBS-спектрах STO: Cr, экранирутся эффектом от Ті, сравнение ICh-RBS-спектров показывает очевидное возрастание RBS-выхода в образце с примесью Cr (J11) по отношению к тому же в чистом STO (J00), что свидетельствует о наличии искажений решетки в допированном кристалле. Подобный ICh-эффект наблюдается и в образце J10. Данный результат показывает, что Cr в решетке STO можно изучать ICh-методом через решеточные искажения, вызванные данной примесью. Эти искажения можно оценить количественно с помощью экспериментального определения основных ICh-параметров, таких как критический угол каналирования ψ_c и минимальный ICh-RBS-выход χ_{\min} .

Согласно модели Линхарда [39], в случае когда направление распостранения ионного пучка совпадает с основной осью кристалла, ионы проникают в объем кристалла с минимальными потерями энергии, совершая плавные осцилляции между соседними атомными рядами. При ионном каналировании в совершенном кристалле вероятность лобового столкновения (ICh-RBS-выход) значительно уменьшается, достигая некоторого минимального значения (χ_{min}), которое определяется только амплитудой тепловых колебаний атомов решетки ρ [38,39]

$$\chi_{\rm min} \approx 3N d\pi \rho^2, \qquad (1)$$

где N — атомная концентрация, d — постоянная решетки вдоль атомного ряда.

Даже небольшие отклонения ионного пучка от оси кристалла приводят к быстрому росту эффектов деканалирования. Если угол отклонения ψ превосходит некоторое критическое значение ψ_c , ICh-эффект практически полностью подавляется [38–40]. В классической модели ICh критический угол определяется как [39]

$$\psi_c = \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{Ed}\right)^{1/2},\tag{2}$$

где Z_1 и Z_2 — есть атомные числа налетающего иона и атома решетки соответственно, e — заряд электрона, E — энергия налетающего иона. Приведенные ICh-параметры χ_{\min} и ψ_c для реального кристалла могут быть найдены из угловых спектров каналирования [39].

На рис. 2 приведены угловые ICh-спектры, полученные отдельно (но одновременно) для Sr- и Ті-подрешеток STO-образцов с использованием пучка ионов 1.4 MeV He⁺. На рис. 2, *a*, *b* и *d* показаны угловые ICh-спектры, полученные при сканировании через осевой канал [001] в кристаллах J00, J11, J10 соответственно. Угловые ICh-спектры для кристалла J11, полученные

Таблица 1. Величины критических углов $\psi_{1/2}$ для Sr- и Ті-подрешеток STO, определенные из угловых ICh-спектров (см. рис. 2). Теоретические значения критических углов для совершенного кристалла SrTiO₃ ψ_c^{theor} рассчитаны с помощью формулы (1)

Образец	J00 (010)	J11 (010)	J11 (011)	J10 (001)	$\psi_c^{ ext{theor}}$
$\psi_{1/2}^{\rm Sr}$, deg	0.95	0.95	0.95	0.95	1.15
$\psi_{1/2}^{\mathrm{Ti}}, \mathrm{deg}$	0.85	0.81	0.75	0.82	0.87

Таблица 2. Минимальный ICh-выход χ_{min} , полученный для Sr- и Ti-подрешеток из соответствующих угловых ICh-спектров (см. рис. 2). Последний столбец представляет скорректированные значения минимального ICh-выхода для Ti-подрешетки $\chi_{\min V}^{T}$, исключающие вклад поверхности (см. текст).

Образец	J00 (010)	J11 (010)	J11 (011)	J10 (001)	$\chi^{\mathrm{theor}}_{\mathrm{min}}$
$\chi^{\rm Sr}_{\rm min}$	0.020	0.14	0.11	0.34	0.022
χ_{\min}^{Ti}	0.022	0.21	0.25	0.46	0.022
$a = \chi_{\min}^{\mathrm{Ti}} / \chi_{\min}^{\mathrm{Sr}}$	1	1.36	2.07	1.23	
$\chi^{\text{Ti}}_{\min V}$		0.030	0.046	0.027	

сканированием через осевой канал [011], показаны на рис. 2, *с*.

Как видно, угловые ICh-спектры, полученые для Sr- и Ті-подрешеток (Sr- и Ті-спектры) чистого STO-кристалла (J00), имеющие почти симметричную U-образную форму "ям", практически совпадают, свидетельствуя о достаточно совершенной решетке кристалла. Совпадение Sr- и Ті-спектров оказывается гораздо хуже для других STO-образцов. Характер угловых ICh-спектров допированных кристаллов J10 и J11 (отсутствие пика в районе минимума) свидетельствует о том, что примесный Cr не находится в межузельной позиции и не образует межузельных дефектов [38]. Т.е., Cr находится в *B*-подрешетке, замещая Ti⁴⁺ в образцах STO: Cr (см. выше). Некоторые особенности искажения решетки могут быть также обнаружены из сравнения критических углов ψ_c , полученных из угловых IChспектров как полуширина соответствующей U-образной "ямы" (обычно обозначаемых как $\psi_{1/2}$) [38,41]. Величины $\psi_{1/2}$, измеренные из ICh-спектров образцов J00, J10 и J11, приведены в табл. 1. Последний столбец табл. 1 содержит критические углы ψ_c , рассчитанные для идеального STO-кристала с помощью формулы (2).

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что присутствие примеси Cr приводит к искажению, в основном, подрешетки Ti. Некоторое сужение U-"ям", относящихся к Ti-подрешетке, предполагает смещение ионов Ti из узлов идеальной решетки [38]. В то же время, почти одинаковые значения углов $\psi_{1/2}$ для U-"ям", относящихся к Sr-подрешетке, свидетельствуют о том, что Cr-примесь практически не вызывает смещений ионов Sr в кристаллической решетке STO. Очевидно, что



Рис. 2. Угловые ICh-спектры, полученные одновременно для Sr- и Ti-подрешеток STO: Cr-образцов (соответственно белые и черные экспериментальные точки) при помощи пучка ионов He⁺ с энергией 1.4 MeV. Оси каналов, для которых получены спектры, а также номера образцов отмечены на рисунке.

основной эффект заключается в смещении ближайших ионов Ті. Обнаружение искажения Ті-подрешетки означает, что Сг действительно находится в позициях Ті во всех образцах STO: Сг, независимо от их стехиометрии.

Чтобы выяснить характер смещений ионов Ті в допированных образцах, из полученых угловых спектров нами определялась величина минимального ICh-выхода χ_{min} (рис. 2). Величины χ_{min} для всех образцов приведены в табл. 2. Последний столбец таблицы содержит теоретические значения χ_{min}^{theor} , расчитанные для идеального кристалла STO с помощью формулы (1). Значение амплитуды тепловых колебаний атомов в решетке STO (среднее для подрешеток) определялось как $\rho = 0.085$ Å (при температуре Дебая для STO $\theta_D = 413.3$ K [42]). Рассчитанное значение минимального ICh-выхода для идеального STO кристалла χ_{min}^{theor} оказалось в хорошем соответствии со значением, полученным из углового ICh-спектра для чистого STO образца (J00), что подтверждает совершенство решетки исходного кристалла. В допированных хромом образцах величины χ_{min} оказываются значительно выше, чем в J00.

Заметное возрастание "поверхностного" пика в ICh-RBS-спектрах в допированных STO образцах предполагает влияние состояния поверхности на величину χ_{min} . Чтобы исключить возможные эффекты поверхности при анализе решеточных смещений, мы ввели отношение минимальных ICh-выходов подрешеток Ti и Sr ($a = \chi_{min}^{Ti}/\chi_{min}^{Sr}$) как меру искажения Ti-подрешетки, рассматривая Sr-подрешетку неискаженой (что следует из табл. 1). В этом случае в объеме кристаллов для Sr-подрешетки можно положить $\chi_{min}^{Sr} = \chi_{min}^{theor}$ и определять минимальный ICh-выход χ_{min}^{Ti} , обусловленный Ti-подрешеткой как $\chi_{min}^{Ti} = a \chi_{min}^{theor}$. Определенные таким образом величины χ_{min}^{Ti} , не зависящие от состояния поверхности образцов, приведены в нижней строке табл. 2.

Смещения ионов Ті (r_x) , вызванные присутствием Сг, могут быть оценены с помощью классической модели ІСһ-эффекта, описывающей, в частности, принципы приближения каналированных ионов к атомному ряду в канале кристалла [38]. В совершенном кристалле наименьшая дистанция между ICh-пучком и атомным рядом осевого канала определяется только амплитудой тепловых колебаний атомов. В реальном кристалле с искаженным атомным рядом такое приближение каналированных ионов определяется смещением возмущенных атомов из их позиций в совершенной решетке. Выражение для минимального ICh-выхода χ^d_{min} в случае осевого каналирования определяется формулой [38]

$$\chi^d_{\min} = \frac{r_x^2}{r_0^2},\tag{3}$$

где r_0 есть характерное расстояние, связанное с осевым каналом и определяемое соотношением [38]

$$\pi r_0^2 = \frac{1}{Nd}.\tag{4}$$

Для идеального STO-кристалла мы получили $r_0 = 0.985$ Å.

Используя формулу (3) и значения $\chi_{\min V}^{\text{Ti}}$ в качестве минимального ICh-выхода (табл. 2), мы определили смещения Ti-ионов в решетке Cr-допированных образцов STO. Так, в образце J10 (каналирование вдоль оси кристалла [001]) это смещение оказалось $r_{x10} = 0.16$ Å. Принимая во внимание симметрию дефекта замещения, можно утверждать, что смещение Ti-ионов происходит в плоскостях {001}. Подобные расчеты, выполненные для образца J11, обнаружили смещения ионов титана как $r_{x1} = 0.17$ Å (при каналировании вдоль оси [001]) и $r_{x2} = 0.18$ Å (при каналировании вдоль [011]). Компоненты r_{x1} и r_{x2} определяют полное смещение ионов Ti как $r_{x11} = 0.19$ Å, вектор которого отклонен от {001} плоскости на угол 26°.

Полученные смещения дают нам четкое понимание модификации решетки STO в допированных хромом образцах J10 и J11. Замещение Ti -> Cr приводит к локальным искажениям решетки STO, проявляющимся в смещениях ионов Ті, ближайших к позиции замещения. Обнаруженные искажения решетки вокруг CrO₆октаэдра наиболее вероятно являются следствием эффекта Ян-Теллера, подчеркивающего валентное состояние Cr⁴⁺ для октаэдрических ионов хрома в решетке STO: Cr [12,15]. Это согласуется с концепцией, что в стехиометрических изолирующих кристаллах STO: Cr примесный Cr присутствует преимущественно в виде октаэдрических центров Cr⁴⁺. Действительно, согласно расчетам, выполненным с помощью молекулярной динамики, а также XANES-анализу STO: Cr [16], Ян-Теллеровские искажения октаэдра Cr4+O6 приводят к удлиннению Cr-O связей $d(3z^2 - r^2)$ на 0.15 Å и соответственному сокращению связей $d(x^2 - y^2)$ на 0.15 Å, что хорошо согласуется со смещениями ионов Ті, найденными в настоящей работе для образца J10. Таким образом, в данном образце STO: Cr (J10) мы определили смещение ионов Ті в третьей координационной сфере Ян-Теллеровского центра Cr^{4+} , что находится в согласии с другими экспериментами [20], а также с теоретическими расчетами, определяющими точечную симметрию центра замещения в таком кристалле, как D_h [12].

В кристалле STO: Cr с дефицитом Sr (образец J11) смещения ионов Ті оказывается несколько большими, чем в J10, а также отклоненными от плоскости [001] на угол 26°. Эти различия в смещениях Ті-ионов в образцах J10 и J11 очевидно вызваны присутствием в последних вакансий в позициях Sr (V_{Sr}) , стремящихся расположится вблизи CrO₆-октаэдра вследствие кулоновского взаимодействия V_{Sr} с ионами Cr⁴⁺. Кулоновские силы, направленные в этом случае вдоль оси (111), будут также стремиться увеличить валентность ионов Cr, а также увеличить и отклонить смещения возмущенных ионов Ті от направлений (100), определяемых локальной симметрией центра замещения. Приведенная аргуметация немедленно подразумевает образование комплексов $Cr^{4+\delta} - V_{Sr}$ в кристалле J11 (с дефицитом Sr) (что приводит к понижению упругой энергии кристала и частичной компенсации заряда точечных дефектов). Смещение ионов Ті (а также иона Cr!) к стехиометрической вакансии $V_{\rm Sr}$ стабилизирует комплекс ${\rm Cr}^{4+\delta}-V_{\rm Sr}$, подтверждая энергетическую необходимость его образования.

4. Заключение

Осевое каналирование ионов He⁺ с энергией 1.4 MeV применено для изучения искажений решетки в монокристаллах SrTiO₃ с добавками Cr. С этой целью были получены угловые ICh-спектры Sr- и Ті-подрешеток (относящиеся к осям кристаллов [001] и [011]) для чистого кристалла SrTiO₃ (J00), а также для разных типов кристаллов STO с добавками Cr, а именно, стандартно-выращенного по методу Вернейля кристалла SrTiO₃: Cr (0.05 at.%) (J10) и нестехиометрического кристалла Sr_{0.9995}TiO₃: Cr (0.05 at.%) (J11). Анализ полученных угловых ICh-спектров показал преобладающие искажения Ті-подрешетки в STO-образцах, допированных хромом, что соответствует общепринятой концепции Cr -> Ті-замещения в STO: Cr. Отношение минимумов ICh-выхода для Sr- и Ті-подрешеток использовалось для количественного определения искажений решетки в объеме STO: Cr кристаллов, вызванных примесью. Обнаружено, что в образце стандартно выращенного SrTiO₃: Cr (J10) замещение Cr \rightarrow Ti вызывает смещение ионов Ті в третьей координационной сфере на 0.16 Å в плоскости {001}. В кристалле, выращенном с дефицитом строция и компенсирующим количеством хрома (J11), смещение ионов Ті оказывается 0.19 Å, причем вектор смещения отклонен от плоскости {001} на 26°. Сравнение найденных смещений с опубликованными расчетами [12] свидетельствует о формировании Ян-Теллеровских центров Cr⁴⁺, которые в чистом виде проявляются в стехиометрическом STO-кристалле с добавкой примеси Cr (образец J10). Интересная модификация смещений ионов Ті в кристаллах, выращенных с дефицитом стронция и компенсирующим количеством хрома (образец J11), предполагает формирование комплексов $Cr^{4+\delta}-V_{Sr}$ (изменение валентности хрома диктуется частичной компенсацией заряда), понижающих энергию кристалла. Помимо определения искажений решетки в допированных хромом STO-кристаллах применение ионного каналирования позволило получить прямые свидетельства реализации эффета Яна-Теллера на Cr^{4+} центрах в решетке STO, что представляет достаточно сложную проблему для традиционных методов.

Авторы признательны Mr. V. Vosecek и Mr. V. Semian (NPI) за профессиональную помощь при работе с ускорителем Tandetron.

Список литературы

- [1] S.E. Stokowski, A.L. Schawlow. Phys. Rev. 178, 457 (1969).
- [2] V. Vikhnin, V. Trepakov, F. Smutny, L. Jastrabik. Ferroelectrics 176, 7 (1996).
- K.A. Mueller. Paramagnetic Resonance. Proc. First Int. Conf. / Ed. W. Low. Jerusalem. (1962) Acad. Press Inc., N.Y. (1963).
 P. 17.
- [4] H.D. Meierling. Z. Naturf. 24a, 1662 (1969).
- [5] A.K. Mueller. Proc. Int. Conf. Magnetic Resonance and Relaxation. XVII Collogue Ampere. Bucharest (1970) P. 170.
 [6] H.D. Meierling. Phys. Status Solidi B 43, 191 (1971).
- [7] A. Lagendijk, R.J. Morel, M. Glasbeek, J.D.W. van Voorst.
- Chem. Phys. Lett. 12, 518 (1972). [8] H.J. de Jong, M. Glasbeek. Solid State Commun. 19, 1197
- (1976). [0] K.A. Mueller, W. Blazev, Th.W. Koel, Solid State Commun.
- [9] K.A. Mueller, W. Blazey, Th.W. Kool. Solid State Commun. 85, 381 (1993).
- [10] Th.W. Kool, H.J. de Jong, M. Glassbeck. J. Phys.: Cond. Matter 6, 1571 (1994).
- [11] S.A. Basun, U. Bianchi, V.E. Bursian, A.A. Kaplyanskii, W. Kleemann, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. Ferroelectrics 183, 255 (1966).
- [12] О. Квятковский. ФТТ 54, 1317 (2012).
- [13] A. Beck, J.G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, D. Widmer. Appl. Phys. Lett. 77, 139 (2000).
- [14] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S.J. Wind. Appl. Phys. Lett. 78, 3738 (2001).
- [15] G.I. Meijer, U. Staub, M. Janousch, S.L. Johnson, B. Delley, T. Neisius. Phys. Rev. B 72, 155102 (2005).
- [16] S.F. Alvarado, F. La Mattina, J.G. Bednorz. Appl. Phys. A 89, 85 (2007).
- [17] M. Janousch, G.I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S.F. Karg, B.P. Andreessen. Adv. Mater. 19, 2232 (2007).
- [18] B.T. Phan, J. Lee. Appl. Phys. Lett. 93, 222 906 (2008).
- [19] B.P. Andreasson, M. Janousch, U. Staub, G.I. Meijer. Appl. Phys. Lett. 94, 013 513 (2009).
- [20] F. La Mattina, J.G. Bednorz, S.F. Alvarado, A. Shengelaya, H. Keller. Appl. Phys. Lett. 93, 022 102 (2008).
- [21] F. La Mattina, J.G. Bednorz, S.F. Alvarado, A. Shengelaya, K.A. Mueller, H. Keller. Phys. Rev. B 80, 075 122 (2009).
- [22] High-Energy Ion Beam Analysis of Solids, Physical Research K. Gärtner Eds / G. Götz, V. 6. Akademie — Verlag, Berlin (1988) 376 p.
- [23] D.S. Gemmell. Rev. Mod. Phys. 46, 129 (1974).

- [24] G.N. van den Hoven, A. Polman, E. Alves, M.F. da Silva, A.A. Melo, J.C. Soares. J. Mater. Res. 12, 1401 (1997).
- [25] K.M. Yu, H.P. Lee, S. Wang. Appl. Phys. Lett. 56, 1784 (1990).
- [26] H. Kobayashi, W.M. Gibson. Appl. Phys. Lett. 74, 2355 (1999).
- [27] B. de Vries, A. Vantomme, U. Wahl, J.G. Correia, J.P. Araújo, W. Lojkowski, D. Kolesnikov. J. Appl. Phys. 100, 023 531 (2006).
- [28] R.B. Greegor, F.W. Lytle, G.W. Arnold, R.C. Ewing. J. Non-Cryst. Solids 122, 121 (1990).
- [29] F. Wang, M. Badaye, Y. Yoshida, T. Morishita. Nucl. Instrum. Meth. B 118, 547 (1996).
- [30] C.C. Chin, T. Morishita. Appl. Phys. Lett. 66, 317 (1995).
- [31] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. J. Appl. Phys. 101, 084 110 (2007).
- [32] A. Tkach, P.M. Vilarinho, D. Nuzhnyy, J. Petzelt. Acta Materialia 58, 577 (2010).
- [33] L. Grabner. Phys. Rev. 177, 1315 (1969).
- [34] A.K. Mueller. In Proc. of the XVI Congress Ampere / Ed. I. Ursu. Publishing House of the Academy of Socialist republic Romania, Bucharest (1971). P. 170.
- [35] H.J. de Jong, M. Glasbeek. Solid State Commun. 19, 1197 (1976).
- [36] H.J. de Jong, M. Glassbeck. Solid State Commun. 28, 683 (1978).
- [37] Th.W. Kool, H.J. de Jong, M. Glassbeck. J. Phys.: Cond. Matter 6, 1571 (1994).
- [38] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux. Material analysis by ion channeling. Acad. Press, N.Y. (1982).
- [39] J. Lindhard. Kgl. Danske Videndkab. Selskab, Mat.-Fys. Medd. 34, 14 (1965).
- [40] R.P. Rodrigues, H. Chang, D.E. Ellis, V.P. Dravid. J. Am. Ceram. Soc. 82, 2373 (1999).
- [41] S.T. Picraux, J.A. Davies, L. Eriksson, N.G.E. Johansson, J.W. Mayer. Phys. Rev. 180, 873 (1969).
- [42] W.N. Lawless. Phys. Rev. B 17, 1458 (1978).