

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭПР ФТОРЦИРКОНАТНЫХ
СТЕКЛОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

© 2022 г. М. Н. Бреховских^а, *, С. Х. Батыгов^б, Л. В. Моисеева^б, П. Н. Васильев^а,
В. В. Глушкова^а, Н. Н. Ефимов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 10.05.2022 г.

Синтезированы фторцирконатные стекла, в том числе с частичным замещением фтора хлором в составе, легированные MnO_2 и K_2MnF_6 , и исследованы их оптическое поглощение и спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Анализ данных ЭПР показал отсутствие в исследованных образцах изолированных ионов Mn^{4+} . Показано, что спектры поглощения принадлежат ионам Mn^{2+} и Mn^{3+} , которые образуются в результате восстановления ионов Mn^{4+} , введенных с активаторами MnO_2 и K_2MnF_6 . Обнаружено, что при замещении фтора хлором увеличивается относительная концентрация Mn^{3+} в стекле.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ионы марганца, оптическое поглощение, ЭПР

DOI: 10.31857/S0044457X2260061X

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем в области создания люминофоров является разработка эффективных и стабильных люминофоров красного цвета свечения для коррекции цвета излучения светодиодных источников белого света [1]. Известно, что ионы Mn^{4+} в октаэдрическом окружении лигандов испускают узкополосную люминесценцию в красной области спектра [2–13], и красные люминофоры, активированные ионами Mn^{4+} , считаются одними из наиболее перспективных для применения в таких источниках. В качестве люминофоров предложены, например, некоторые фторидные матрицы (K_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , Na_2GeF_6), имеющие максимум спектра излучения ионов марганца в оптимальной для красного люминофора области спектра ~630 нм. Однако такие фторидные матрицы имеют ряд недостатков, а именно: чувствительность к повышенной температуре, высокой влажности и большой интенсивности возбуждающего излучения [3–10]. Можно ожидать, что фторцирконатные стекла, нашедшие широкое применение в радиационной лазерной технике в качестве матрицы для ионов РЗЭ, будут обладать более высокой стабильностью, чем такие кристаллические соединения. Кроме того, многокомпонентные стекла позволяют регулировать состав в широких пределах,

что дает возможность плавно изменять цвет излучения люминофора. Для переходных металлов характерны разные степени окисления, что отражается в различии оптических свойств материалов на их основе. Примесные ионы марганца могут встраиваться в матрицы в разных валентных состояниях, что обусловлено условиями синтеза, наличием соактиваторов и их концентрацией, а также другими причинами, при этом в одной и той же матрице могут сосуществовать ионы активатора в разных степенях окисления [11–13]. ЭПР-спектроскопия является наиболее чувствительным и точным методом, позволяющим однозначно определить степень окисления магнитоизолированных ионов в матрицах различной природы [14, 15]. Ранее было показано, что в спектре люминесценции фторцирконатного стекла наблюдается зеленая полоса излучения с максимумом при 545 нм, которая при введении хлора смещается в красную область вплоть до 620 нм в стекле, в котором BaF_2 полностью замещен на $BaCl_2$ [16–18].

Цель настоящей работы – исследование методами оптической и ЭПР-спектроскопии зарядового состояния ионов марганца во фторцирконатных и фторидхлоридных цирконатных стеклах, легированных MnO_2 и K_2MnF_6 .

Таблица 1. Составы легированных образцов стекол

№ образца	Состав стекла	Легирующий компонент, мол. %	
		MnO ₂	K ₂ MnF ₆
1	58ZrF ₄ · 20BaF ₂ · 2LaF ₃ · 3AlF ₃ · 17NaF	0.01	
2	55.8ZrF ₄ · 14.4BaF ₂ · 6LaF ₃ · 3.8AlF ₃ · 20NaF		0.01
3	55.8ZrF ₄ · 14.4BaCl ₂ · 6LaF ₃ · 3.8AlF ₃ · 20NaF		0.01
4	55.8ZrF ₄ · 14.4BaCl ₂ · 6LaF ₃ · 3.8AlF ₃ · 20NaF	0.01	
5	55.8ZrF ₄ · 14.4BaCl ₂ · 6LaF ₃ · 3.8AlF ₃ · 20NaF	0.001	
6	58ZrF ₄ · 20BaF ₂ · 2LaF ₃ · 3AlF ₃ · 17NaF	0.3	
7	58ZrF ₄ · 20 BaCl ₂ · 2LaF ₃ · 3AlF ₃ · 17NaF	0.3	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Фторцирконатные стекла состава 58ZrF₄ · 20BaF₂ · 2LaF₃ · 3AlF₃ · 17NaF и 55.8ZrF₄ · 14.4BaF₂ · 6LaF₃ · 3.8AlF₃ · 20NaF (ZBLAN) и фторидхлоридные цирконатные (ZBLAN(Cl)) стекла с полным замещением BaF₂ на BaCl₂ получали сплавлением исходных фторидов и хлоридов при 850–900°C в атмосфере аргона. Ионы марганца вводили в виде MnO₂ и K₂MnF₆. Для синтеза стекол использовали следующие исходные вещества: ZrF₄ (Sigma-Aldrich, 99.9%); BaF₂ (Lanhit Ltd., 99.998%); LaF₃ (Lanhit Ltd., 99.99%); AlF₃ (Sigma-Aldrich, 99.9%); NaF (Merck, 99.99%); BaCl₂ (Sigma-Aldrich, 99.9%); MnO₂ (Lanhit Ltd., 99.9%); K₂MnF₆. Соединение K₂MnF₆ получали по методике, описанной в [19]. Приготовленную смесь компонентов загружали в сухом боксе в тигли из стеклогуглерода, которые затем помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при 150°C для удаления сорбированной воды как из шихты, так и из тиглей, а затем при 500°C для спекания исходной смеси, далее образцы нагревали до температуры синтеза и выдерживали 30–40 мин, после чего охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Полученные образцы стекол отжигали при 260–270°C (3–5 ч) во избежание растрескивания. Составы синтезированных стекол приведены в табл. 1. Для оптических исследований были изготовлены образцы диаметром 5 мм и толщиной 3 мм.

Спектры пропускания стекол измеряли на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне 300–600 нм при комнатной температуре. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Elexsys E-680X фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 1–5 Гс, мощность СВЧ-излучения 2 мВт. Построение теоретических спектров ЭПР проводили с использованием пакета программ EasySpin [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭПР-спектроскопия

Для определения степени окисления ионов марганца образцы исследовали методом ЭПР-спектроскопии в X-диапазоне при комнатной температуре. На рис. 1, 2 приведены спектры ЭПР соответственно фторидных и фторидхлоридных стекол, легированных соединениями, содержащими марганец в степени окисления 4+ (табл. 1). Спектры ЭПР образцов 1–4 имеют вид, характерный для ионов марганца(II). Из рис. 1 и 2 видно, что спектры образцов 1 и 2, а также 3 и 4 (табл. 1) имеют попарно схожий вид, причем практически полное совпадение вида спектров ЭПР фторидных образцов 1 и 2 указывает на отсутствие влияния различия мольного состава стекла и вида активатора на степень окисления ионов марганца и их распределение в объеме стекла. Стоит также отметить значительную разницу в интенсивности спектров ЭПР. С учетом равных концентраций вводимых активаторов (0.01 мол. %), идентичных электропроводящих свойств всех образцов и, следовательно, схожего влияния введения образца в резонатор спектрометра на его добротность и соотношение сигнал/шум наблюдается существенно бо́льшая интегральная интенсивность спектров ЭПР ионов марганца в образцах фторидных (образцы 1, 2) стекол по сравнению с фторидхлоридными (образцы 3, 4) (рис. 1 и 2).

Сигнал в спектрах ЭПР образцов 1 и 2 при комнатной температуре расположен при значении $g \sim 2$ и представляет собой суперпозицию сигналов парамагнитных центров различной природы (рис. 1). На широкой огибающей экспериментального спектра ЭПР образцов 1 и 2 наблюдаются уширенные сигналы сверхтонкой структуры от взаимодействия неспаренных электронов с ядром ⁵⁵Mn (ядерный спин $I_{Mn} = 5/2$). В связи с отсутствием в исследуемых образцах других парамагнитных центров можно предположить, что широкая огибающая в спектрах этих образцов обусловлена уширенными сигналами

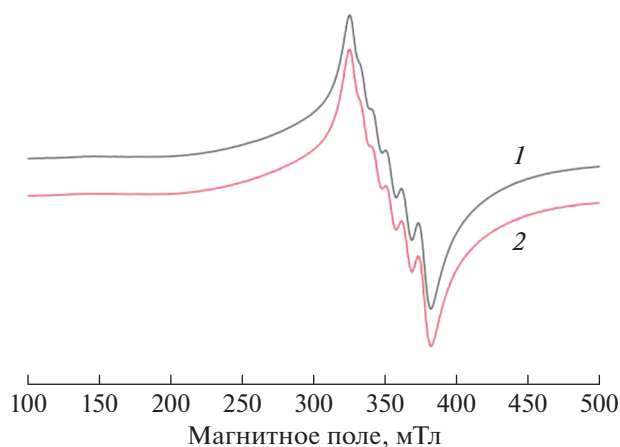


Рис. 1. Спектры ЭПР фторидных образцов $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} - 0.01$ мол. % MnO_2 (1) и $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} - 0.01$ мол. % K_2MnF_6 (2) при комнатной температуре в X-диапазоне (частота ~ 9.8 ГГц).

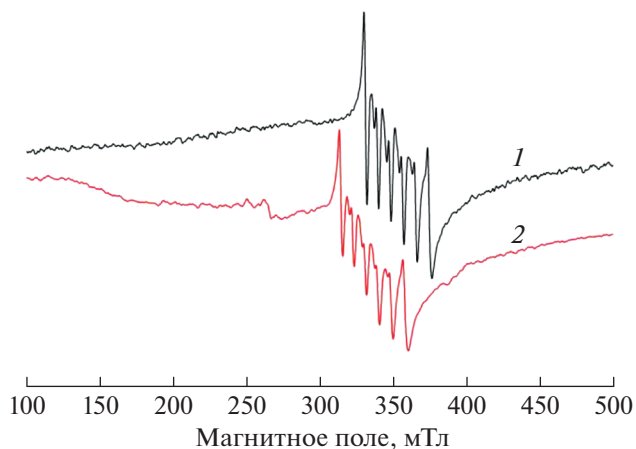


Рис. 2. Спектры ЭПР фторидхлоридных образцов $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированных 0.01 мол. % K_2MnF_6 (1) и 0.01 мол. % MnO_2 (2) при комнатной температуре в X-диапазоне (частота ~ 9.8 ГГц).

взаимодействующих ионов $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, которые образуют кластеры [21, 22]. Под ионами марганца, входящими в состав магнитных кластеров, в данном случае понимаются ионы, расположенные на расстоянии, обеспечивающем достаточно сильные магнитные (диполь-дипольные и/или обменные) взаимодействия.

Спектры ЭПР изолированных ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} существенно различаются в силу того, что ионы Mn^{2+} находятся в S -состоянии (имеют наполовину заполненную электронную оболочку $S = 5/2$) и для них характерны сигналы с $g \sim 2$, в то время как для ионов Mn^{4+} ($S = 3/2$) в связи с большим расщеплением в нулевом поле, сопоставимым или превышающим величину кванта сверхвысокой частоты, характерными являются сигналы в половинном магнитном поле ($g \sim 4$) [14, 23]. Однако при наличии магнитных взаимодействий спектры ЭПР ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} различить не удастся в силу обменного сужения и эффективно-го усреднения расщепления в нулевом поле. По-видимому, магнитные взаимодействия в кластерах образцов 1 и 2 (табл. 1) достаточно сильны, что приводит к уширению сигналов тонкой/сверхтонкой структуры в спектре и не позволяет сделать однозначный вывод об определении степени окисления ионов марганца, образующих кластеры.

Построение теоретических спектров образцов 1 и 2 проводили, используя суперпозицию сигналов взаимодействующих ионов $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, образующих кластеры, и изолированных ионов Mn^{2+} , спектр которых описывается спиновым гамильтонианом с ромбическим искажением с учетом сверхтонкого взаимодействия:

$$\hat{H} = g\beta(\hat{S}_x H_x + \hat{S}_y H_y + \hat{S}_z H_z) + D(\hat{S}_z - 1/3 S(S+1)) + \hat{S}A\hat{I}, \quad (1)$$

где g – g -фактор; β – магнетон Бора; $\hat{S}_z, \hat{S}_x, \hat{S}_y$ – проекции оператора спина \hat{S} на оси координат ($S = 5/2$); H_x, H_y, H_z – проекции магнитного поля на оси координат; D – параметр расщепления в нулевом поле, A – параметр сверхтонкого расщепления, \hat{I} – оператор ядерный спин ($I = 5/2$).

Параметры спинового гамильтониана наилучшего соответствия теоретических спектров с экспериментальными приведены в табл. 2. Полученные параметры спектров ЭПР хорошо согласуются со значениями, полученными ранее для ионов Mn^{2+} в матрицах различной природы [21, 22, 24–28]. Как видно из данных табл. 2, имеет место существенное увеличение параметров расщепления в нулевом поле для образцов 3 и 4, что может отражать наличие более сильных искажений локального окружения ионов марганца(II) во фторидхлоридных стеклах. Последнее может быть следствием более неоднородного состава окружения ионов марганца, состоящего как из ионов фтора, так и из ионов хлора, в то время как для образцов 1 и 2 такое окружение может быть сформировано только ионами фтора. Незначительным количеством остаточных ионов кислорода в случае легирования MnO_2 можно пренебречь в силу малой концентрации легирующего компонента, содержащего кислород (0.01 мол. %).

Для определения влияния концентрации вводимого марганца на вид спектров ЭПР был дополнительно синтезирован образец с концентрацией 0.001 мол. % MnO_2 (образец 5, табл. 1). Интегральная интенсивность спектра ЭПР образца 5

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР образцов 1–5

Параметр	Образец							
	1		2		3	4	5	
Ионы Mn^{2+}	Изол.	Класт.	Изол.	Класт.	Изол.	Изол.	Изол.	Класт.
g	2.006	1.99	2.008	1.98	1.985 1.985 2.030	1.992 1.992 2.003	2.002	2.054
A , МГц (мТл)	271 (9.67)	–	267 (9.5)	–	243 (8.7)	243 (8.7)	270 (9.6)	–
D , МГц (cm^{-1})	188 (0.006)	–	197 (0.007)	–	614 (0.020)	414 (0.014)	50 (0.002)	–
Конц., %	11	89	13	87	100	100	35	65

уменьшилась по сравнению с образцом 2 более чем в 10 раз, при этом соотношение ионов, формирующих кластеры, и изолированных ионов марганца заметно изменилось в сторону уменьшения концентрации ионов марганца, входящих в состав кластеров (табл. 2, рис. 3).

На основании анализа данных ЭПР-спектроскопии вследствие отсутствия в спектрах образцов 1–5 сигналов в половинном поле ($g \sim 4$) можно сделать вывод о том, что в составе этих образцов отсутствуют изолированные ионы Mn^{4+} , что не исключает их наличия в составе магнитных кластеров. Очевидно, ионы марганца восстанавливаются от Mn^{4+} в исходных легирующих добавках до меньших степеней окисления (Mn^{3+} и Mn^{2+}) в исследуемых образцах вследствие окислительно-восстановительных процессов, происходящих при синтезе стекла. Заметно меньшая интегральная интенсивность спектров ЭПР образцов 3 и 4 указывает на тот факт, что во фторидхлоридных стеклах концентрация ионов Mn^{2+} меньше, чем во фторидных, это может быть свя-

зано с меньшей степенью восстановления ионов Mn^{4+} во фторидхлоридных стеклах. Таким образом, можно сделать вывод, что во фторидхлоридных стеклах ионы марганца переходят в состояние Mn^{3+} в значительно большей мере, чем во фторидных стеклах (образцы 1 и 2).

Оптическое поглощение

На рис. 4 представлены спектры поглощения образцов стекол 6 и 7 (табл. 1). В спектре фторидного стекла с MnO_2 (спектр 1) видны слабые полосы с максимумами при 332 и 396 нм, связанные с переходами ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(D)$ в ионах Mn^{2+} , и широкая полоса с максимумом при 430 нм, связанная с переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ в ионах Mn^{3+} . Ионы Mn^{4+} , введенные с MnO_2 , в процессе синтеза стекла почти полностью восстанавливаются до Mn^{2+} и Mn^{3+} . В спектре фторидхлоридного стекла полосы поглощения смещены в длинноволновую сторону по сравнению с соответствующими полосами во фторидном стекле, что

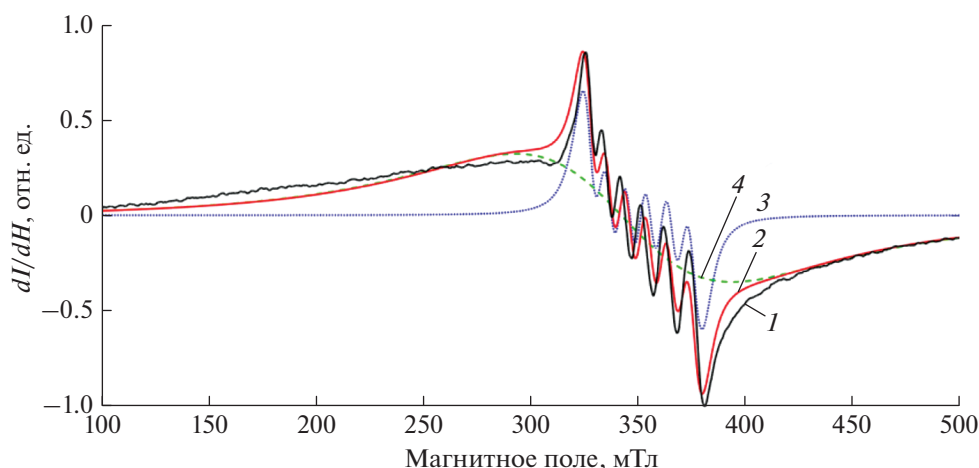


Рис. 3. Спектр ЭПР образца 5 ($55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF - 0.001$ мол. % MnO_2) (1) и теоретический спектр (2), а также составляющие спектра в случае со свободными ионами Mn^{2+} (3) и кластерами Mn^{2+}/Mn^{4+} (4).

Таблица 3. Полосы поглощения марганца в стеклах

Ион	Переход	Длина волны, нм	
		ZBLAN	ZBLAN(Cl)
Mn ²⁺	⁶ A ₁ → ⁴ E(D)	332	357
	⁶ A ₁ → ⁴ A ₁ , ⁴ E(D)	396	423
Mn ³⁺	⁵ E→ ⁵ T ₂	430	475

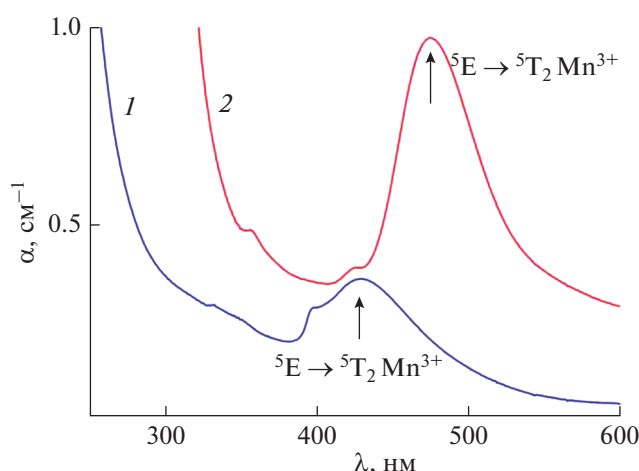


Рис. 4. Спектры поглощения $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} - 0.3 \text{ мол. \% MnO}_2$ (1) и $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} - 0.3 \text{ мол. \% MnO}_2$ (2).

объясняется уменьшением силы кристаллического поля при замене фтора на хлор в составе стекла. Положение полос поглощения приведено в табл. 3. Относительная интенсивность полосы Mn³⁺ во фторидхлоридном стекле значительно выше, чем во фторидном стекле, что согласуется с данными ЭПР-спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что молярное соотношение компонентов матрицы стекла и вид вводимого активатора не влияют на спектры ЭПР фторцирконатных стекол и, следовательно, на качественное и количественное распределение ионов марганца в их объеме. Увеличение параметра расщепления в нулевом поле для фторидхлоридных образцов указывает на более сильные искажения локального окружения ионов марганца(II) во фторидхлоридных стеклах, что может быть следствием более неоднородного состава окружения ионов марганца, состоящего как из ионов фтора, так и из ионов хлора, в то время как во фторидных образцах такое окружение сформировано только ионами фтора. Данные ЭПР-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии изолированных

ионов Mn⁴⁺ в синтезированных стеклах, что не исключает их наличия в составе магнитных кластеров. Уменьшение концентрации вводимого марганца уменьшает отношение ионов, формирующих кластеры, к изолированным ионам. По результатам анализа спектров ЭПР и поглощения можно сделать вывод о том, что частичное замещение в стеклах фтора на хлор приводит к увеличению концентрации марганца в степени окисления 3+.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00407П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li Y., Qi S., Li P. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 38318. <https://doi.org/10.1039/C7RA06026B>
- Zhou Z., Zhou N., Xia M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 39. P. 9143. <https://doi.org/10.1039/C6TC02496C>
- Xu Y.K., Adachi S. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 1. P. 013525. <https://doi.org/10.1063/1.3056375>
- Hoshino R., Nakamura T., Adachi S. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 3. P. R37. <https://doi.org/10.1149/2.0151603jss>
- Chen D., Zhou Y., Zhong J. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 89. P. 86285. <https://doi.org/10.1039/C6RA19584A>
- Zhu H.H., Lin C.C., Luo W.Q. et al. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4312. <https://doi.org/10.1038/ncomms5312>
- Wei L.L., Lin C.C., Fang M.H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 8. P. 1655. <https://doi.org/10.1039/C4TC02551B>

8. *Oh J.H., Kang H., Eo Y.J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 3. P. 607.
<https://doi.org/10.1039/C4TC02042A>
9. *Jin Y., Fang M.H., Grinberg M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 18. P. 11194.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b01905>
10. *Tang F., Su Z.C., Ye H.G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 40. P. 9561.
<https://doi.org/10.1039/C6TC02737G>
11. *Rakhimov R.R., Wilkerson A.L., Loutts G.B. et al.* // Solid State Commun. 1998. V. 108. № 8. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\[98\]00403-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098[98]00403-7)
12. *Zhydachevskii Ya., Kamińska I., Fronc K. et al.* // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.05.011>
13. *Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [Zykin M.A., Aminov T.G., Minin V.V., Efimov N.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010137>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2101013X>
14. *Abramov P.A., Akhmetova M.M., Romanova T.E. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.012>
15. *Rogulis U., Fedotovs A., Antuzevics A. et al.* // Acta Phys. Pol., A. 2018. V. 133. № 4. P. 785.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.785>
16. *Buñuel M.A., Alcalá R., Cases R.* // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. № 41. P. 9343.
<https://doi.org/10.1063/1.476854>
17. *Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. P. 1185. [Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1254.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519110025>
18. *Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. P. 1900457.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201900457>
19. *Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 887.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.040>
20. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
21. *Erdem E., Drahus M., Eichel R.A. et al.* // Ferroelectr. 2008. V. 363. № 1. P. 39.
<https://doi.org/10.1080/00150190802014396>
22. *Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1577. [Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1491.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100028>
23. *Dale B.W., Buckley J.M., Pope M.T.* // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 301.
<https://doi.org/10.1039/J19690000301>
24. *Ikushima H., Hayakawa S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. P. 414.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.414>
25. *Hennings D., Pomplun H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 12. P. 527.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10802.x>
26. *Hennings D.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 5237.
27. *Klotzsche G., Windsch W., Wojcik K.* // Ferroelectrics Letters Section. 1993. V. 15. № 5. P. 115.
<https://doi.org/10.1080/07315179308204247>
28. *Molak A., Wojcik K.* // Ferroelectrics Letters Section. 1992. V. 125. № 1. P. 349.
<https://doi.org/10.1080/00150199208017092>