04,10

Перестройка дефектной структуры тетрабората лития (Li₂B₄O₇) во внешнем электрическом поле

© А.Г. Куликов^{1,2}, Ю.В. Писаревский^{1,2}, А.Е. Благов^{1,2}, Н.В. Марченков^{1,2}, В.А. Ломонов¹, А.А. Петренко^{1,2}, М.В. Ковальчук^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

E-mail: ontonic@gmail.com

(Поступила в Редакцию 7 сентября 2018 г. В окончательной редакции 7 ноября 2018 г. Принята к публикации 7 ноября 2018 г.)

> С помощью рентгеновской дифрактометрии изучен процесс перестройки дефектной структуры монокристалла тетрабората лития под воздействием внешнего электрического поля высокой напряженности, приложенного вдоль полярного направления [001]. Измерена кинетика проводимости, которая согласуется с изменениями КДО.

> При приложении электрического поля напряженностью 300–500 V/mm, происходит резкое уширение кривой дифракционного отражения и рост интегральной интенсивности в несколько раз, но ее положение и форма практически не меняются. При еще более сильных полях, напряженностью от 500 до 1500 V/mm, процесс уширения кривой замедляется, однако наблюдается появление асимметрии формы и резкое смещение пика в область меньших углов, что связано с увеличением параметра решетки вдоль оси *с*. При этом изменения приобретают квазиобратимый характер, так как искаженная структура частично восстанавливается с очень медленной скоростью (в течение нескольких месяцев).

Два типа зависимостей изменения параметров кривой дифракционного отражения от внешнего поля интерпретируются, как проявление двух механизмов ионной проводимости: за счет мобильных ионов лития (Li⁺) при малых полях и вакансий кислорода (VO²⁺) при более высоких полях. Процесс миграции носителей зарядов приводит к увеличению концентрации дефектов и структурным изменениям в приповерхностной области кристалла. Полученные результаты имеют практическое значение с точки зрения управляемого изменения дефектной структуры в кристаллах с ионной проводимостью.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части "выращивания, подготовки кристаллов и моделирования кривых дифракционного отражения" и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-14057 офи_м) в части "проведения исследований в условиях воздействия электрического поля".

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47411.250

1. Введение

Тетраборат лития (Li₂B₄O₇) был синтезирован, как перспективный материал для использования в инфракрасных передатчиках [1,2]. Впоследствии он нашел применение в газоанализаторах [3], термолюминисцентных дозиметрах [4] ввиду своих пироэлектрических свойств [5], а благодаря своей широкой полосе пропускания — и в нелинейной оптике [6,7]. Кроме того, несегнетоэлектрический тетраборат лития является интересным для пьезотехники и акустоэлектроники [8,9], так как обладает очень сильными пьезоэлектрическими свойствами, сравнимыми по величине с пьезокерамикой.

Данный кристалл принадлежит к тетрагональной группе симметрии 4 mm с параметрами решетки a = b = 9.479 Å, c = 10.286 Å. Полярная ось совпадает с кри-

сталлографической *с*-осью. Диэлектрическая проницаемость в данном направлении $\varepsilon_c \approx 10$ [8]. Основным структурным элементом тетрабората лития являются бор-кислородные комплексы (B₄O₉), состоящие из двух плоских тригональных (BO₃) и двух тетраэдрических групп (BO₄), атомы лития локализованы в междоузлиях [10]. Ионы лития связаны с анионами субсистемы электростатично, что приводит к появлению суперионной проводимости [11].

Проводимость $Li_2B_4O_7$ исследовалась в ряде работ [12–15], где отмечалось, что при комнатной температуре вдоль полярной оси наблюдается сравнительно высокая одномерная ионная проводимость. Носителями заряда при этом являются ионы лития, энергия активации которых составляет около 0.35–0.42 eV. В перпендикулярных направлениях проводимость на несколько порядков ниже и связывается с миграцией кислородных вакансий, измеренная энергия активации которых составляет 1.65 eV [16].

Недавно в диэлектрических монокристаллах парателлурита [17,18] и титаната стронция [19] были обнаружены эффекты перестройки дефектной структуры за счет встречной миграции ионов кислорода и кислородных вакансий во внешнем электрическом поле и их скопления в приповерхностной области. Эти эффекты были зарегистрированы по уширению и смещению кривых дифракционного отражения.

В настоящей работе были проведены аналогичные измерения кривых дифракционного отражения (КДО) в монокристаллах тетрабората лития под воздействием внешнего электрического поля, направленного вдоль полярной оси [001], дополненные измерениями кинетики проводимости для установления природы процессов, наблюдаемых с помощью рентгеновской дифракции. Рентгенодифракционные измерения проводились в широком диапазоне напряженностей поля вплоть до значения, близкого к пробойному.

Изучаемые образцы тетрабората лития

Кристаллы тетрабората лития, использованные в данной работе, были выращены методом Чохральского в атмосфере кислорода. Из них были изготовлены образцы — плоскопараллельные пластины с ориентацией, перпендикулярной полярной оси *с*. Размеры образца составляли $10 \times 8 \times 0.55 \text{ mm}^3$. Перед нанесением на лицевые грани пластин электропроводящих контактов из Ag толщиной 70 nm с адгезионным подслоем Cr толщиной 30 nm с них предварительно был удален нарушенный слой путем химического травления в 50%-м водном растворе HNO₃. Для предотвращения образования электрической дуги через воздух площадь нанесенных термическим напылением контактов была ограничена маской с отступом 0.5 mm от каждой торцевой грани кристаллической пластины.

3. Методика измерений

Измерения КДО проводились путем ω -сканирования в двухкристальной схеме дифракции на установке трехкристального рентгеновского спектрометра (TPC), принципиальная схема которого неоднократно описана в работах [20–22] по изучению различных внешних воздействий на кристаллы. Источником излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом (λ [MoK_{a1}] = 0.70932 Å). Расходимость первичного пучка определяется полушириной собственной КДО высокосовершенного кристалла монохроматора Si 220, составляющей 2.1829 агсsес, а также относительной спектральной расходимостью $\Delta\lambda/\lambda$, величина которой составляет З · 10⁻⁴. Локализация области засветки осуществлялась за счет коллимирующих щелей размером 0.2 × 5 mm².



Рис. 1. Экспериментальная схема исследования изменения дефектной структуры под воздействием постоянного электрического поля. Рентгеновский пучок падает на поверхность кристалла под напыленным контактом с положительным потенциалом. Регистрируется КДО рефлекса 004, с глубиной экстинкции *L*_{ext} = 6.0 µm.

Образец фиксировался двухточечным креплением в кристаллодержателе, установленном на прецизионном многокружном гониометре. К нему были подведены тонкие ($50\,\mu$ m) эластичные провода для проведения экспериментов с электрическим полем. Воздействие постоянным внешним электрическим полем осуществлялось посредством высоковольтного источника напряжения до 5 kV. В качестве системы детектирования использовался NaI сцинтилляционный детектор фирмы Radicon. Измерения проводились с открытым детектором. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Двухкристальный метод позволяет с высокой точностью определять и анализировать параметры кривой дифракционного отражения (КДО) выбранного рефлекса, такие как ее полуширина, положение, интегральная интенсивность. По вариации данных параметров можно судить об изменениях реальной структуры кристалла. Проводились измерения КДО рефлекса 004 образца с углом Брэгга 7.9 deg ($L_{ext} = 6.0 \, \mu$ m, отражающая способность 16.2%, полуширина теоретической собственной кривой отражения 0.8 arcsec) в геометрии дифракции "на отражение". Экспериментальные данные затем обрабатывались с целью определения полуширины (FWHM) и центра масс дифракционного пика.

Было проведено 3 серии рентгенодифракционных измерений. Каждая серия измерений осуществлялась спустя время порядка 24 h, отведенное на релаксацию заряда, в течение которого кристалл не подвергался внешнему воздействию. Все измерения проводились при нормальных условиях и термостатировании экспериментального объема с точностью поддержания температуры 0.5°C.

Серии измерений N1 и 2 заключались в измерении КДО при пошаговом увеличении электрического поля в объеме кристалла. На образец подавалось напряжение до 750-800 V, так как было экспериментально установлено, что при подаче напряжения 1 kV на аналогичный образец спустя несколько десятков секунд возникал электрический пробой в объеме кристалла.

Серия N3 осуществлялась после первых двух. На кристалл подавалась разность потенциалов 750 V (соответствует напряженности поля E = 1.36 kV/mm), близкая к пробойному значению, и измерялась динамика изменения параметров КДО с заданной периодичностью, соответствующей времени одного измерения. Полярность электрического напряжения была выбрана таким образом, чтобы сторона кристалла, взаимодействующая с рентгеновским излучением, соответствовала аноду (положительный внешний заряд на электроде).

Предварительно для кристалла электрофизическим методом определялись временные зависимости проводимости в условиях внешнего поля. Измерения проводились с помощью пикоамперметра Keithley 6487 с одновременной подачей на кристалл постоянного электрического напряжения в диапазоне от 0 до 200 V (E = 360 V/mm).

4. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены временные зависимости проводимости образца при нескольких значениях напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к кристаллу. Видно, что при малых напряжениях до 25 V (E = 45 V/mm) характеристика проводимости спадает экспоненциально, что характерно для плоского конденсатора и соответствует накоплению заряда на электродах образца. Однако, постепенное увеличение напряжения приводит к атипичному росту проводимости от времени. После некоторого порогового напряжения 100 V (E = 180 V/mm) наблюдается возрастание проводимости до значений, превышающих начальное. Установление равновесного состояния происходит за время более 300 s.

После этого проводились 3 серии рентгенодифракционных измерений в соответствии с вышеописанной методикой. Между каждым ω -сканированием серии образец выдерживался некоторое время при неизменных условиях. Интервал временной задержки при заданном напряжении выбирался в соответствии с электрофизическими исследованиями исходя из кинетики проводимости. Данная задержка составляла 6 min и необходима для установления равновесного значения электропроводности в кристалле, а также включала в себя время, затрачиваемое на одно измерение КДО. В общей сложности для каждой серии кристалл находился под воздействием электрического поля около часа.

КДО рефлекса 004 исследуемого кристалла до начала экспериментов с внешним полем имела форму близкую к симметричной с полушириной 9.0 arcsec. Небольшая



Рис. 2. Кинетика проводимости тетрабората лития в зависимости от напряженности внешнего электрического поля, прикладываемого к кристаллу.

асимметрия исходного пика связана с наличием дефектов кристаллической структуры. Однако, полуширина экспериментальной кривой близка к результату моделирования в соответствии с динамической теорией дифракции с учетом дисперсии и инструментальной функции источника [23,24] (для сравнения, расчетная полуширина КДО для соответствующей экспериментальной схемы составляет 7.6 arcsec), что говорит о высокой степени структурного совершенства исследуемого монокристалла тетрабората лития.

Напыление за счет своей малой толщины приводит к незначительному увеличению рассеяния от образца, вклад в итоговое распределение интенсивности которого может быть заметен в виде увеличения фона на величину порядка нескольких десятков импульсов в секунду при данных условиях эксперимента.

В процессе серии N1 при увеличении подаваемого на кристалл электрического поля от 0 до 1.36 kV/mm наблюдается последовательное изменение параметров КДО (рис. 3). При электрическом поле малой напряженности изменение параметров дифракционного пика до установившихся значений происходит за время, соответствующее временам насыщения в электрофизических измерениях. Из рис. 3, *а* и *b* видно, что до напряженности электрического поля E = 180 V/mm, КДО заметно уширяется (до 17 arcsec), при практически неизменном угловом положении и форме. При этом интегральная интенсивность кривой изменяется также за счет роста интенсивности в пике. Начиная с напряженности E = 550 V/mm скорость углового смещения существен-



Рис. 3. Серия измерений N 1. *a*) Эволюция КДО по мере увеличения напряженности поля, прикладываемого к кристаллу L₂B₄O₇. *b*) Зависимость полуширины и относительного положения центра масс пика КДО рефлекса 004 от напряженности поля.



Рис. 4. Серия измерений N 2. *a*) Эволюция КДО по мере увеличения напряженности поля, прикладываемого к кристаллу L₂B₄O₇. *b*) Зависимость полуширины и относительного положения центра масс пика КДО рефлекса 004 от напряженности поля.

но возрастает, а рост полуширины и интегральной интенсивности кривой замедляется. Максимальная интенсивность КДО начинает спадать.

По рис. 3, *b*, на котором приведены зависимости от напряженности приложенного поля полуширины и углового смещения КДО, можно оценить значения ее параметров. Так, в конце серии измерений полуширина дифракционного пика оказалась равной 33 агсsес (в 3.5 раза больше по сравнению с первоначальным значением), положение центра масс изменилось в общей сложности на 27 агсsес, а интегральная интенсивность возросла в 4 раза.

Измерение КДО в отсутствие внешнего поля перед началом второй серии измерений (спустя 24 h после

первой серии) показало, что параметры кривой сохранились практически на тех же значениях, что и сразу после выключения поля в предыдущей серии (к примеру, полуширина КДО составила 33 агсsec). Таким образом, установлено, что при долгосрочной подаче на кристалл электрических полей, близких по величине напряженности к пробойным (E = 1.8 kV/mm), возникает необратимое изменение дефектной структуры в измеряемом приповерхностном объеме образца. Динамика деградации КДО при повторной серии увеличения напряжения представлена на рис. 4, *а.* Зависимость углового положения максимума от напряженности (рис. 4, *b*) имеет схожий вид, что и в первой серии измерений со смещенным в сторону больших полей перегибом, тогда как на



Рис. 5. *а*) Серия измерений N 3. Динамика изменения формы КДО рефлекса 004 кристалла тетрабората лития при подаче на кристалл L₂B₄O₇ поля постоянной напряженности (*E* = 1.36 kV/mm). Сплошными точками обозначена КДО кристалла в отсутствии электрического поля (до и после воздействия), открытыми точками — с приложенным полем. *b*) Сравнение результатов моделирования КДО рефлекса 004 с кривыми до воздействия электрическим полем, спустя один час релаксации кристалла после окончания серии измерений N 3, спустя 12 месяцев релаксации кристалла.

графике зависимости полуширины от напряженности отсутствует перегиб в районе 180 V/mm, наблюдаемый в первой серии измерений, а сама зависимость становится ближе к линейной. В целом, характер зависимостей на рис. 4, b качественно сходится с представленным на рис. 3, b. Интегральная интенсивность за время данной серии увеличилась в 1.5 раза, и с каждым дальнейшим измерением ее рост замедляется.

Спустя 24 h после окончания второй серии измерений, за которые, как ожидалось, могла произойти релаксация дефектной структуры кристалла к исходному состоянию по аналогии с работами [17–19], оказалось, что КДО (следовательно, и дефектная структура) не изменилась. Ее форма и полуширина (55 arcsec) сохранили свои значения на уровне окончания второй серии измерений.

После этого была проведена третья серия измерений, состоявшая в последовательной записи КДО при постоянной напряженности внешнего прикладываемого к образцу поля E = 1.36 kV/mm (рис. 5, *a*). Сканирования осуществлялись с периодичностью в 3 min. При включении поля происходит дальнейшая деградация дифракционного пика с линейным увеличением полуширины и смещением в сторону меньших углов. В общей сложности кристалл находился под воздействием внешнего поля около 30 min. После выключения поля кривая осталась в том же состоянии практически без релаксации с полушириной 75 arcsec.

Важно отметить, что спустя длительное время релаксации (порядка 1 года) КДО кристалла частично восстановилась (полуширина уменьшилась до 35 arcsec), но так и не вернулась к исходному виду. На рис. 5, b представлено сравнение КДО до воздействия электрическим полем, спустя час после завершения последней (третьей) серии экспериментов, а также спустя 12 месяцев. Также на графике приведены результаты компьютерного моделирования КДО для данного рефлекса, соответствующей идеальному кристаллу тетрабората лития. Стоит отметить, что на графике максимумы пиков совмещены друг с другом, а интенсивности приведены к единому масштабу для удобства.

5. Обсуждение результатов

В целом полученные результаты можно интерпретировать миграцией заряженных дефектов из объема кристалла к его поверхности и их скопление вблизи электродов под воздействием внешнего поля. Такими дефектами могут быть крупные носители заряда, а именно заряженные ионы Li⁺ и кислородные вакансии VO²⁺. В связи с условием электронейтральности, ионы лития и вакансии перемещаются в паре с электронами [19], образуя ток в цепи.

При сравнительно малых полях основными носителями являются только ионы лития, легко проходящие сквозь кристаллическую матрицу. Наблюдаемый рост проводимости со временем при более высоких полях связан с ионной проводимостью двух типов: однонаправленной миграцией ионов лития и кислородных вакансий. Так как к стороне кристалла, от которой измерялась дифракция, приложен положительный потенциал (анод), в ее приповерхностной окрестности должен наблюдаться отток положительно заряженных носителей. Благодаря возросшему в приповерхностной области кристалла электрическому полю за счет оставшихся боркислородных комплексов уменьшается энергия активации ионов кислорода, тем самым давая возможность для миграции их вакансий в сторону катода.

Время миграции кислородных вакансий может составлять несколько десятков минут и даже часы [17–19], что значительно превышает максвелловское время релаксации для ионов лития, которое составляет миллисекунды, и может быть рассчитано исходя из результатов кинетики проводимости для ее стабилизировавшегося значения

$$\tau = \frac{\varepsilon_c \varepsilon_0}{\sigma},\tag{1}$$

где $\varepsilon_c = 10$ — диэлектрическая проницаемость вдоль оси *c*, σ — удельная проводимость вдоль данного направления, зависящая от напряжения смещения (рис. 2).

Для малых полей E < 45 V/mm ($\sigma \approx 10^{-8}$ S/m) данное расчетное время составляет порядка 10 ms. Рост установившегося значения проводимости от времени при более сильных полях (рис. 2) определяется существенно большим временем и хорошо описывается экспоненциальной зависимостью с характерным временем насыщения порядка 112 s. Более медленные процессы связываются с перераспределением в кристалле ионов кислорода за счет кислородных вакансий, скорость движения которых тем выше, чем больше внешнее электрическое поле.

Уширение КДО без смещения максимума при сравнительно небольших внешних полях вполне укладываются в общепринятую модель проводимости по литию, когда небольшие мобильные ионы, перераспределяясь в объеме, увеличивают концентрацию дефектов в приповерхностном слое, практически не меняя параметра решетки.

При больших полях наблюдается заметное изменение параметров КДО, связанных с деформацией кристаллической решетки и изменением ее параметров у анода образца, что, на наш взгляд, может объясняться вкладом крупных носителей — кислородных вакансий и их оттоком от поверхности. При снятии электрического поля энергетически более выгодно невозвращение кислородных вакансий на исходные позиции, а перераспределение зарядов за счет обратной миграции ионов лития, что объясняет механизм деградации кристаллической структуры с эффектом памяти.

В ряде работ, выполненных на кристаллах тетрабората лития при температурных воздействиях, наблюдались различные эффекты, связанные с появлением сателлитных рентгеновских рефлексов [25], эффектом памяти модуля упругости [26], гистерезисом скорости звука [27], что объяснялось проявлением свойств несоразмерной фазы. В других работах существование несоразмерной фазы оспаривается [28,29]. На наш взгляд данные эффекты могут быть связаны с изменениями дефектной структуры за счет энергии kT. Это подтверждается возникновением френкелевских пар с О⁻ дырочными центрами в условиях слабого радиационного воздействия при комнатной температуре [30]. Вышеперечисленные эффекты хорошо согласуются с изменениями

дефектной структуры при воздействии на тетраборат лития внешним электрическим полем.

6. Выводы

Обнаружена перестройка дефектной структуры монокристалла тетрабората лития при воздействии на образец постоянным электрическим полем высокой напряженности, приложенным вдоль полярной оси. В зависимости от величины напряженности прикладываемого поля наблюдаются два типа процессов, зафиксированных при помощи рентгеновской дифракции и электрофизических измерений.

Приложение поля в диапазоне до 180 V/mm оказывает обратимое воздействие, проявляющееся в уширении кривой дифракционного отражения, которое связано с быстрым процессом миграции ионов лития под воздействием внешнего поля и релаксацией заряда после снятия поля.

Приложение больших полей с напряженностью до $E = 1.36 \, \text{kV/mm}$, скорее всего, вызывает перемещение кислородных вакансий с существенно большей (в 5 раз) энергией активации. При этом электрическое поле вызывает не только уширение кривой дифракционного отражения рентгеновского излучения, характеризующее изменение дефектной структуры кристалла, но и сдвиг максимума этой кривой, что свидетельствует об изменении параметра кристаллической решетки, что на наш взгляд происходит за счет скопления существенно более крупных чем литий вакансий кислорода. Данный процесс структурной реорганизации является квазинеобратимым. Постепенное восстановление дефектной структуры, выраженное в виде частичного возврата параметров и формы КДО к исходным значениям, было зарегистрировано спустя 12 месяцев после первоначальных измерений.

Дальнейший интерес с точки зрения продолжения данной работы представляет исследование с миллисекундным временным разрешением начальной стадии зарядопереноса, индуцированного внешним электрическим полем, за счет миграции ионов лития и имеющего обратимый характер. Кроме того, измерение кососимметричных дифракционных отражений позволит установить направление деформации в приповерхностном слое, а аналогичные эксперименты для других кристаллографических направлений — анизотропию эффекта.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры молекулярной электроники физического факультета МГУ к.ф.-м.н. А.С. Ильину и д.ф.-м.н. П.А. Форшу за помощь в проведении электрофизических измерений.

Список литературы

- J.D. Garrett, M. Natarajan-Iyer, J.E. Greedan. J. Cryst. Growth 41, 225 (1977).
- [2] D. Robertson, I. Young. J. Mater. Sci. 17, 1729 (1982).

- [3] R. Mohandoss, S. Dhanuskodi, B. Renganathan, D. Sastikumar. Current Appl. Phys. 13, 957 (2013).
- [4] I. Ketsman, D. Wooten, J. Xiao, Ya.B. Losovyj, Ya.V. Burak, V.T. Adamiv, A. Sokolov, J. Petrosky, J. McClory, P.A. Dowben. Phys. Lett. A 374, 891 (2010).
- [5] J.H. Schulman, R.D. Kirk, E.J. West. In: Proceedings of International Conference on Luminescence Dosimetry. Stanford University, Stanford, California (1965). 113–118 (1967).
- [6] S. Furusawa, O. Chikagawa, S. Tange, T. Ishidate, H. Orihara, Y. Ishibashi, K. Miwa. J. Phys. Soc. Jpn. 60, 2691 (1991).
- [7] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi. Appl. Phys. Lett. **70**, 3492 (1997).
- [8] A.S. Bhalla, L.E. Cross, R.W. Whatmore. Jpn. J. Appl. Phys. 24, 727 (1985).
- [9] R.W. Whatmore, N.M. Shorrocks, C. O'Hara, F.W. Ainger, I.W. Young. Electron. Lett. 17, 11 (1981).
- [10] С.В. Радаев, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. Кристаллография 34, 6, 1400 (1989).
- [11] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 26, 1991 (1990).
- [12] И.М. Ризак, В.М. Ризак, Н.Д. Байса, В.С. Биланич, М.В. Богуславский, С.Ю. Стефанович, В.М. Головей. Кристаллография 48, 4, 727 (2003).
- [13] C.S. Kim, D.J. Kim, Y.H. Hwang, H.K. Kim, J.N. Kim. J. Appl. Phys. 92, 4644 (2002).
- [14] C.S. Kim, Y.H. Hwang, H.K. Kim, J.N. Kim. Phys. Chem. Glass. 44, 166 (2003).
- [15] M.M. Islam, T. Bredow, C. Minot. J. Phys. Chem. B 110, 17518 (2006).
- [16] S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, K. Miwa. J. Phys. Soc. Jpn. 59, 7, 2532 (1990).
- [17] М.В. Ковальчук, А.Е. Благов, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский. Кристаллография 59, 6, 862 (2014).
- [18] А.Г. Куликов, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, В.А. Ломонов, А.В. Виноградов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук. Письма в ЖЭТФ 107, 10, 679 (2018).
- [19] J. Hanzig, M. Zschornak, F. Hanzig, E. Mehner, H. Stocker. Phys. Rev. B 88, 024104 (2013).
- [20] А.Е. Благов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков, М.В. Ковальчук. Кристаллография 58, 1, 28 (2013).
- [21] A.E. Blagov, A.G. Kulikov, N.V. Marchenkov, Y.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk. Exp. Tech. 41, 517 (2017).
- [22] А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, Я.А. Элиович, М.В. Ковальчук. ФТТ **59**, *5*, 947 (2017).
- [23] Н.В. Марченков, Ф.Н. Чуховский, А.Е. Благов. Кристаллография 60, 2, 194 (2015).
- [24] И.И. Аткнин, Н.В. Марченков, Ф.Н. Чуховский, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. Кристаллография 63, 4, 513 (2018).
- [25] В.В. Зарецкий, Я.В. Бурак. Письма в ЖЭТФ **49**, *4*, 198 (1989).
- [26] В.Н. Анисимова, А.П. Леванюк, Е.Д. Якушин. ФТТ 32, 7, 2154 (1990).
- [27] И.М. Сильвестрова, П.А. Сенющенков, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский. ФТТ **31**, *10*, 311 (1989).
- [28] E.M. 3y6. ФТТ **39**, *8*, 1461 (1997).
- [29] N. Sennovaa, R.S. Bubnovac, G. Cordiera, B. Alberta, S.K. Filatovb, L. Isaenkod. Z. Anorg. Allg. Chem. 634, 2601 (2008).
- [30] I.N. Ogorodnikov, N.E. Poryvay, V.A. Pustovarov. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 15, 1, 012016 (2010).

Редактор Д.В. Жуманов