

## Спин-фононный и решеточный вклады в расщепление основного состояния $Gd^{3+}$ и $Eu^{2+}$ в кристаллах шеелита

© А.Д. Горлов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2015 г.)

Исследованы спектры ЭПР  $Gd^{3+}$  в монокристаллах  $CaWO_4$  в области температур  $T = 1.8, 4.2, 114-300$  К и получены зависимости параметров спинового гамильтониана  $b_n^m(T)$ . Проведен анализ зависимости  $b_2^0(T)$ . Выделены спин-фононный вклад  $b_2^0(F)$  и вклад статической решетки  $b_2^0(L)$  в величины  $b_2^0(T)$ . Для этого рассчитано изменение  $b_2^0(L)$  с учетом температурных сдвигов ионов кислорода в  $CaWO_4$ . Аналогичный анализ проведен для  $CaWO_4:Eu^{2+}$  на основе ЭПР-данных других авторов (Bronstein, Voterra и Harvey, Kieft). Показано, что  $b_2^0(F) > 0$ , изменения  $b_2^0(F)$  в зависимости от  $T$  для этих примесных центров хорошо описываются только моделью Pfister, а смена знака  $b_2^0(T)$  для  $Eu^{2+}$  определяется температурным расширением решетки.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код проекта 2457) на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ УрФУ.

Спектроскопические исследования кристаллов со структурой шеелита ( $CaWO_4$ ) с примесью редкоземельных металлов (РЗМ) связаны с широким использованием их в технике [1–3]. Эффективность устройств на основе таких материалов существенно зависит от фононного спектра, влияющего как на релаксационные характеристики, так и на положения энергетических уровней примеси [4–7].

Многочисленные ЭПР-исследования примесных ионов переходных групп в разных кристаллах показали, что параметры спинового гамильтониана  $b_n^m(T)$ , или константы начального расщепления, заметно зависят от температуры. Эти параметры, определяющие расщепление  $\Delta E$  основного состояния таких центров, зависят не только от координат лигандов ( $R_i, \theta_i, \varphi_i$ ), окружающих примесь, но и от тепловых колебаний узлов решетки кристаллов [4–11]. Используя только спектры ЭПР, невозможно разделить вклады в  $\Delta E$  от температурных изменений координат и от тепловых колебаний решетки. Однако, если учесть температурное поведение параметров начального расщепления, например,  $b_n^0(L)$  за счет изменения координат лигандов (implicit effect), можно выделить вклад от решеточных колебаний  $b_n^0(F)$  (фононный вклад или explicit effect) [4] из экспериментальных значений  $b_n^0(T)$ . Тогда разность между экспериментальными  $b_n^0(T)$  и расчетными  $b_n^0(L)$  величинами при выбранной температуре следует отнести к вкладу от решеточных колебаний  $b_n^0(F)$ , т. е.

$$b_n(F) = b_n^0(T) - b_n(L). \quad (1)$$

В (1) и далее  $b_n^0(F) = b_n(F)$  и  $b_n^0(L) = b_n(L)$ .

В настоящей работе выделены эти вклады в  $b_2^0$  для  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в монокристаллах  $CaWO_4$  с помощью наших ЭПР-исследований  $Gd^{3+}$  в  $CaWO_4$ , данных ра-

бот [12–15] и результатов температурных рентгеноструктурных измерений [16,17].

Отметим, что в работах, посвященных такого рода исследованиям, температурной зависимостью  $b_n(L)$  часто пренебрегают [9–11]. Там, где этот вклад учитывается, оценки проводятся в модели точечных зарядов при использовании данных по коэффициентам термического расширения (сжатия), известным в ограниченном диапазоне температур (см. ссылки в работах [4–11]). Нами  $b_n(L)$  рассчитан в рамках хорошо зарекомендовавшей себя суперпозиционной модели [18]. Наши результаты, как показано далее, четко указывают на необходимость учета изменений  $b_n(L)$  при анализе температурных зависимостей  $b_2^0$ , по крайней мере в шеелитовых структурах.

В [12–15] уже частично исследована зависимость  $b_n^m(T)$  для  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в  $CaWO_4$ , однако, на наш взгляд, выводы о решеточном и фононном вклады некорректны. Анализ ЭПР-данных для  $Eu^{2+}$  в  $CaWO_4$  проведен нами с целью определения причин смены знака  $b_2^0(T)$  и сравнения параметров, описывающих температурное поведение начального расщепления для двух примесных РЗМ-ионов в  $S$ -состоянии в одной матрице. Полученные результаты могут служить опорными данными при тестировании теоретических моделей динамических и статических взаимодействий вблизи примесных центров.

Изученные кристаллы  $CaWO_4:Gd^{3+}$  выращены методом Чохральского с примесью 0.02 wt.%  $Gd_2O_3$  (с природным содержанием изотопов) в шихте. Исследование спектров ЭПР при разных ориентациях внешнего магнитного поля  $H$  и температурах проведены на спектрометре Bruker EMX plus в трехсантиметровом диапазоне. Спектр ЭПР (электронный спин  $S = 7/2$ ) представляет собой набор интенсивных (разрешенные переходы с изменением проекций спина  $|DM| = 1$ )

Таблица 1. Параметры (в МГц) спинного гамильтониана  $Gd^{3+}$  в  $CaWO_4$ 

Параметр	T, K						
	1.8	4.2	114 (3)	153(3)	199(4)	240(4)	300(2)
$g_x = g_y$	1.992(1)	1.992(1)	1.9915(6)	1.9917(5)	1.9917(5)	1.9915(7)	1.9918(8)
$g_z$	1.992(1)	1.992(1)	1.9915(7)	1.9916(5)	1.9916(5)	1.9915(6)	1.9916(5)
$b_2^0$	-2757(1)	-2758(2)	-2739.7(4)	-2728.7(3)	-2716.7(3)	-2700.8(3)	-2679.6(3)
$b_4^0$	-71.9(5)	-71.7(5)	-71.4(3)	-70.9(3)	-70.2(3)	-69.4(3)	-68.4(3)
$b_4^4$	-437(4)	-438(4)	-434(2)	-432(2)	-429(2)	-425(2)	-420(2)
$P_2^0(Gd^{155})$	-59.49(1)	-59.5(4)	-59.2(4)	-59.0(4)	-58.8(4)	-58.5(5)	-58.3(5)
$P_2^0(Gd^{157})$	-63.36(1)	-63.3(4)	-62.7(4)	-62.6(4)	-62.5(4)	-62.3(5)	-62.2(5)

Примечание.  $b_6^0 = 0.6(8)$ ,  $b_6^4 = 13(11)$ ,  $b_6^6 = 0(2)$ ;  $A_x = A_y = 12.3(3)$ ,  $A_z = 12.4(3)$  и  $b_2^0(T)/P_2^0(T) = 46.2(3)$  для  $Gd^{155}$  и  $A_x = A_y = 16.2(3)$ ,  $A_z = 16.3(3)$  и  $b_2^0(T)/P_2^0(T) = 43.4(3)$  для  $Gd^{157}$  при всех температурах; значения  $g_n$  табличные.

и слабых (запрещенные переходы с  $|\Delta M| > 1$ ) сигналов. Положения всех переходов хорошо описываются спинным гамильтонианом, соответствующим локальной симметрии  $D_{2d}$ , т.е.  $Gd^{3+}$  замещает  $Ca^{2+}$ , как было установлено ранее в [12,13]. Во всех ориентациях  $\mathbf{H}$  наблюдалась сверхтонкая структура (СТС) ЭПР-сигналов, связанная с нечетными изотопами  $Gd^{155,157}$  (ядерный спин  $I = 3/2$ ). СТС наиболее четко разрешена в спектрах, обусловленных запрещенными электронно-ядерными переходами (включающими перевороты ядерных спинов), из-за малой ширины сигналов (0.4–1 G) даже при  $T > 300$  K. Исследование СТС в разных ориентациях  $\mathbf{H}$  позволило определить константы сверхтонкого ( $A_x = A_y, A_z$ ) и квадрупольного ( $P_2^0$ ) взаимодействий для нечетных изотопов. Методика определения  $A_i$  и  $P_2^0$  описана в [19]. Данные, полученные в системе координат, аналогичной [19], приведены в табл. 1. При близких температурах они совпадают с результатами [12,13], кроме величин  $b_4^4$ , значения которых зависят от выбора направления осей  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}$ .

Температурная зависимость  $b_2^0$  для  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в  $CaWO_4$

1.  $CaWO_4:Gd^{3+}$ . На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость  $b_2^0(T)$  для  $Gd^{3+}$  в  $CaWO_4$ , где кружки на линии 1 — наши данные, а звездочки — данные работ [12,13]. Этот параметр увеличивается с ростом температуры, что характерно и для других кристаллов со структурой флюорита с примесью  $Gd^{3+}$  [12,13,19,20]. Чтобы определить отношение двух вкладов в  $b_2^0(T)$  (см. (1)), мы рассчитали  $b_2(L)$  в модели суперпозиции [18]. С учетом температурных изменений координат ближайших к РЗМ восьми ионов кислорода. Для определения  $b_2(L)$  использовались выражение для  $b_2^0$  и значения „intrinsic“ параметров для  $Gd^{3+}$ , приведенные в [21],

$$b_2(L) = \sum_i k_i(\theta) [b_{2p}(R_0/R_i)^3 + b_{2s}(R_0/R_i)^{10}]. \quad (2)$$

Здесь  $b_{2p} = -1.289 \cdot 10^4$  МГц — вклад от точечного заряда  $O^{2-}$  на расстоянии  $R_0 = 2.34$  Å, а  $b_{2s} = 6.892 \cdot 10^3$  МГц — вклад от перекрытия и ковалентности,  $k_i(\theta) = n/2(3 \cos^2 \theta_i - 1)$  — координацион-

ные факторы [18]. Ближайшие к  $Gd^{3+}$  лиганды разбиваются на две четверки, эквивалентные по вкладам в  $b_2^0$ , так что  $i = 1, 2$ , а  $n = 4$ . Их координаты  $R, \theta, \varphi$  в решетке  $CaWO_4$  мы определили по экспериментальным результатам работ [16,17], используя функциональные зависимости от  $T$  параметров решетки и значения координат  $x, y, z$  для лигандов. Расстояния  $Gd^{3+}-O^{2-}$  рассчитаны по формуле  $R_i = R + (r_i - r_h)/2$  [22], где  $r_i, r_h$  — ионные радиусы примесного и замещаемого ионов, взятые из таблиц Шеннона [23]. Полученные значения  $b_2(L)$  представлены точками 2 на рис. 1. Ошибки для  $b_2(L)$  отражают различие между средними значениями координат  $O^{2-}$  (в диапазоне  $T = 5-300$  K) и величинами  $x, y, z$ , приведенными в [17] для конкретных температур. Поскольку полученные значения  $b_2(L)$  уменьшаются, а  $b_2^0$  увеличивается с ростом  $T$  (рис. 1), можно сделать вывод о том, что  $b_2(F) > 0$ .

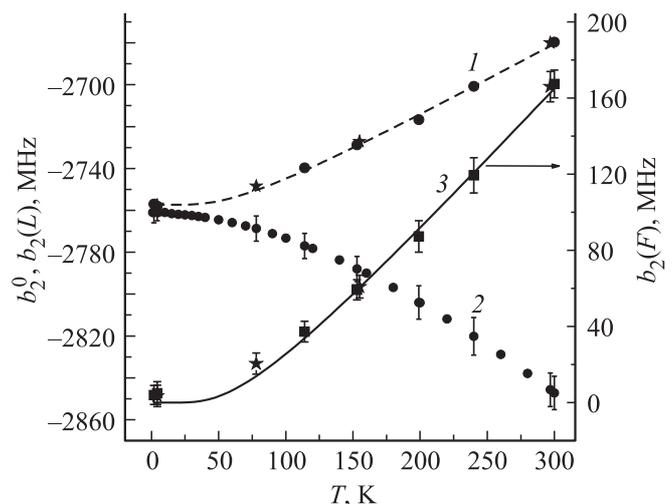


Рис. 1. Зависимость  $b_2^0(T)$  для  $CaWO_4:Gd^{3+}$  (1), расчетные значения для  $b_2(L)$  при разных  $T$  (2) и зависимость  $b_2(F)$ , определяемая соотношением (3) с параметрами из табл. 2 (3). Квадраты на кривой 3 получены с помощью (1). Кружки на кривой 1 — наши результаты, звездочки — данные работ [12,13].

**Таблица 2.** Модельные параметры температурных зависимостей  $b_2(F)$  и  $b_2^0$ 

Модель	Параметр			
	$b_2^0(\text{RL})$ , MHz	$b_2(0)$ , MHz	$\omega \cdot 10^{-13}$ , rad/s	$\Theta_D$ , K
$Gd^{3+}$				
Pfister [7]		73.6(78)	2.51(17)	455(19)
Pfister [7,11]	-2789(3)	31.7(14)	2.36(12)	
Huang [5,11]	-2757(3)	42.8(29)		
Shrivastava [6,11]	-2757(3)	33.3(25)		
$Eu^{2+}$				
Pfister [7]		108.2(50)	4.28(11)	32(2)
Pfister [7,11]	17.6(11)	-0.79(5)	0.23(2)	
Huang [5,11]	16.7(10)	0.72(5)		
Shrivastava [6,11]	16.7(10)	-0.78(5)		

Примечание. Ошибки в параметрах соответствуют  $3\sigma$ .

Далее рассмотрим зависимость от  $T$  фононно-индуцированного вклада  $b_2(F)$  в  $b_2^0$ , который определим согласно (1) по нашим экспериментальным данным. Известно несколько теоретических моделей спин-фононного взаимодействия, влияющего на положение энергетических уровней примесей в кристаллах. Это модель Huang [5], которая предполагает доминирующее влияние оптических фононов на  $\Delta E$ , а следовательно, и на  $b_2(F)$ , а также модель Shrivastava [6], где наибольший вклад в  $\Delta E$  вносят акустические фононы, и модель Pfister [7], в которой показано, что локальные оптические колебания примесного кластера играют основную роль в фононно-индуцированном вкладе. Каждой модели соответствует своя функциональная температурная зависимость для  $b_n(F)$ . Используя процедуру „genfit“ (пакет Mathcad), мы нашли, что функция, которая наиболее точно описывает эту зависимость, предложена в [7]:

$$b_2(F) = b_2(0)[\coth(\hbar\omega/2kT) - 1], \quad (3)$$

где  $b_2(0)$  — вклад „нулевых колебаний“ решетки,  $\omega$  — частота локальных колебаний кластера, включающего примесь и ближайшие лиганды,  $k$  — постоянная Больцмана. Так, на рис. 1 кривая 3 соответствует выражению (3) с параметрами  $b_2(0)$  и  $\omega$  для  $Gd^{3+}$ , приведенными в табл. 2. Квадраты на кривой получены с помощью (1) (звездочки — данные работ [12,13]). Приведенные на рис. 1 ошибки для  $b_2(F)$  получены при учете неточностей в определении  $b_2^0(T)$  и  $b_2(L)$ , а погрешности для параметров в табл. 2 соответствуют утроенному среднеквадратичному отклонению, т. е.  $3\sigma$ .

2.  $CaWO_4:Eu^{2+}$ . Экспериментальная зависимость  $b_2^0(T)$  для  $Eu^{2+}$  в  $CaWO_4$  по данным работ [14,15] (точки на кривой 1 рис. 2) — практически прямая, пересекающая ось  $T$ . Эти результаты проанализированы нами также, как и для  $Gd^{3+}$  в  $CaWO_4$ . Расчет  $b_2(L)$  проведен с „intrinsic“ параметрами

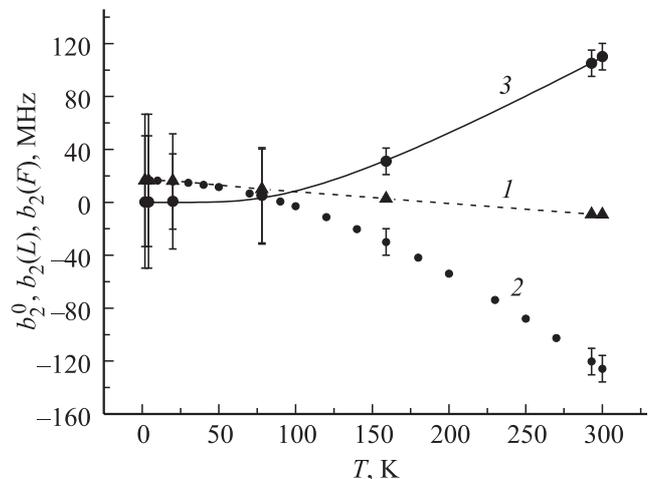
$b_{2p} = -1.1548 \cdot 10^4$  MHz [24] при  $R_0 = 2.5 \text{ \AA}$  и  $b_{2s} = 9.756 \cdot 10^3$  MHz, последний был определен в [25] при  $T = 1.8$  K.

Температурное поведение  $b_2(L)$  показано на рис. 2 точками 2. Этот параметр уменьшается, причем  $b_2(L) > 0$  при  $T < 90$  K и меняет знак при возрастании  $T$ . Следовательно,  $b_2(F) > 0$ . Смена знака  $b_2^0$  при  $T \sim 194$  K определяется тем, что здесь  $|b_2(L)| \sim b_2(F)$ . При  $T > 194$  K  $b_2(F) < |b_2(L)|$ , и их сумма отрицательна, т. е.  $b_2^0 < 0$ . Выражение (3) с параметрами, приведенными в табл. 2 для  $Eu^{2+}$ , неплохо описывает рост  $b_2(F)$  с увеличением  $T$  (кривая 3 на рис. 2). Ошибки в параметрах также соответствуют  $3\sigma$ .

Для оценки влияния двух вкладов в температурную зависимость  $b_2^0$  определим отношение  $\Delta b_2(L)$  (разность значений при  $T = 1.8$  и 300 K) к  $b_2(F)$  при  $T = 300$  K. Получаем следующий результат:  $|\Delta b_2(L)/b_2(F)| \sim 0.5$  для  $Gd^{3+}$  и  $\sim 1.2$  для  $Eu^{2+}$ . Отсюда можно сделать заключение о необходимости учета температурных изменений  $b_2(L)$  при анализе  $b_2^0(T)$  для этих примесных центров в  $CaWO_4$ . Отметим также, что ранее в работе [25] нами описана слабая зависимость  $b_2^0(T)$  ( $\Delta b_2^0 \sim 10$  MHz в диапазоне  $T = 1.8-300$  K) для  $Eu^{2+}$  в  $SrMoO_4$ , что также, возможно, указывает на компенсацию спин-фононного и решеточного вкладов в  $b_2^0$ , т. е. на то, что  $|\Delta b_2(L)/b_2(F)| \sim 1$ .

Нам не удалось описать зависимость  $b_2(F)$  от  $T$  с помощью двух других модельных функций [5,6] как для  $Gd^{3+}$ , так и для  $Eu^{2+}$  в  $CaWO_4$ . Оказалось, что параметры для этих функций критично зависят от начальных условий, поэтому нет однозначного выбора. Лишь введение дополнительной константы позволяет воспроизвести зависимость  $b_2(F)$  от  $T$ , однако в моделях [5,6] она отсутствует.

С другой стороны, экспериментальные зависимости  $b_2^0(T)$  как для  $Gd^{3+}$ , так и для  $Eu^{2+}$  в  $CaWO_4$  можно



**Рис. 2.** Зависимости  $b_2^0(T)$  для  $CaWO_4:Eu^{2+}$  из данных работ [14,15] (1) и температурное изменение  $b_2(L)$  (расчет) (2). 3 — зависимость  $b_2(F)$  от  $T$ : точки определены с помощью (1), а кривая задана выражением (3) с параметрами из табл. 2.

описать с помощью любой из функций [5–7], если взять их в виде выражений (2)–(4) из работы [11]. В эти выражения введен параметр  $b_n^0(\text{RL}) = \text{const}$ , называемый вкладом от „жесткой решетки“, а значение  $b_2(F)$  для моделей [5,6] зависит от интегральных функций, включающих температуру Дебая  $\Theta_D$ . Проведя фиттинг для всех модельных функций, мы получили параметры, приведенные в табл. 2. На рис. 1 и 2 кривые  $I$  соответствуют выражению (2) из работы [11]. Понятно, что при таком подходе вся температурная зависимость  $b_2^0(T)$  „перекладывается“ на спин-фононный вклад. На наш взгляд, именно в этом причина разных значений не только  $b_2(0)$  и  $\omega$ , но и  $\Theta_D$  для  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ . Более того, эти параметры различаются на порядок для двух РЗМ в  $S$ -состоянии в одном кристалле. Это вновь указывает на необходимость учета температурных изменений  $b_2(L)$ , роль которого в таком описании играет  $b_2^0(\text{RL})$ .

Отношение величин спин-фононных вкладов  $b_2(0)$  в модели [7] для  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  составляет  $\sim 0.7$ . В теоретических моделях работ [4–7] показано, что спин-фононное взаимодействие определяет смешивание основного и возбужденных состояний примесного иона, приводя к температурной зависимости  $b_2(F)$ . Если возбужденные состояния для  $\text{Eu}^{2+}$  лежат ниже, чем для  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4$ , то это может объяснить отношение величин спин-фононных вкладов. С другой стороны, большая амплитуда нулевых колебаний примесного кластера также может привести к аналогичному эффекту.

Температурные изменения других констант спинового гамильтониана ( $b_4^0$  и  $b_4^4$ , табл. 1) подобны наблюдавшимся ранее в [13,19,20] для  $\text{Gd}^{3+}$  в изоструктурных кристаллах. Анализ температурных изменений этих параметров нами проведен только в модели [7] (взято выражение (2) из [11]) для сравнения величин  $\omega$ , поскольку, на наш взгляд, нет удовлетворительных моделей расчета решеточных вкладов  $b_4(L)$ . Получены следующие результаты:  $b_4^0(\text{RL}) = -75.1 \text{ MHz}$ ,  $\omega = 4.24 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$  и  $b_4^4(\text{RL}) = -448.3 \text{ MHz}$ ,  $\omega = 3.2 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$ . Как и ожидалось, частоты  $\omega$  отличаются как друг от друга, так и от значений, определенных для  $b_2^0(T)$ . Эти результаты указывают на заметный вклад температурных изменений  $b_4^0(\text{RL})$  и  $b_4^4(\text{RL})$  в  $b_4^0(T)$  и  $b_4^4(T)$ , поскольку модель [7] предполагает лишь одну частоту локальных колебаний кластера, влияющую на все параметры начального расщепления. С этой точки зрения результаты работы [20], где для всех зависимостей  $b_n^m(T)$  определена только одна  $\omega$ , кажутся странными, поскольку это возможно лишь при условии, что  $b_n^m(\text{RL}) = \text{const}$  при всех температурах.

Таким образом, в настоящей работе проведен анализ зависимостей  $b_2^0(T)$  для  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  в рамках моделей Huang [5], Shrivastava [6] и Pfister [7]. Анализ показал, что наиболее приемлемой является модель [7], где локальные колебания примесного кластера играют основную роль в спин-фононном взаимодействии. В рамках этой модели выделен спин-фононный вклад  $b_2^0(F) > 0$ . Показана необходимость учета температурных изменений вклада от статической решетки

$b_2^0(L)$ , особенно для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ , причем отношения изменений решеточного (в диапазоне  $T = 1.8\text{--}300 \text{ K}$ ) к спин-фононному вкладу ( $T = 300 \text{ K}$ ) близки к 0.5 для  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\sim 1.2$  для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ .

Показано, что причиной смены знака  $b_2^0(T)$  для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  является изменение знака вклада от статической решетки  $b_2^0(L)$  при увеличении параметров решетки с ростом температуры. При  $T > 194 \text{ K}$   $b_2^0(L) < 0$ , а  $|b_2^0(L)| > b_2^0(F)$ , что приводит к  $b_2^0 < 0$ .

Автор благодарит И.Н. Куркина за предоставление образцов  $\text{CaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ .

## Список литературы

- [1] Y. Huang, H.J. Seo. J. Phys. Chem. A **113**, 5317 (2009).
- [2] J. Brubach, T. Kissel, M. Frotscher, M. Euler, B. Albert, A. Dreizler. J. Lumin. **131**, 559 (2011).
- [3] В.Осико, И.Щербаков. Фотоника **39**, 3, 14 (2013).
- [4] W.M. Walsh, jr. Phys. Rev. **114**, 1473 (1959); W.M. Walsh, jr., J. Jeener, N. Bloembergen. Phys. Rev. **139**, A1338 (1965).
- [5] C.-Y. Huang. Phys. Rev. **159**, 683 (1967).
- [6] K.N. Shrivastava. Phys. Rev. **187**, 446 (1969).
- [7] G. Pfister, W. Draybrodt, W. Assmus. Phys. Status Solidi B **36**, 351 (1969).
- [8] S.B. Oseroff, R. Calvo. Phys. Rev. B **5**, 2474 (1972).
- [9] D Nicollin, H Bill. J. Phys. C: **11**, 4803 (1978).
- [10] T. Rewajt, M. Krupskig, J. Kuriat, J.Y. Buzare. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 9909 (1992).
- [11] T. Rewajt, J. Kuriata, J. Typek, J.Y. Buzare. Acta Phys. Pol. A **84**, 1143 (1993).
- [12] C.F. Hempstead, K.D. Bowers. Phys. Rev. **118**, 131 (1960).
- [13] J.S.M. Harvey, H. Kieft. Can. J. Phys. **49**, 995 (1971).
- [14] J. Bronstein, V. Voterra. Phys. Rev. **137**, A1201 (1965).
- [15] J.S.M. Harvey, H. Kieft. Can. J. Phys. **47**, 1505 (1969).
- [16] A. Senyshyn, H. Kraus, V.B. Mikhailik, V. Yakovyna. Phys. Rev. B **70**, 214 306 (2004).
- [17] A. Senyshyn, M. Hoelzel, T. Hansen, L. Vasylechko, V.B. Mikhailik, H. Kraus, H. Ehrenberg. J. Appl. Cryst. **44**, 319 (2011).
- [18] D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. **24**, 793 (1975).
- [19] А.Д. Горлов. ФТТ **55**, 883 (2013).
- [20] S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Cond. Matter. **18**, 719 (2006).
- [21] L.I. Levin, A.D. Gorlov. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 1981 (1992).
- [22] W.C. Zheng. S.Y. Wu. Physica B **304**, 137 (2001).
- [23] R.D. Shennon. Acta. Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [24] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эриксонас. ФТТ **29**, 3035 (1987).
- [25] А.Д. Горлов. ФТТ **56**, 2115 (2014).