

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В ВАКУУМЕ

© 2022 г. Н. И. Сорокин^{1,*}¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 29.06.2021 г.

Методом импедансной спектроскопии изучена температурная зависимость статической электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла LiNbO_3 (пр. гр. $R3c$), ориентированного вдоль кристаллографической оси c . Измерения импеданса проводились в условиях температурного воздействия в вакууме в цикле нагрев–охлаждение. При нагреве получена зависимость $\sigma_{dc}(T)$ с энергией активации $E_a = 1.22$ эВ, обусловленная миграцией вакансий лития V_{Li}' . При охлаждении кривая $\sigma_{dc}(T)$ разбивается на три участка с энергиями активации 0.66, 0.915 и 0.285 эВ. После измерений в вакууме в объеме кристалла образуются центры окраски, содержащие вакансии кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ и электроны. Тепловое воздействие в вакууме на кристалл LiNbO_3 приводит к смене ионного механизма электропроводности на смешанный ионно-электронный механизм. При 673 К ионная проводимость при охлаждении равна 3.2×10^{-6} См/см и превышает σ_{dc} при нагреве в ~ 4 раза. При 500 К электронная проводимость при охлаждении равна 4.3×10^{-7} См/см и превышает σ_{dc} при нагреве в ~ 515 раз (экстраполяция).

DOI: 10.31857/S0023476122030195

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития обладают перспективными сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами, относятся к важнейшим функциональным материалам электронной техники, интегральной оптики и нелинейной фотоники, являются эффективными преобразователями частоты лазерного излучения [1–4]. Сегнетоэлектрический переход в LiNbO_3 из полярной (пр. гр. $R3c$) в параэлектрическую центросимметричную фазу (пр. гр. $R3m$) происходит незадолго до плавления ($T_C \approx 1413$ К и $T_{fus} \approx 1528$ К [2]). Физические свойства кристаллов LiNbO_3 в большой степени зависят от условий выращивания и технологических воздействий [5, 6]. Например, температура Кюри T_C является неявной функцией концентрации дефектов и может изменяться в пределах 150 К.

Ниобат лития имеет ильменитоподобную кислородно-октаэдрическую структуру (пр. гр. $R3c$, $Z = 6$) [7, 8]. Параметры элементарной ячейки и плотность для конгруэнтного состава (48.45 мол. % Li_2O и 51.55 мол. % Nb_2O_5) следующие: $a = 5.150$, $c = 13.864$ Å, $\rho = 4.647$ г/см³ [2, 9]. Катионы Li^+ и Nb^{5+} окружены искаженными октаэдрами из ани-

онов кислорода (координационное число (КЧ) 6). Октаэдры $[\text{LiO}_6]$ и $[\text{NbO}_6]$ соединяются ребрами и общими гранями, образуя пространственный каркас. Катионы Nb^{5+} , находящиеся в центрах координационных октаэдров $[\text{NbO}_6]$, определяют дипольное упорядочение и сегнетоэлектрические свойства ниобата лития.

Кристаллохимический анализ указывает на возможность реализации Li^+ -ионного переноса в структуре сложного оксида LiNbO_3 . Ионы Li^+ имеют единственный заряд и малую величину ионного радиуса, поэтому, как правило, обладают высокой подвижностью в кристаллических структурах химических веществ. Способствуют подвижности ионов Li^+ в структуре ниобата лития и более слабые химические связи $\text{Li}-\text{O}$ в координационных октаэдрах $[\text{LiO}_6]$ по сравнению со связями $\text{Nb}-\text{O}$ в октаэдрах $[\text{NbO}_6]$ [7, 8]. По этим причинам именно расположенные в октаэдрах $[\text{LiO}_6]$ подвижные катионы Li^+ являются ответственными за появление ионной проводимости в кристаллах LiNbO_3 .

Ниобат лития имеет склонность к проявлению нестехиометрии (отношение концентраций катионов $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$), поэтому выращенные кри-

сталлы обладают высокой концентрацией собственных дефектов [2, 10]. Основными собственными дефектами являются вакансии лития V_{Li}' и кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$ (обозначение дефектов приведено в символах Крегера–Винка [11]). Также кристаллы $LiNbO_3$ могут содержать значительные концентрации несобственных дефектов за счет примесей. Повышение концентрации вакансий V_{Li}' приводит к увеличению ионной проводимости, в то время как повышение концентрации вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$, образующих донорные центры, приводит к росту электронной проводимости n -типа.

Активно проводятся исследования электропроводности сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических кристаллов $LiNbO_3$ [12–23]. Однако приведенные в этих работах сведения о природе электропроводности, типе носителей заряда и механизме электропереноса противоречивы. Номинально чистые кристаллы $LiNbO_3$ характеризуются высокой чувствительностью электрофизических свойств к способам получения, внешним воздействиям и степени нестехиометрии $[Li]/[Nb]$ [4, 14, 20].

При комнатной температуре электропроводность ниобата лития невысока. Так, по данным [22] кристаллы $LiNbO_3$ имеют ионную (Li^+) проводимость $\sigma \sim 10^{-12}$ См/см при 373 К, что существенно ниже литий-ионной проводимости в катион-дефицитном твердом растворе $Li_{3x}La_{1/3-x}NbO_3$ со структурой перовскита [24]. Для $Li_{3x}La_{1/3-x}NbO_3$ проводимость $\sigma = (1-5) \times 10^{-5}$ См/см при 298 К и энергия активации ионного переноса $E_\sigma = 0.3-0.4$ эВ (вакансии лития V_{Li}'). Анизотропия электропроводности в кристаллах $LiNbO_3$ практически отсутствует [17, 25].

В [12, 13, 26, 27] на температурной зависимости ионной электропроводности кристаллов $LiNbO_3$ наблюдали скачок проводимости при $T_0 \approx 760$ К. В области температур ниже сегнетоэлектрического перехода ($T < T_C$) ниобат лития не имеет других фазовых переходов [4, 28], поэтому скачок проводимости в [12, 13, 26] связали с ориентационным (торсионным) движением октаэдров $[NbO_6]$. При этом ионы кислорода смещаются, увеличивая “окно проводимости” для миграции катионов Li^+ . Наличие вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$ и увеличение с ростом температуры тепловых колебаний ионов кислорода, находящихся на гранях полиэдров $[LiO_6]$, способствуют миграции катионов Li^+ .

Путем восстановительного (в том числе вакуумного) отжига кристаллы $LiNbO_3$ можно перевести в полупроводниковое состояние [5, 19, 29–32]. В кристаллах, подвергнутых восстановительному отжигу, энергия активации электронного переноса равна 0.3 эВ (при 80–450 К) [19], что в

несколько раз меньше энергии активации ионного переноса (0.7–1.2 эВ по данным [13, 14, 16–18]).

В работе представлены результаты измерений зависимости статической электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ в условиях температурного воздействия в вакууме и обсуждаются структурные механизмы электропереноса для конгруэнтно плавящегося кристалла $LiNbO_3$ в цикле нагрев–охлаждение.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кондуктометрических экспериментах использовали монокристаллы конгруэнтные кристаллы $LiNbO_3$ [33], на которых ранее [5, 34] проводились измерения пирозлектрических свойств. Оптические монокристаллы конгруэнтного состава выращены из расплава методом Чохральского. Конгруэнтный состав ниобата лития является дефицитным по литию с отношением концентраций $[Li]/[Nb] = 0.94$ (дефицит по Li равен ~6 мол. %). Параметры элементарной ячейки равны $a = 5.150$, $c = 13.861$ Å и $c/a = 2.69$ для гексагональной установки и хорошо совпадают с данными [2, 9].

Монокристаллический образец ориентирован вдоль кристаллографической оси c пр. гр. $R3c$. Он выполнен в виде цилиндра высотой 4.7 мм и диаметром 12 мм. На торцы образца нанесены металлические электроды в виде круга диаметром 5 мм. В качестве материала электродов использована серебряная паста (Leitsilber). Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений даны в [35]. Относительная погрешность измерений σ_{dc} равна 5%.

Статическую электропроводность σ_{dc} определяли из спектров импеданса в диапазоне частот $(5-5) \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1-10^7$ Ом (прибор Tesla BM-507). Температурные измерения импеданса выполнены в цикле нагрев–охлаждение от комнатной температуры до 818 К. Из-за низкой электропроводности кристаллов $LiNbO_3$ значения σ_{dc} из спектров импеданса удалось определить только в температурных интервалах 665–818 К (нагрев) и 818–513 К (охлаждение).

Температурные зависимости электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ кристалла $LiNbO_3$ в цикле нагрев–охлаждение показаны на рис. 1. Кондуктометрические данные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

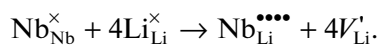
$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель электропроводности и E_σ – энергия активации электропереноса. При нагреве на кривой $\sigma_{dc}(T)$ никаких аномалий не обнаружено (участок I), параметры уравнения Френкеля–Аррениуса приведены в

табл. 1. Значения σ_{dc} при 665 и 812 К равны 6.3×10^{-7} и 2.7×10^{-5} См/см соответственно. Изменение величины электропроводности на участке I составляет ~ 40 раз. Полученное значение энергии $E_{\sigma} = 1.22$ эВ хорошо совпадает с данными [14, 16, 17] для ионной электропроводности (1.16–1.25 эВ). Ионный перенос в кристаллах LiNbO_3 происходит по вакансионному механизму [12, 15], в котором подвижными ионными дефектами являются вакансии V'_{Li} . По данным ^7Li -ядерного магнитного резонанса [16] диффузионное движение ионов Li^+ в кристаллах LiNbO_3 начинается при ~ 700 К. При 800 К ионная проводимость кристалла LiNbO_3 соответствует уровню проводимости одномерно ($1D$) ионного проводника $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [36].

В структуре ниобата лития вдоль кристаллографической оси c располагаются цепочки октаэдров $...[\text{LiO}_6]-[\text{NbO}_6]-[V'_{\text{Li}}\text{O}_6]...[\text{LiO}_6]-[\text{NbO}_6]-[V'_{\text{Li}}\text{O}_6]...$, где V'_{Li} – вакантная позиция лития. Октаэдрические пустоты в кислородном каркасе на $1/3$ заняты катионами Li^+ , на $1/3$ – катионами Nb^{5+} и на $1/3$ пустые. Колонки кислородных октаэдров вытянуты вдоль полярной оси c и имеют общие грани. Химические связи $\text{Nb}-\text{O}$ являются преимущественно ковалентными, а связи $\text{Li}-\text{O}$ – ионными (кулоновское взаимодействие). Ионный транспорт катионов Li^+ осуществляется через грани полиэдров $[\text{LiO}_6]$. Катионы Li^+ внутри колонок октаэдров могут переходить из одного кислородного октаэдра в другой.

Для конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.94$) структурными исследованиями [37–41] доказано нахождение “нестехиометрических” катионов Nb^{5+} в позициях Li^+ . Ионные радиусы катионов Li^+ (0.76 Å для КЧ 6 [42]) и Nb^{5+} (0.64 Å) не сильно различаются. Собственные дефекты образуются путем замещения катионов Li^+ на катионы Nb^{5+} в октаэдрических позициях:



Существование дефектов $\text{Nb}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{\text{Li}}$ и V'_{Li} лежит в основе всех моделей дефектной структуры ниобата (танталата) лития [2, 3, 10, 27, 37–41].

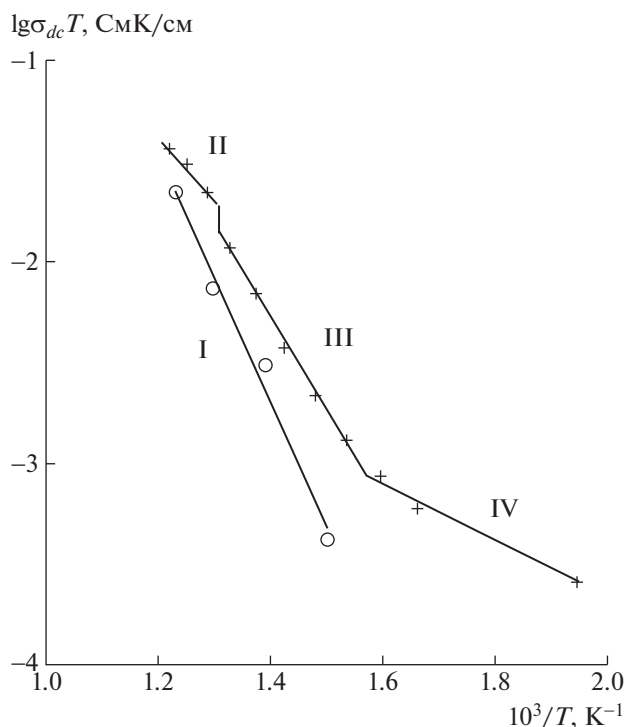


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности кристалла LiNbO_3 вдоль кристаллографической оси c в цикле нагрев–охлаждение: участок I – нагрев, участки II–IV – охлаждение.

Отметим, что возникновение вакансий V'_{Li} является предпочтительным способом создания разупорядоченной подсистемы мобильных катионов проводимости в литийпроводящих кристаллических электролитах [43]. Появление вакансий V'_{Li} приводит к увеличению подвижности катионов Li^+ без изменения пространственного расположения каналов проводимости. Взяв типичную для литийпроводящих твердых электролитов энергию миграции вакансий V'_{Li} , равной $E_m \approx 0.3$ эВ, можно оценить энергию ассоциации дефектов $\text{Nb}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{\text{Li}} + 4V'_{\text{Li}}$:

$$E_a = 2(E_{\sigma} - E_m) \approx 1.8 \text{ эВ.}$$

Таблица 1. Параметры участков температурной зависимости электропроводности кристалла LiNbO_3 в цикле нагрев–охлаждение

Режим	Участок кривой $\sigma_{dc}(T)$	Интервал температур, К	Множитель σ_0 , СмК/см	Энергия E_{σ} , эВ
Нагрев	I	665–812	8.2×10^5	1.22
Охлаждение	II	776–818	4.5×10^2	0.66
	III	651–752	1.55×10^4	0.915
	IV	513.5–626	1.6×10^{-1}	0.285

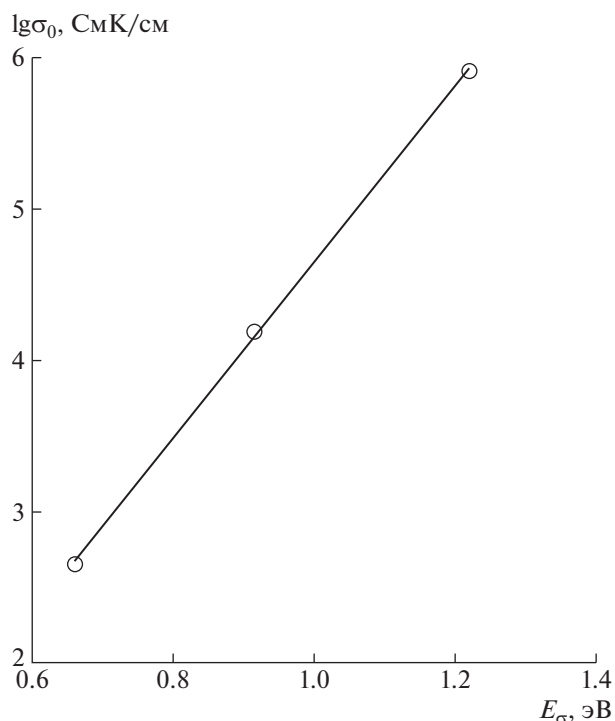


Рис. 2. Корреляция между электрофизическими параметрами $\lg \sigma_0$ и E_{σ} для участков I–III ионной проводимости кристалла LiNbO_3 .

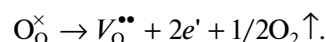
При охлаждении поведение электропроводности кристалла LiNbO_3 кардинально изменяется. Кривая $\sigma_{dc}(T)$ разбивается на три области (участки II–IV на рис. 1), для которых параметры уравнения Френкеля–Аррениуса приведены в табл. 1. По величине E_{σ} можно предположить, что в областях II и III доминирует ионная составляющая проводимости. Этот вывод подтверждается линейной корреляцией (правило Майера–Нейдела [44]) между параметрами проводимости $\lg \sigma_0$ и E_{σ} для участков I–III: представленной на рис. 2 (коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$):

$$\lg \sigma_0 = 5.81E_{\sigma} - 1.16.$$

В [23] показано, что правило Майера–Нейдела выполняется для большой группы кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, к которым относится и ниобат лития.

На кривой $\sigma_{dc}(T)$ наблюдается скачок проводимости при $T_0 = 764 \pm 12$ К, разделяющий участки II и III. Эта аномалия проводимости хорошо совпадает со скачком проводимости при 760 К, обнаруженным в [13, 26]. Скачок проводимости при $T_0 \approx 760$ К соответствует порогу Таммана T_{diff} (T_{diff} – температура активации объемной диффузии) [45], ниже которого замораживаются диффузионные процессы в кристалле: $T_{diff} \approx 0.52T_{fus} = 794$ К.

После кондуктометрических измерений в вакууме образец потемнел, что прямо указывает на образование в ходе проведения эксперимента стабильных центров окраски, содержащих вакансии кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ и электроны [5, 31]. При измерениях кристалла LiNbO_3 в вакууме протекает реакция:



Часть электронов локализуется на вакансиях кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, что приводит к образованию разных типов центров окраски, поглощающих свет в видимой области спектра и к потере прозрачности кристаллом. Центры окраски вносят в кристаллическую структуру LiNbO_3 возмущения, приводящие к понижению энергетического рельефа для движения подвижных дефектов (вакансий V_{Li}') и, как следствие, к снижению энthalпии активации ионного транспорта.

При доминировании ионного переноса в кристалле LiNbO_3 значение σ_{dc} при 665 К в режиме охлаждения равно 2.7×10^{-6} См/см, что превышает соответствующее значение σ_{dc} при нагреве в ~ 4 раза. Улучшению ионного транспорта катионов Li^+ может способствовать “искажение” полиэдров $[\text{LiO}_6]$ за счет образования вакансий $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$.

Энергия активации электропроводности (0.28 эВ) на участке IV значительно ниже, чем на участках I–III с ионной проводимостью. В этой низкотемпературной области доминирует электронная проводимость [19, 46]. Ширина запрещенной зоны в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 равна $E_g = 3.7$ эВ [23, 47], поэтому механизм электронной проводимости несобственный. Электронная проводимость чувствительна к появлению в кристалле LiNbO_3 центров окраски. Таким образом, тепловое воздействие в вакууме приводит к появлению смешанной ионно-электронной проводимости в кристалле LiNbO_3 . При охлаждении электропроводность образца определяется как катионами Li^+ , так и электронами. Экстраполированные значения σ_{dc} при 500 К составляют 8.3×10^{-10} См/см (нагрев) и 4.3×10^{-7} См/см (охлаждение). Проводимость при охлаждении по отношению к нагреву возрастает в ~ 515 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена невоспроизводимость электрофизических данных для кристалла LiNbO_3 в кондуктометрических измерениях, проведенных в вакууме в цикле нагрев–охлаждение. Проанализированы параметры электропереноса в разных температурных областях (участки I–IV на кривых $\sigma_{dc}(T)$). Тепловое воздействие в вакууме на кристалл LiNbO_3 приводит к изменению характера

электропроводности с ионного типа при нагреве на смешанный ионно-электронный тип при охлаждении. Это связано с тем фактом, что при температурном воздействии в вакууме в объеме кристалла LiNbO_3 появляются электроны и вакансии $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, часть электронов локализуется на вакансиях $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, образуя центры окраски, приводящие к потере прозрачности кристалла.

Ионная проводимость (участки I–III) обусловлена миграцией по кристаллической решетке вакансий V_{Li}^{\bullet} , которые образуются при выращивании из расплава конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 . Центры окраски вносят возмущения в энергетическую структуру этих кристаллов. Это приводит к понижению энергетического рельефа для движения ионов Li^+ по вакантным кристаллографическим позициям и, как следствие, к снижению энтропии активации ионного транспорта на участках II и III. Низкотемпературная проводимость кристалла LiNbO_3 на участке IV, по-видимому, обусловлена движением электронов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson R.A., Szaller Z. // Crystals. 2020. V. 10. P. 780.
2. Volk T.R., Wohlecke M. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 247 p.
3. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Ю.Н., Калиников В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
4. Кузьминов Ю.С. Электрооптические и нелинейно-оптические кристаллы ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
5. Шалдин Ю.В., Габриэлян В.Т., Матьясик С. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 896.
6. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Габриэлян В.Т. и др. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 66.
7. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 983.
8. Abrachams S.C., Reddy J.M., Bernstein S.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 997.
9. Lerner P., Legras C., Dumas J.P. // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3–4. P. 231.
10. Schirmer O.F., Thiemann O., Wohlecke M. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. № 1. P. 185.
11. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland, 1964. 1039 p.
12. Palatinikov M.N., Yatsenko A.V., Sandler V.A. et al. // Solid State Ionics. 2020. V. 345. P. 115178. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115178>
13. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 7. С. 1277.
14. El Bachiri A., Bennami F., Bousselamti M. // J. Asian Ceram. Soc. 2016. V. 4. P. 46.
15. Притуленко А.С., Яценко А.В., Евдокимов С.В. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 293.
16. Heitjans P., Masoud M., Feldhoff A. // Faraday Discuss. 2007. V. 134. P. 67.
17. Niitsu H.T., Nagata N., Rodrigues A.C.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 6. P. 3116.
18. Bredikhin S., Scharner S., Klingler M. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 737.
19. Ахмаддулин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мизгачев С.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1307.
20. Габриэлян В.Т., Касперович В.С., Клишко С.А., Чарная Е.В. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 6. С. 1884.
21. Блистанов А.А., Гераськин В.В., Степанова А.В. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1128.
22. Frauke H. // Phys. Status. Solidi. A. 1984. V. 83. P. 73.
23. Гуревич В.М. Электропроводность сегнетоэлектриков. М.: Изд-во комитета стандартов, 1969. 383 с.
24. Kawakami Y., Ikuta H., Wakihara M. // J. Solid State Electrochem. 1998. V. 2. P. 206.
25. Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 5. С. 932.
26. Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Макарова О.В. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2017. № 37. С. 75.
27. Яценко А.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 41.
28. Lines M.E., Glass A.M. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977. 680 p.
29. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. // Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. № 12. P. 2639.
30. Bergmann G. // Solid State Commun. 1968. V. 6. P. 77.
31. Яценко А.В., Евдокимов С.В., Притуленко Д.Ю. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 11. С. 2098.
32. Bredikhin S., Scharner S., Klingler M. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 5687.
33. Баласанян Р.Н., Габриэлян В.Т., Коканян А.Т. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1545.
34. Шалдин Ю.В., Матюжасик С., Рабаданов М.Х. и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 3. С. 328.
35. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
36. Sorokin N.I., Pisarevskii Yu.V., Lomonov V.A. // Crystallog. Rep. 2021. V. 66. № 6. P. 1051. <https://doi.org/10.1134/S1063774521060377>
37. Abrachams S.C., Marsh P. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 61.
38. Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al. // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. P. 340.
39. Zotov N., Boysen H., Frey F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 145.
40. Blumel J., Born E., Metzger T. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 589.
41. Leroux Ch., Nihoul G., Malovichenko G. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59. P. 311.
42. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
43. Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во СПб-ГУ. 2000. Т. 1. 616 с.
44. Meyer W., Neldel N. // Z. Techn. Phys. 1937. B. 18. S. 588.
45. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
46. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Ya. // Ferroelectrics. 2016. V. 496. P. 102.
47. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 611.