

# Температурное поведение парамагнитных центров $Gd^{3+}$ в $CsSrCl_3$

© В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 4 марта 1999 г.)

В первой низкосимметричной фазе  $CsSrCl_3$  измерено температурное поведение параметров порядка, аксиального параметра начального расщепления примесных комплексов  $Gd^{3+}$  и найдена связь между ними. Оценены параметры термодинамического потенциала, учитывающего взаимодействие параметра порядка с деформациями. Объяснен характер температурной зависимости аксиального параметра начального расщепления в кубической фазе.

1. Исследования [1–5] позволили интерпретировать температурное поведение  $CsSrCl_3$  в окрестности 380 К как последовательность трех структурных превращений

$$O_h^1 \xrightarrow{[00\psi]} D_{4h}^5 \xrightarrow{0\varphi\psi} D_{2h}^{17} \xrightarrow{[\varphi_2\varphi_1\psi]} C_{2h}^2, \quad (1)$$

где  $\psi$  и  $\varphi$  — компоненты ротационных мод  $M_3$  и  $R_{25}$  соответственно. В работе [6] в результате проведения тепловых измерений и исследования температурной зависимости угла поворота хлорного октаэдра с использованием спектра ЭПР кубических центров  $Gd^{3+}$  (центров типа 1) определены параметры термодинамического потенциала для двух структурных переходов без учета взаимодействия параметров порядка друг с другом и с деформациями.

В работах [7–10] исследованы структуры двух тетрагональных (в кубической фазе) комплексов  $Gd^{3+}$  (тип 2 — ассоциация с вакансией ближайшего  $Sr^{2+}$ , тип 3 — ион  $O^{2-}$  на месте ближайшего иона хлора) и связь их параметров с величинами углов поворота и деформацией хлорного октаэдра. В настоящей работе представлены результаты измерений температурных зависимостей угла поворота хлорного октаэдра и аксиального параметра  $b_{20}$ , связанного с деформацией октаэдра, на трех типах парамагнитных центров в первой низкотемпературной фазе (комплексы типа 2 в этой фазе порождают центры  $2 \parallel$  и  $2 \perp$  [8]).

2. Измерения проводились на образцах, выращенных методом Бриджмена в запаянных кварцевых ампулах и имеющих почти монокристаллическую структуру, на спектрометре трехсантиметрового диапазона. Для получения  $b_{20}(T)$  аналогично [11] при каждой температуре строилась комбинация резонансных положений двух переходов, исключая вклад кубического параметра спинового гамильтониана  $b_{40}$  (вклад  $b_{60}$  и недиагональных параметров мал): при  $\mathbf{V} \parallel \psi$  для центра 1 ( $B$  — индукция магнитного поля), при  $\mathbf{V} \parallel OK \parallel \psi$  для центра  $2 \parallel$  ( $OK$  — ось компенсации) и при  $\mathbf{V} \parallel OK \perp \psi$  для центра  $2 \perp$ . Результаты приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1. За величину  $\Delta b_{20}(T)$  на рис. 2 принимается  $b_{20}(T, 1 \text{ phase})$  в низкосимметричной фазе за вычетом скачка  $b_{20}$  и зависимости  $b_{20}(T, \text{sub})$ , экстраполированной из кубической фазы.

Для измерения локального угла поворота октаэдра поляризующее магнитное поле поворачивалось от  $C_4$  в плоскости  $\perp \psi$  на угол  $\varphi_0$  и определялось расстояние  $\Delta$  между резонансными положениями ЭПР сигналов центров с противоположными знаками поворота хлорного октаэдра. Легко показать, что сдвиги угловой зависимости резонансного положения будут

$$\psi_a = 1/4 \arcsin(\Delta/(P^* \sin 4\varphi_0)) \text{ для центров } 1 \text{ и } 2 \parallel, \quad (2)$$

$$\psi_a = 1/2 \arcsin(\Delta/(P^* \sin 2\varphi_0)) \text{ для центра } 2 \perp, \quad (3)$$

где  $P$  — размах азимутальной ( $1$  и  $2 \parallel$ ) или полярной ( $2 \perp$ ) угловой зависимости. Полученные результаты отражены на рис. 3 и в табл. 1 (там же приведены данные о углах поворота из [8–9]).

Согласно [8], для центров  $1$  и  $2 \parallel$  угол  $\psi_a$  можно отождествлять с углом поворота (при фазовом переходе) главных осей тензора тонкой структуры парамагнитного центра 4-го ранга  $\psi_b$  и, следовательно, углом поворота хлорного октаэдра  $\psi$ , тогда как для центра  $2 \perp$  это несправедливо. Анализ сдвига угловой зависимости центра  $2 \perp$  при фазовом переходе показал, что основной вклад в него дает поворот осей тензора 2-го ранга, однако при количественных оценках пренебрегать влиянием тензора 4-го ранга будет ошибочно.

Представляет интерес вернуться к вопросу о сопоставлении углов поворота тензора 2-го ранга

$$\psi_b = 1/2 \operatorname{arctg}(b_{21}/b_{22} - 3b_{20}) \quad (4)$$

и углов поворота октаэдра для центра  $2 \perp$  при 384 и 372 К [8] (табл. 1). Используя суперпозиционную

**Таблица 1.** Скачок  $b_{20}$ , сдвиг  $\psi_a$  угловых зависимостей ЭПР сигналов и углы поворота осей тензора тонкой структуры ранга  $r$

Центр	Скачок $b_{20}$ , MGz	Скачок $\psi_a$ , degree	$\psi_b$ (384 К), degree [8]	$\psi_b$ (372 К), degree [9]
1	21	5.8	6.1(3) $r=4$	6.9(5) $r=4$
$2 \parallel$	29	6.3	6.7(3) $r=4$	7.5(4) $r=4$
$2 \perp$	15	3.1	3.0(3) $r=2$ 2.5(7) $r=4$	4.1(2) $r=2$ 5.4(6) $r=4$

модель [12] для октаэдра, искаженного из-за наличия иона  $Gd^{3+}$  и вакансии  $Sr^{2+}$ , а затем повернутого вокруг направления, перпендикулярного оси компенсации без дополнительных искажений, для угла поворота получим

$$\delta = 1/2 \arcsin [b_{21}/3b_{20}(oct)], \quad (5)$$

где  $b_{20}(oct)$  в отличие от (4) — вклад в  $b_{20}$  только от лигандов вращающегося октаэдра без учета иона-компенсатора. Малый параметр  $b_{22}$  в (5) отсутствует в связи с пренебрежением деформацией октаэдра при повороте.

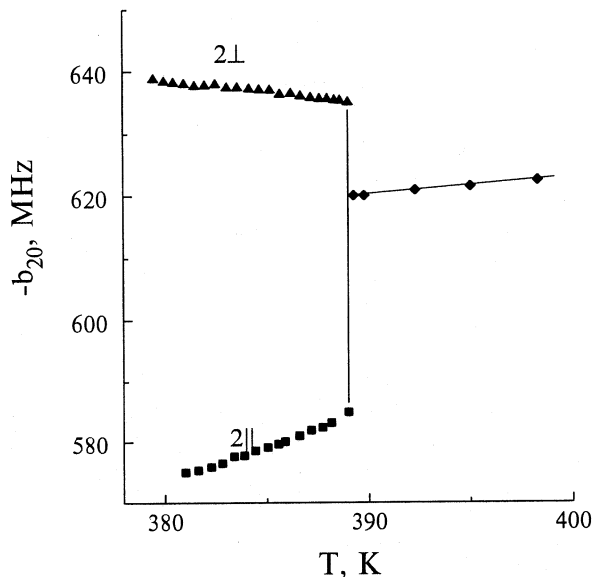


Рис. 1. Температурное поведение параметра  $b_{20}$  центров типа  $2||$  и  $2\perp$ .

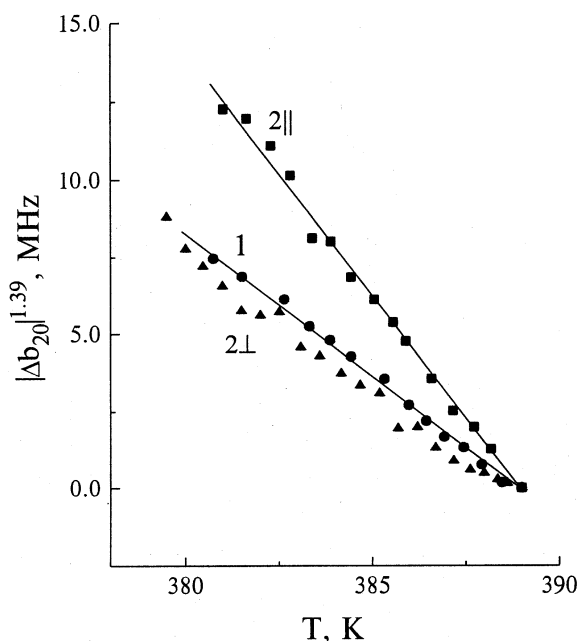


Рис. 2. Температурная зависимость модуля  $\Delta b_{20}$  трех ( $1$ ,  $2||$ ,  $2\perp$ ) центров.

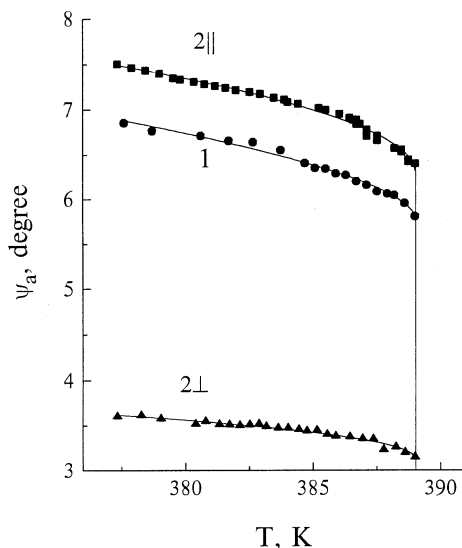


Рис. 3. Температурное поведение сдвига угловой зависимости резонансного положения центров типа  $1$ ,  $2||$  и  $2\perp$  в первой низкосимметричной фазе.

По оценкам [7], доля  $b_{20}(oct)$  составляет приблизительно половину (по модулю) в наблюдаемой величине  $b_{20}$ . Учет этой оценки в (5) приведет к возрастанию величины угла разворота октаэдра примерно в 2 раза по сравнению с данными [8,9] для тензора 2-го ранга (табл. 1). К сожалению, этот вывод не удается подтвердить поведением главных осей тензора 4-го ранга (табл. 1), слабо зависящего от деформации октаэдра, даже с учетом большой погрешности в определении параметров  $b_{4m}$ . Тем не менее можно заметить, что вывод [8] о столь сильном влиянии вакансии стронция, находящейся в плоскости вращения, на величину локального угла поворота преждевременен. Следует отметить, что выражение (5) в отличие от (4), полученного чисто феноменологически, является результатом модельных представлений.

Обращает на себя внимание закономерное отличие значений локального параметра порядка на центрах  $1$  и  $2||$  (рис. 3 и табл. 1). Качественно этот факт можно объяснить следующим образом. Поскольку локализация в соседнем октаэдре вакансии  $Sr^{2+}$  вызывает сжатие октаэдра  $(GdCl_6)^{3-}$  [7],<sup>1</sup> то при совпадении направлений  $OK$  и  $\psi$  фазовый переход в этой части кристалла будет происходить как бы в условиях одноосного сжатия, вызывающего, например в  $RbCaF_3$  [11], сдвиг температуры перехода, т.е. можно ожидать, что структурный переход вблизи  $2||$  центра будет происходить при большей тем-

<sup>1</sup> Вывод [7] о сжатии октаэдра в результате сдвига иона  $Cl^-$  от вакансии стронция к  $Gd^{3+}$  можно подтвердить анализом данных табл. 2,3. Локализация  $Li^+$  с малым ионным радиусом на месте вакансии  $Sr^{2+}$  должна привести к сдвигу хлора в направлении лития и, следовательно, к уменьшению его положительного вклада в  $b_{20}$ . В результате абсолютная величина  $b_{20}$  для литиевых центров оказывается больше, чем для центров  $2$  (табл. 2,3).

**Таблица 2.** Параметры начального расщепления тетрагональных центров  $Gd^{3+}$ , ассоциированных с ближайшей вакансией иона В, в кубической фазе

АВХ <sub>3</sub>	T, К	$b_{20}, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\delta b_{20}/\delta T, \text{ cm}^{-1}/\text{K}$	Ссылка
CsSrCl <sub>3</sub>	393	-206.8(10)	$-7 \cdot 10^{-6}$	[7]
KCdF <sub>3</sub>	487	-249.3(10)	$-5 \cdot 10^{-6}$	[20,21]
RbCdF <sub>3</sub>	295	-291.3(5)	$-1.4 \cdot 10^{-6}$	[21]
CsCaF <sub>3</sub>	298	-314.3(3)	$-0.4 \cdot 10^{-6}$	[21]
CsCdF <sub>3</sub>	291	-315.3(3)	$+1.4 \cdot 10^{-6}$	[21]

температуре и, по данным [8], вызывать дальнейшее сжатие октаэдра вдоль  $\psi$ .

Обычно предполагается, что  $b_{20}$  ( $\Delta b_{20}$ , если в кубической фазе  $b_{20} \neq 0$ ) пропорциональна квадрату параметра порядка; правильнее эта связь будет

$$\Delta b_{20} = \chi\psi^2 + \xi\psi^4 + \zeta\psi^{6+} \dots$$

Обработка экспериментальных результатов приводит к следующим значениям:  $\chi = 0.86 \text{ MGz/degree}^2$ ,  $\xi = -0.01 \text{ MGz/degree}^4$ ,  $\zeta = 0.0002 \text{ MGz/degree}^6$  для центра 1 и  $\chi = 1.53 \text{ MGz/degree}^2$ ,  $\xi = -0.03 \text{ MGz/degree}^4$ ,  $\zeta = 0.003 \text{ MGz/degree}^6$  для центра 2||. Пренебрежение членами с высокими степенями заметно перенормирует коэффициент  $\chi(I) = 0.59 \text{ MGz/degree}^2$ ,  $\chi(2||) = 0.71 \text{ MGz/degree}^2$ , однако погрешность описания эксперимента вырастает всего в 2 раза.

3. Имея температурное поведение параметра порядка (рис. 3), можно оценить отношения параметров термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_0 + A(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^4. \quad (6)$$

Экспериментальная зависимость  $\eta(T)$  кубического центра удовлетворительно описывается при следующих значениях параметров (6):  $T_{cr} - T_0 = 3.06 \text{ K}$ ,  $A/B = -0.452 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{K}^{-1}$ ,  $B/C = -1.67 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ , которые достаточно близки к параметрам, определенным в [6]. Однако полученная в этой процедуре  $\eta_0 = 0.29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , оказалась больше измеренной экспериментально ( $0.285 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ).

Согласно [2], учет упругой энергии кристалла и взаимодействия параметра порядка с деформациями приводит только к перенормировке константы  $B$  потенциала (6)

$$B' = B - 3/2 \frac{\alpha^2}{c_{11} + 2c_{12}} - 12 \frac{\beta^2}{c_{11} - c_{12}}, \quad (7)$$

где  $c_{11}, c_{12}$  — упругие модули,  $\alpha, \beta$  — параметры взаимодействия  $\eta$  с деформациями. Попробуем оценить последнее слагаемое в (7). Подставив выражение для спонтанной тетрагональной деформации [2]

$$x_3 - 1/2(x_1 + x_2) = -6\beta\eta^2/(c_{11} - c_{12}) \quad (8)$$

в гамильтониан спин-деформационного взаимодействия [13]

$$H_{ss} = 1/2^* G_{11} O_{20} [x_3 - 1/2(x_1 + x_2)] = 1/3^* b_{20} O_{20}, \quad (9)$$

где  $x_i$  — компоненты тензора деформации,  $O_{20}$  — спиновый оператор Стивенса,  $G_{11}$  — компонента тензора 4-го ранга спин-деформационного взаимодействия, получим

$$\beta = -b_{20}(c_{11} - c_{12})/9G_{11}\eta^2. \quad (10)$$

Подставляя значения  $\eta$  и  $b_{20}$  для  $T = 384 \text{ K}$  из [8], упругие константы для  $CsPbCl_3$  из [2] и  $G_{11} = G_{33} = 0.21 \text{ cm}^{-1}$  ( $Gd^{3+}$  в  $SrO$ ) из [14], получим  $\beta = -0.7 \cdot 10^{25} \text{ erg/cm}^5$ , что дает вклад в  $B'$  за счет последнего слагаемого в (7), равный  $0.4 \cdot 10^{40} \text{ erg/cm}^7$ . Поскольку значение  $G_{11}$  для  $CaO$ , полученное в [14], в 2 раза меньше, чем для  $SrO$ , можно ожидать заметно большую добавку в  $B$  (в [6]  $B = -1.85 \cdot 10^{40} \text{ erg/cm}^7$ ).

Поправки к  $B$  из-за взаимодействия  $\eta$  с деформациями можно оценить и не привлекая спин-деформационное взаимодействие, но используя в качестве компонент тензора деформации данные [2] о изменении параметров ячейки при фазовом переходе, выражение (8) и

$$\begin{aligned} \alpha &= -(c_{11} + 2c_{12})(x_1 + x_2 + x_3)/3\eta^2 \\ &= -(c_{11} + 2c_{12})[(c + 2a)/a_0 - 3]/3\eta^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Полученные из (11) и (8)  $\alpha = 0.78 \cdot 10^{25} \text{ erg/cm}^5$  и  $\beta = -1.4 \cdot 10^{25} \text{ erg/cm}^5$  приводят к  $\Delta B(\alpha) = 0.015 \cdot 10^{40} \text{ erg/cm}^7$  и  $\Delta B(\beta) = 1.57 \cdot 10^{40} \text{ erg/cm}^7$ . Как видно, оба способа оценки дают величины поправок к  $B$ , сравнимые с экспериментально полученным значением, что может приводить при изменении условий наблюдений к изменению характера перехода.

4. Как следует из рис. 1, модуль аксиального параметра  $b_{20}$  центра 2 в кубической фазе растет с увеличением температуры ( $\delta b_{20}/\delta T \sim 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ), тогда как для центров типа 3 ( $Gd^{3+}$  с ионом  $O^{2-}$  или  $S^{2-}$  в позиции ближайшего галогена) в  $CsSrCl_3$  [7],  $CsCaCl_3$  [15] и  $RbCaF_3$  [16] величина начального расщепления уменьшается. Температурное поведение тетрагональных и тригональных центров  $Gd^{3+}$  в кристаллах структуры флюорита, аксиальные параметры которых обусловлены исключительно наличием в ближайшем окружении межузельных ионов фтора [17–19], аналогично поведению третьих центров в перовскитах и может быть связано с термическим расширением кристаллов. Величина  $\delta b_{20}/\delta T$  центров  $Gd^{3+}$  с большим начальным расщеплением (центры 3 и тетрагональные центры во флюоритах) составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ (cm}^{-1}/\text{K)}$ . Оказалось, что  $CsSrCl_3$  является не единственным кристаллом (табл. 2 и 3), в котором центры  $Gd^{3+}$  типа 2 имеют необычную температурную зависимость  $b_{20}$ . Оценка  $\delta b_{20}/\delta T$  центров типа 2 в суперпозиционном приближении с использованием данных [23] о термическом расширении  $RbCdF_3$  и  $CsCdF_3$  дает величину порядка

**Таблица 3.** Параметры начального расщепления тетрагональных центров  $Gd^{3+}$ , ассоциированных с  $Li^+$  в ближайшем узле иона В, в кубической фазе

$ABX_3$	$T, K$	$b_{20}, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\delta b_{20}/\delta T, \text{ cm}^{-1}/K$	Ссылка
$CsCaF_3$	298	-388.3	$+2.2 \cdot 10^{-6}$	[22]
$CsCdF_3$	300	-379.8	$+3.4 \cdot 10^{-6}$	[22]

$+3 \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^{-1}/K)$ , сравнительно близкую к значению, полученному для  $CsCdF_3$  экспериментально.

Кроме термического расширения кристалла заметный вклад в температурную зависимость начального расщепления могут давать спин-фононное взаимодействие при учете ангармонизма решетки [13,24]

$$\Delta b_{20}(T) = KT^4 \int_0^{\Theta/T} (e^x - 1)^{-1} x^3 dx, \quad (12)$$

где  $\Theta$  — температура Дебая, а также взаимодействие с локализованными колебаниями [25–27]

$$\Delta b_{20}(T) = K_0 \left( \coth \frac{h\nu}{kT} - 1 \right), \quad (13)$$

где  $\nu$  — частота локализованного колебания. В работе [28], однако, показано, что выражения (12), (13) при  $K_0/K\Theta^4 = h\nu/3k\Theta$  дают практически одинаковые зависимости. Поскольку в эксперименте разделить эти вклады не просто, будем говорить о едином динамическом механизме температурной зависимости начального расщепления.

В работах [29–32] в результате кристаллохимического анализа типов рыхлости структуры перовскита найдены области существования реальных кристаллов перовскитов в координатах относительных ионных радиусов. Попадание в определенную область предполагает существование в кристалле жестких протяженных объектов, одномерных (шифтинг — сдвиг ионов в цепочке) или двумерных (тилтинг — вращение октаэдров с растяжением их в плоскости вращения), колеблющихся когерентно в существенно ангармоничном потенциале и являющихся предшественниками стабильных низкосимметричных фаз.

Отсутствие в  $CsCdF_3$  и  $CsCaF_3$  структурных фазовых переходов неплохо коррелирует с попаданием первого на границу, а второго вблизи границы областей тилтинга и шифтинга. Расположение последовательности кристаллов:  $RbCdF_3$  (один структурный переход),  $KCdF_3$  (два перехода) и  $CsSrCl_3$  (три перехода) все глубже в зоне тилтинга, по-видимому, свидетельствует об увеличении ангармонизма решетки.

Вследствие этого можно ожидать, что в ряду кристаллов, приведенных в табл. 2, от  $CsCdF_3$  к  $CsSrCl_3$  динамический вклад в температурную зависимость величины начального расщепления будет возрастать. Тогда при

разных знаках  $\delta b_{20}/\delta T$  статического и динамического вкладов в  $b_{20}$  в этом ряду должно происходить изменение знака  $\delta b_{20}/\delta T$  экспериментальной зависимости аксиального параметра, что и наблюдается (табл. 2).

Для получения достаточной для наблюдения концентрации комплексов  $Gd^{3+}$ , ассоциированных с ионами  $Li^+$  (табл. 3), приходится применять уровни легирования гадoliniем и литием, намного превосходящие ( $\sim 1 \text{ mol.}\%$ ) те, которые характерны для одноионного легирования ( $< 0.1 \text{ mol.}\%$ ). Вследствие этого получаются кристаллы с сильно измененными из-за дефектности интегральными параметрами, сравнение которых со свойствами слаболегированных кристаллов затруднительно. Тем не менее величина  $\delta b_{20}/\delta T$  для центров  $Ge^{3+}-Li^+$  ближе к значению, получаемому при учете в суперпозиционном приближении термического расширения кристалла, чем для  $Gd^{3+}-V_{Sr}$ , что свидетельствует об уменьшении динамического вклада.

Авторы искренне благодарны А.Е. Усачеву за предоставленные образцы, А.Е. Никифорову и Е.Л. Румянцеву за участие в обсуждении, А.П. Потапову за помощь в обработке результатов.

## Список литературы

- [1] Л.А. Позднякова, Б.В. Безносиков, И.Т. Коков, К.С. Александров. ФТТ **15**, 12, 3586 (1973).
- [2] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений  $ABX_3$ . Новосибирск, Наука (1981). 266 с.
- [3] M. Midorikawa, Y. Ishibashi, Yu. Takagi. J. Phys. Soc. Jap. **41**, 6, 2001 (1976).
- [4] А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков, Л.А. Позднякова, К.С. Александров. ФТТ **19**, 7, 2156 (1977).
- [5] М.В. Черницкий, В.А. Важенин, А.Е. Никифоров, А.Е. Усачев, А.И. Кроткий, М.Ю. Артемов. ФТТ **33**, 12, 3577 (1991).
- [6] А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков, С.Г. Львов. ФТТ **23**, 5, 1439 (1981).
- [7] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, М.Ю. Артемов, М.В. Черницкий. ФТТ **34**, 5, 1633 (1992).
- [8] В.А. Важенин, К.М. Стариченко, М.Ю. Артемов, А.Е. Никифоров. ФТТ **36**, 9, 2695 (1994).
- [9] В.А. Важенин, М.Ю. Артемов. ФТТ **39**, 2, 370 (1997).
- [10] В.А. Важенин, М.Ю. Артемов, В.Б. Гусева. ФТТ **41**, 2, 247 (1999).
- [11] J.Y. Buzare, J.C. Fayet, W. Berlinger, K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **42**, 7, 465 (1979).
- [12] L.I. Levin. Phys. Stat. Sol. (b) **134**, 275 (1986).
- [13] C.A. Bates, H. Szymczak. Phys. Stat. Sol. (b) **74**, 225 (1976).
- [14] S.B. Oseroff, R.J. Calvo. Phys. Chem. Solids **33**, 12, 2275 (1972).
- [15] Y. Vaills, J.Y. Buzare. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 14, 2149 (1987).
- [16] J.Y. Buzare, P.J. Simon. Phys. C; Solid State Phys. **17**, 2681 (1984).
- [17] H.A. Buckmaster, Y.H. Shing. Phys. Stat. Sol. (a) **12**, 325 (1972).

- [18] L.A. Boatner, R.W. Reynolds, M.M. Abraham. *J. Chem. Phys.* **52**, 3, 1248 (1976).
- [19] А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Л.И. Левин, В.А. Уланов. *ФТТ* **33**, 4, 1422 (1991).
- [20] M. Arakava, H.J. Ebisu. *Phys. Soc. Jap.* **51**, 1, 191 (1982).
- [21] M. Arakava, H. Aoki, H. Takeuchi, T. Yosida, K.J. Horai. *Phys. Soc. Jap.* **51**, 8, 2459 (1982).
- [22] M. Arakava, H. Ebisu, H.J. Takeuchi. *Phys. Soc. Jap.* **54**, 9, 3577 (1985).
- [23] M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, A. Zarembowitch. *Phys. Rev.* **B12**, 4, 1579 (1975).
- [24] K.N. Shrivastava. *Physics Reports (Section C of Physics Letters)* **20**, 3, 137 (1975).
- [25] W.M. Walsh, J. Jeener, N. Bloembergen. *Phys. Rev.* **139**, 4A, A1338 (1965).
- [26] G. Pfister, W. Dreybrodt, W. Assmus. *Phys. Stat. Sol.* **36**, 351 (1969).
- [27] А.А. Мирзаханян, К.Н. Кочарян. *ФТТ* **23**, 1, 90 (1981).
- [28] H. Bill. *Phys. Stat. Sol. (b)* **89**, K49 (1978).
- [29] F.A. Kassan-Ogly, V.E. Naish. *Acta Cryst.* **B42**, 297 (1986).
- [30] F.A. Kassan-Ogly, V.E. Naish. *Acta Cryst.* **B42**, 307 (1986).
- [31] F.A. Kassan-Ogly, V.E. Naish. *Acta Cryst.* **B42**, 314 (1986).
- [32] F.A. Kassan-Ogly, V.E. Naish. *Acta Cryst.* **B42**, 325 (1986).