

СКАНИРУЮЩАЯ ЕМКОСТНАЯ МИКРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРОФИЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ХРОМА

© 2018 г. Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, Н. В. Белугина, Б. С. Рошин, Д. А. Золотов,
В. Е. Асадчиков, В. Н. Шут¹, И. Ф. Кашевич², С. Е. Мозжаров¹

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

¹*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь*

²*Витебский государственный университет, Витебск, Беларусь*

E-mail: alla@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 26.02.2018 г.

Методами сканирующей емкостной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и топографии исследованы пространственное распределение емкости, конфигурация доменных границ и примесный состав кристаллов триглицинсульфата TGS–TGS + Cr с ростовой периодической примесной структурой. В выходящих на поверхность полосах определена концентрация ионов хрома и установлен периодический характер распределения примеси. Разница в концентрации хрома номинально “чистых” и примесных полос составила ~0.08 мас. %, что дало изменение контраста емкостного изображения на 0.17%. Показано, что емкостные изображения несут информацию о местоположении областей с градиентом примеси и доменных границах и позволяют установить взаимосвязь дефектной и доменной структуры сегнетоэлектрического кристалла.

DOI: 10.1134/S0023476118050119

ВВЕДЕНИЕ

Модификация свойств сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) \cdot \text{SO}_4^{2-}$ (TGS) осуществляется путем введения примесей [1, 2]. Хром (примесь внедрения) незначительно искажает решетку, однако существенно влияет на физические свойства кристалла [3, 4]. Дополнительным инструментом для влияния на свойства служит неоднородное введение примеси Cr^{3+} в растущий кристалл посредством попеременного изменения состава кристаллизационного раствора [5, 6]. Выращенные таким способом полосчатые кристаллы TGS–TGS + Cr характеризуются более высокой униполярностью и стабильностью сегнетоэлектрических характеристик, чем кристаллы с однородным распределением примеси TGS + Cr. Методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО) было обнаружено, что модулированное введение примеси в кристалл вызывает изменение в доменной структуре [7]. На панорамных изображениях полярной поверхности скола (010) примесные полосы выделяются за счет специфической мелкодисперсной структуры с плотностью доменных границ в 7 раз выше, чем в слоях без примеси. Есть основание предполагать, что в кристаллах TGS–TGS + Cr должна различаться проводимость областей с примесью и без, так как

ранее с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что доменные стенки в TGS обладают повышенной проводимостью [8]. Однако эта гипотеза не была проверена физическим экспериментом. Нерешенными остаются задачи экспериментальной оценки проводимости в разных полосах, нахождения способов визуализации примесных полос без привязки к доменной структуре (например, в монодоменных областях), определения концентрации примеси и степени совершенства структуры полосчатого кристалла. Решение задач доменной инженерии и модификации свойств сегнетоэлектрических материалов предполагает развитие соответствующих методов комплексной нанодиагностики доменной и дефектной структур, примесного состава и локальных физических характеристик.

Сканирующая емкостная микроскопия (СЕМ) известна как метод измерения пространственных вариаций емкости с высоким разрешением [9] и используется в основном для высокоточного анализа концентрации легирующей примеси в полупроводниковых структурах [10–12], количественной оценки толщины диэлектрических пленок или диэлектрической постоянной [13, 14]. К сегнетоэлектрикам этот метод пока применялся мало, о чем можно судить по ограниченному количеству исследовательских работ [15, 16]. Тем не менее в [15] на емкостных изображениях тонких

пленок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ наблюдали смену контраста со светлого на черный, обусловленную переменной знака полярности 180° -ных доменов. Хотя природа наблюдаемого контраста до конца авторами не была установлена (был еще и промежуточный серый контраст), полученный результат убедительно продемонстрировал саму возможность наблюдения доменных структур методом СЕМ. Применение этого метода к изучению реальной структуры сегнетоэлектриков представляется весьма интересным, так как ранее для анализа и идентификации дефектов в диэлектриках успешно использовались способы, основанные на измерении емкости [12]. Образование гладких поверхностей естественного скола в кристалле TGS и периодическое чередование полос с примесью и без — два благоприятствующих фактора, облегчающие задачу идентификации контраста емкостных изображений поверхности.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) считается одним из наиболее эффективных методов анализа, так как позволяет получать полную и достоверную информацию об элементном составе гетерогенных образцов. Этот неразрушающий метод используется для контроля содержания примесей различных элементов с высокой точностью и локализацией. Сложность его применения в случае кристаллов с ростовой регулярной структурой заключается в схеме эксперимента, поскольку область засветки возбуждающим рентгеновским излучением должна быть меньше ширины полос с разным содержанием примеси.

Данная работа продолжает исследование реальной структуры и доменных стенок сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллов TGS—TGS + Cr методами АСМ. Представлены результаты изучения доменной структуры, пространственного распределения примеси и электрических характеристик в кристаллах с помощью комплекса зондовых электрических методик АСМ и рентгеновских методов анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы и их подготовка. Объектом исследования служили монокристаллы TGS с профильным распределением примеси ионов хрома (Cr^{3+}), полученные в ИТА НАН Беларуси. Кристаллы были выращены скоростным методом при постоянной температуре роста 31.4°C (температура Кюри TGS — 49.15°C), пересыщение чистого раствора — 0.1°C , раствора с примесью — 0.5°C . Периодическое изменение состава достигалось путем доращивания затравки попеременно в растворах разного состава — в номинально чистом и содержащем легирующую примесь Cr^{3+} . Концентрация хрома в растворе составляла 5–6 мас. %. Время

роста затравки в чистом растворе 1.5 ч, в примесном — 4.5 ч за один цикл.

Образцы (толщиной 1.5–2 мм) были получены свежим сколом по плоскости спайности (010), для чего из пирамиды роста грани m вырезались бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси b , которые затем раскалывали. Выходящие на поверхность (010) номинально “чистые” и примесные полосы наблюдались в оптический микроскоп и имели ширину 200 и 500 мкм, соответственно. Все эксперименты по подготовке и прецизионному исследованию поверхности образцов проводились в контрольно-измерительном комплексе “TRACKPORE ROOM-05”, класс чистоты 5 ИСО(100) с поддержанием влажности 35 отн. % $\pm 1\%$ и температуры $24 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Зондовые методики. Кристаллы исследовались на микроскопе NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Россия) по стандартным методикам электрической АСМ [17]. Использовались кремниевые кантилеверы (марка SCM-PIT, Bruker), покрытые Pt, с частотой 75 кГц, постоянной жесткости 2.8 Н/м, радиусом закругления острия 20 нм. Доменная структура изучалась в контактном режиме МПО при приложении переменного электрического поля U_{ac} с амплитудой 1 В и частотой 371 кГц к проводящему зонду путем измерения сигнала электромеханического отклика.

Для измерения поверхностной емкости применялась двухпроходная бесконтактная методика, в которой при первом проходе в процессе сканирования измеряется рельеф, а при повторном — регистрируется амплитуда резонансных колебаний кантилевера $A\omega_{U_1} \sim U_0 U_1 dC/dZ$, где напряжение между образцом и кантилевером равно $U = U_0 + U_1 \sin(\omega t)$. Для измерения поверхностной емкости используется вторая гармоника возбуждающего электрического сигнала $U_1 \sin(\omega t)$, под действием которого амплитуда резонансных колебаний кантилевера пропорциональна $A_2 \omega_U \sim U_1^2 / 4dC/dZ$. Действующая сила, с которой зонд притягивается к поверхности, равна $F = -1/2 U^2 dC/dZ$. Полученное в процессе сканирования изображение определяется распределением поверхностной емкости. В данных экспериментах измерения в емкостном режиме проводились при приложении U_{ac} с амплитудой 3–4 В и частотой 29 кГц. Токовые изображения получались методом проводящей АСМ в контактном режиме при подаче на нижний электрод напряжения U_{dc} . Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись с помощью петаомметра B2987A на зондовой станции “Cascade Microtech Tesla”. Площадь зонда составляла 1 мкм².

Рентгеновская топография. Измерения проводились на дифрактометре “ДИТОМ-М”, разработанным в ИК РАН (рис. 1). Образец устанавли-

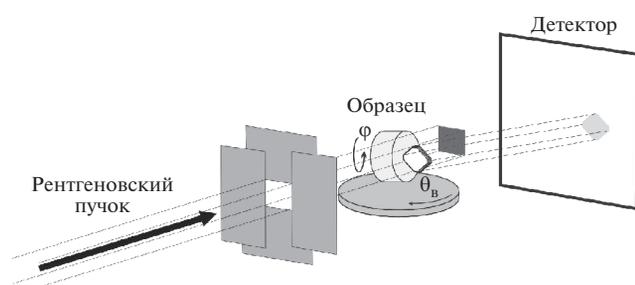


Рис. 1. Схема съемки рентгеновской топограммы на дифрактометре ДИТОМ-М.

вался на юстировочном столике под углом Брэгга к падающему рентгеновскому пучку. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом с размером фокуса 0.4×8 мм. В качестве монохроматора использовался кристалл пиролитического графита (отражающая плоскость (0002)). Размер пятна, засвечиваемого пучком на образце, регулировался двумя взаимно перпендикулярными щелями и составлял 5×5 мм. В качестве отражающей выбрана плоскость (040), для которой угол Брэгга $\theta_B = 6.441^\circ$. При таком положении исследуемого кристалла TGS–TGS + Cr на двумерном детекторе прямого счета (на основе ПЗС-матрицы) была зафиксирована рентгеновская топограмма согласно выбранному вектору обратной решетки $\mathbf{h} = [040]$. Для получения удовлетворительного контраста от исследуемых примесных полос время экспозиции топограммы составило более 1 ч. Длительное время экспозиции связано как с выбранной отражающей плоскостью, так и с толщиной кристалла. Пространственное разрешение обусловлено размером чувствительного элемента детектора и составляет 10 мкм.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Образец кристалла TGS–TGS + Cr (рис. 2а) был установлен на дифрактометр “ДРШ” [18] согласно схеме, приведенной на рис. 3. Образец устанавливался на юстировочном столике под углом $\sim 60^\circ$ таким образом, чтобы полосы роста располагались в горизонтальной плоскости вдоль падающего рентгеновского пучка. Размер пятна, засвечиваемого пучком на образце, составлял ~ 150 мкм по вертикали и ~ 5 мм по горизонтали. При подготовке измерения подъем столика осуществлялся до тех пор, пока верхний край кристалла не перекрывал рентгеновский пучок, что регистрировалось с помощью детектора (11). При таком положении образца детектором (12) был снят спектр флуоресцентного излучения, возникающего в образце. Затем флуоресцентный детектор был настроен на измерение интенсивности линии K_α -хрома, и была проведена съемка зависимости интенсивности от положения образца по вертикали, т.е. от положения области засветки рентгеновским пучком на боковой грани кристалла. Шаг смещения образца составил ~ 0.1 мм, диапазон измерения от 0 до 6.5 мм. Параллельно осуществлялась запись интенсивности I прошедшего сквозь кристалл излучения, попадающего на сцинтилляционный детектор, в зависимости от положения области засветки на образце.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Зондовая микроскопия. Методами МПО и СЕМ исследовалась полярная поверхность кристалла и получены контрастные изображения одного и того же участка поверхности (1) с границей между “чистой” (слева) и примесной (справа) полосами (рис. 4). Наличие мелкодисперсных доменов с одной стороны границы и в самой полосе указывает на то, что это примесная полоса. Конфигурация

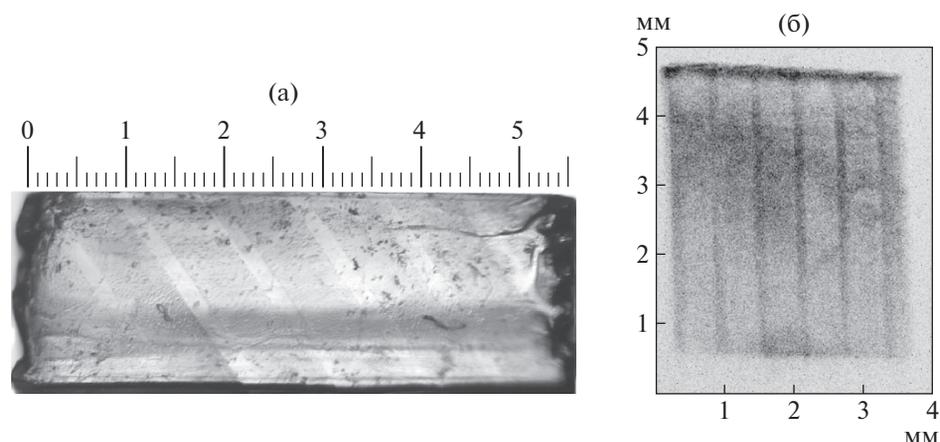


Рис. 2. Изображение образца кристалла TGS–TGS + Cr ($2 \times 5.5 \times 7.5$ мм): оптическое (а), рентгенотопографическое (б).

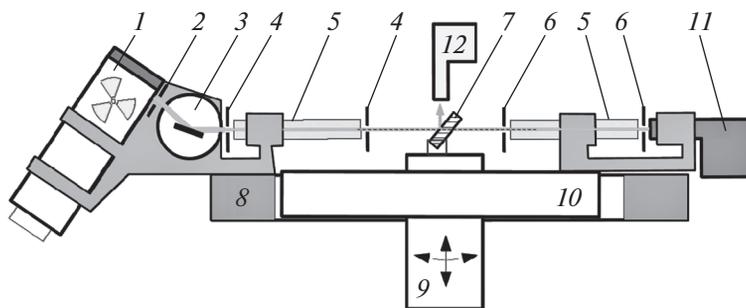


Рис. 3. Схема съемки кривой выхода флуоресценции на дифрактометре ДРШ: 1 – рентгеновская трубка, 2 – апертурная щель, 3 – узел кристалла-монохроматора, 4 – коллимирующие щели, 5 – вакуумные пути с рентгенопрозрачными окнами, 6 – приемные щели детектора, 7 – образец, 8 – кольцевая опора источника излучения, 9 – юстировочный столик, 10 – кольцевая опора детектора, 11 – сцинтилляционный детектор, 12 – флуоресцентный детектор-спектрометр.

доменов на обоих фото отображается одинаково. На МПО-изображении разница в контрасте (светлый, темный) обусловлена только переменной знака полярности 180° -ных доменов. На СЕМ-изображении наблюдаются три контраста: светлый соответствует доменным границам, темный – полосе TGS, промежуточный серый – полосе TGS + Cr (рис. 4б).

На рис. 4в–4е представлены полученные в различных режимах АСМ-изображения другого, не характерного для полосчатых кристаллов, участка поверхности (2) того же кристалла с границей между “чистой” и примесной полосами. На МПО-изображении (рис. 4в) слева виден крупный домен (темный контраст) положительного знака (по данным сканирующей микроскопии Кельвина), характерный для “чистого” кристалла, и отсутствует мелкодисперсная доменная структура, которая определяла бы примесную полосу. В данной ситуации, имея только одно МПО-изображение, невозможно определить, где находится граница полос и установить взаимосвязь доменной и примесной структуры. На рис. 4г приведено СЕМ-изображение того же участка поверхности. Можно видеть, что, помимо границ крупного домена, за счет пространственного изменения емкости обнаруживается примесная полоса с промежуточным серым контрастом. Разница в контрасте (абсолютной величине сигнала) между “чистой” полосой (темный контраст) и примесной (серый) составляет $\sim 0.17\%$. Заметим, что вклад в контраст емкостного изображения также дают элементы рельефа поверхности. На рис. 4е представлено топографическое изображение, на котором видны ступени скола, пересекающие границу “чистой” и примесной полос. Из профиля сечения поверхности следует, что скол был неидеальным и разница высот ступеней на данном участке составляет около 35 нм. Частично очертания ступеней скола проявляются на емкостном изображении. Достичь точного выполнения условий постоянства емкости зазора, зави-

сящей от расстояния кантилевер–образец, и поверхностной емкости, по всей видимости, не удастся из-за больших перепадов высот на ступенях скола. Результат предсказуемый, так как в общем случае емкость зонд–образец зависит от геометрии зонда, рельефа поверхности и величины зазора зонд–образец [17]. На практике вклад в контраст элементов рельефа можно либо учесть, сопоставляя топографическое и емкостное изображения, либо устранить более тщательной подготовкой поверхности образцов.

Представлялось интересным оценить разницу проводимости “чистых” и примесных полос кристалла. Поскольку доменные границы в TGS обладают повышенной проводимостью, можно ожидать, что участки кристалла с большей плотностью доменных стенок на единицу площади также должны лучше проводить электрический ток. Измерения на зондовой станции демонстрируют на омических интервалах ВАХ величину тока до 1.5–2 раз большую для примесных участков поверхности по сравнению с “чистыми”. Механизм проводимости TGS еще однозначно не установлен [19, 20]: первоначальная гипотеза о протонном характере проводимости была позже подвергнута сомнению (различное поведение проводимости вдоль разных кристаллографических направлений при введении радиационных дефектов заставило предположить, что вдоль разных направлений могут действовать различные механизмы). В представленном случае наиболее естественно рост проводимости в примесных слоях с Cr^{3+} объяснить за счет сквозной электронной проводимости и повышенной плотности доменных стенок.

Методом проводящей АСМ получены токовые изображения поверхности образца. В области доменной стенки наблюдается более высокая проводимость, при этом полосы с примесью не выявляются (рис. 4д). В СЕМ наблюдается контраст и на доменных границах, и на примесных полосах (рис. 4г). Эти контрасты близки друг другу. Воз-

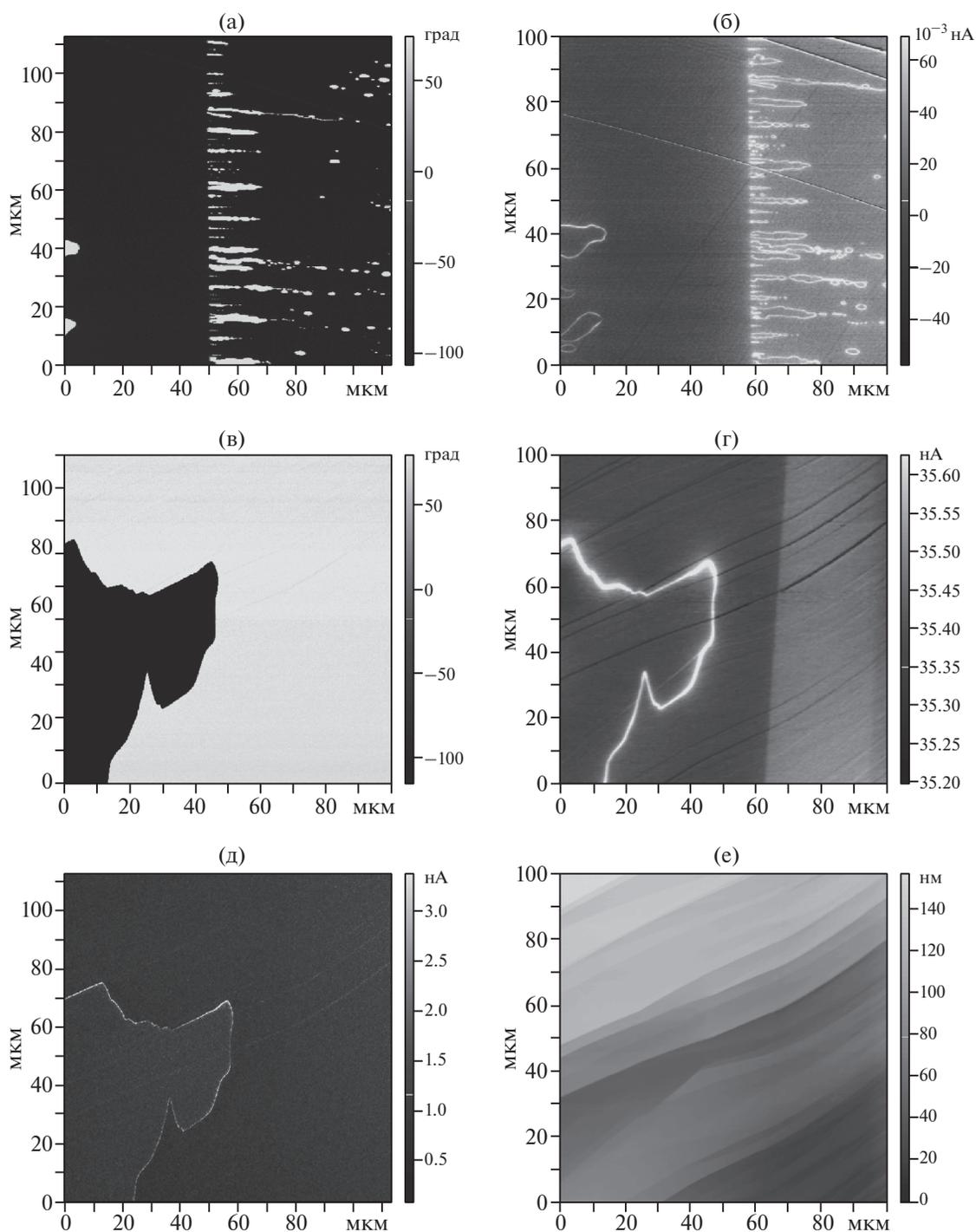


Рис. 4. Изображение участка 1 поверхности кристалла TGS–TGS + Cr с полосой TGS (слева) и TGS + Cr (справа): МПО (а), СЕМ (б). Граница между полосами отображается повышенной плотностью доменных стенок; участка 2: МПО (в), СЕМ (г), проводящая АСМ при $U_{dc} = +10$ В (д), контактный режим АСМ, топография (е). Размер 100×100 мкм.

можно, это связано с повышенной проводимостью полос с примесью хрома. При измерениях проводящей АСМ, видимо, не хватает чувствительности метода, чтобы увидеть разницу проводимости в полосе с примесью и без.

Рентгеновская топография. Контраст на рентгенотопографическом изображении (рис. 2б) свидетельствует о заметном искажении решетки в областях с различным содержанием примеси. Идентичность отображения полос по интенсив-

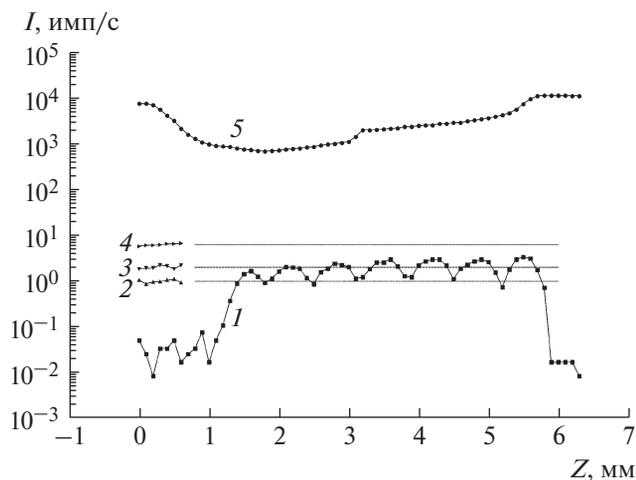


Рис. 5. Зависимости интенсивностей выхода флуоресцентного излучения линии CrK_α (I) и прошедшего сквозь кристалл TGS-TGS + Cr излучения (5) и от вертикального положения кристалла. Зависимости, показанные треугольниками, получены при калибровочных измерениях кристаллов рубина с концентрацией ионов хрома 0.05 (2), 0.12 (3) и 0.7 (4) мас. %. Пунктиром показаны рассчитанные из калибровочных измерений соответствующие средние значения интенсивности для каждой концентрации. Z — область измерения, мм.

ности подтверждает стабильный характер процесса роста кристалла и точность поддержания параметров от одной полосы к другой. Отметим также отсутствие каких-либо других существенных искажений, связанных с дефектами кристаллической решетки, например дислокациями, трещинами, блоками и др.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Полученные в эксперименте зависимости флуоресцентного излучения, соответствующего CrK_α , представлены на рис. 5. Расстояние между минимумами на кривой 2 составляет 0.7 мм, что соответствует периодичности полос роста, наблюдаемой в оптическом микроскопе (рис. 2а) и на рентгенотопографическом изображении (рис. 2б). Темные полосы на оптическом изображении соответствуют участкам с примесью хрома, светлые — без хрома, в рентгенотопографическом — наоборот. Шаг передвижения рентгеновского пятна по образцу 0.1 мм и его размер 150 мкм по вертикали и 5 мм по горизонтали позволили выявить микроскопическую картину распределения примеси. Максимум концентрации хрома приходится на середину полосы с примесью, минимум — внутри полосы без примеси. Для количественной оценки концентрации примеси в полосчатом кристалле было проведено калибровочное измерение серии образцов кристаллов рубина с известной концентрацией Cr: ~0.05, 0.12 и 0.7 мас. % (рис. 5). Оценочная концентрация хрома в полосе TGS + Cr

составила 0.12–0.14 мас. %, в полосе TGS — 0.04–0.06 мас. %. (Следует учитывать, что вертикальный размер рентгеновского пятна больше шага его перемещения по образцу, поэтому каждой точке кривой зависимости I (мм) соответствует усредненное значение I от предыдущего и последующего положения пятна на образце). Таким образом, РФА в отличие от традиционных методов рентгеновского микроанализа позволяет определить содержание примеси в кристалле с точностью 0.02 мас. %. Эта точность определяется как разбросом экспериментальных значений, так и размером сканирующего рентгеновского пучка.

ВЫВОДЫ

Метод сканирующей емкостной микроскопии впервые применен к изучению сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата с профильным распределением примеси хрома. Показано, что контраст емкостного изображения формируется в областях с градиентом примеси, на доменных границах и на отдельных элементах рельефа (гребнях, выступающих ступеней скола). Основанный на измерении пространственной вариации емкости и обладающий высокой чувствительностью к наличию примеси метод СЕМ позволил наблюдать ростовые примесные полосы в сегнетоэлектрическом кристалле вне связи с доменной структурой и устанавливать взаимосвязь дефектной и доменной структур. СЕМ можно идентифицировать как перспективный инструмент исследования гетерогенной поверхности сегнетоэлектриков, позволяющий получать одновременно изображения областей с градиентом примеси и доменных границ и извлекать информацию о взаимосвязи доменной и дефектной структуры.

Рентгенотопографические измерения подтвердили искажение кристаллической решетки в примесных полосах по сравнению с остальными областями кристалла. Метод РФА впервые применен для количественного анализа состава сегнетоэлектрических кристаллов TGS с ростовыми примесными полосами. Это позволило с высокой точностью определить концентрацию Cr в полосах и установить периодический характер распределения примеси. Разница в концентрации хрома «чистых» и примесных полос составила ~0.08 мас. %, что дало различие в контрасте емкостного изображения в 0.17%. Измерение ВАХ показало величину тока, до 1.5–2 раз большую на примесных участках поверхности по сравнению с «чистыми».

На примере водородсодержащих кристаллов с периодической примесной ростовой структурой продемонстрированы преимущества комплексного метода нанодиагностики, объединяющего зондовые электрические методики и рентгенов-

ские методы анализа, для исследования доменной и дефектной структуры сегнетоэлектриков.

Авторы выражают благодарность Г.И. Овчинниковой за обсуждение результатов работы и ценные замечания, В.А. Федорову за образцы кристаллов рубина, фирме Agilent за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.2.П № 32. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цедрик М.С.* Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
2. *Lal R.V., Vatra A.K.* // *Ferroelectrics*. 1993. V. 142. P. 51.
3. *Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Ломакова Е.М. и др.* // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. № 6. С. 1139.
4. *Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Толстикова А.Л.* // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исслед.* 2013. № 9. С. 13.
5. *Кашевич И.Ф.* // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24. № 9. С. 75.
6. *Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Воттс Б.Э.* // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 2. С. 253.
7. *Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстикова А.Л. и др.* // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 4. С. 609.
8. *Gaynutdinov R.V., Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Lysova O.A.* // *Ferroelectrics*. 2008. V. 368. № 1. P. 42.
9. *Сорокина К.Л., Толстикова А.Л.* // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 3. С. 541.
10. *Williams C.C., Slinkman J., Hough W.P., Wickramasinghe H.K.* // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 55. P. 1662.
11. *Bhushan B., Fuchs H., Tomitori M.* // *Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques (NanoScience and Technology)*. Springer, 2008. P. 377.
12. *Oliver R.A.* // *Rep. Prog. Phys.* 2008. V. 71. P. 076501.
13. *Fumagalli L., Casuso I., Ferrari G., Gomila G.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 024315.
14. *Casuso I., Fumagalli L., Gomila G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 063111.
15. *Leu Ch.-Ch., Chien Ch.-H., Chen Ch.-Yu. et al.* // *Electrochem. Solid State Lett.* 2004. V. 7(10). P. A327.
16. *Naitou Y., Ogiso H.* // *Jpn. J. Appl. Phys. B*. 2006. V. 45. Pt 1. № 3. P. 1922.
17. NT-MDT Co., Zelenograd, Moscow, Russia (www.ntmdt.ru).
18. *Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В. и др.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2005. Т. 3. С. 99.
19. *Osak W., Tkack-Smiech K., Strzalkowska C.* // *Ferroelectrics*. 1994. V. 158. P. 331.
20. *Hilczner B., Michalczyk M.* // *Ferroelectrics*. 1978. V. 22. P. 721.