06,04

Влияние концентрации примеси магния на электрические свойства кристаллов LiNbO₃

© А.В. Яценко¹, С.В. Евдокимов¹, В.Ф. Шульгин¹, М.Н. Палатников², Н.В. Сидоров², О.В. Макарова²

¹ Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,

Республика Крым, Симферополь, Россия,

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук", Апатиты, Россия

E-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2021 г. В окончательной редакции 17 мая 2021 г. Принята к публикации 21 мая 2021 г.

С использованием результатов исследования электрической проводимости в диапазоне температур $\sim 295-460\,K$ и спектров ИК-поглощения серии кристаллов LiNbO₃: Мg показано, что по мере увеличения содержания Mg в образце резко уменьшается подвижность ионов H⁺ при перемещении вдоль полярного направления. Наиболее ярко этот эффект проявляется в образцах кристаллов LiNbO₃: Mg с высоким (сверхпороговым) содержанием примеси.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, ниобат лития, электропроводность, подвижность, легирование, примеси.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51407.118

1. Ввеедние

Ниобат лития LiNbO3 и танталат лития LiTaO3 являются одними из наиболее важных сегнетоэлектрических материалов для применения в акустоэлектронике и оптоэлектронике благодаря присущему им комплексу физических свойств [1]. Хорошо известно, что легирование кристаллов LiNbO3 магнием сильно влияет на многие физические свойства таких кристаллов [2]. В частности, наличие ионов Mg²⁺ с концентрацией, выше пороговой $(\sim 4.8 \, \text{mol}\% \, \text{MgO}$ в кристалле) приводит к резкому подавлению так называемого фоторефрактивного эффекта (фотоиндуцированное изменение разности показателей преломления) [3], а в плане электрических свойств к существенному уменьшению значения коэрцитивного поля по сравнению с номинально беспримесным кристаллом LiNbO3 конгруэнтного состава (CLN – congruent lithium niobate) Li/Nb = 0.946 [4].

Влияние примеси магния на удельную электрическую проводимость σ кристаллов LiNbO₃, впервые рассматривалось в [5]. Исследовалась серия образцов, включая CLN и образец, выращенный из шихты, содержащей 5.0 mol% MgO, которая прошла дополнительную окислительную обработку. Согласно [5] в температурном диапазоне ~ 460–590 К примесь Mg не влияет на значение энергии активации E_a , которая составляла величину ~ 1.21 eV.

Электрическая проводимость кристаллов LiNbO₃ : Mg, выращенных из расплава с разным соотношением Li/Nb и вариацией содержания Mg в диапазоне температур 613–733 К была исследована в [6]. Отмечено, что по

мере увеличения содержания магния значение E_a увеличивается, а удельная электрическая проводимость σ уменьшается. Такая же тенденция отмечена и в [7].

В [8] представлены результаты исследования серии кристаллов LiNbO₃: Mg содержащих до 10 mol%, MgO при T = (297-476) К. Отмечалось, что значение E_a лежит в интервале (1.1-1.5) eV, однако четкой концентрационной закономерности в этих данных не прослеживается. Согласно [9] в диапазоне (362-465) К значения E_a для CLN и образца LiNbO₃: Mg с содержанием 5 mol% MgO практически одинаковы и составляют ~ 1.04 eV.

Для кристаллов LiNbO₃: Mg (~ 5.0 mol% MgO в расплаве) сообщались следующие значения σ при комнатной температуре $(\sigma_d)_{rt}$: 5.5 · 10⁻¹⁶ (Ω · cm)⁻¹ [10] и 1.9 · 10⁻¹⁵ (Ω · cm)⁻¹ [11], что существенно больше, чем у номинально беспримесных CLN при T = 300 K [12,13]. Это вполне согласуется с тенденцией к увеличению (σ_d)_{rt} в кристаллах LiNbO₃: Mg по сравнению с CLN [14,15], но противоречат данным, полученным при более высоких температурах [6,7]. При этом отмечалось, что проводимость кристаллов LiNbO₃: Mg изотропна [16]. Однако в [17] зафиксирована существенная анизотропия электрической проводимости образцов LiNbO₃: Mg при приложении внешнего поля вдоль полярного и неполярных направлений, но при одинаковом значении E_a .

В публикациях [6–17] для анализа удельной электрической проводимости $\sigma(T)$ применялся закон Аррениуса, учитывающий обобщенный ионный и — в некоторых случаях — электронный вклад в проводимость. Соот-

Содержание MgO, mol%	Ориентация	E_a , eV	$\sigma_{400\mathrm{K}},\ (\Omega\cdot\mathrm{cm})^{-1}$	Ссылка
CLN	<i>z</i> -срез	$1.05{\pm}0.02$	$\approx 1.03\cdot 10^{-13}$	[9]
5.0	<i>z</i> -срез	$1.03{\pm}0.01$	$\approx 7.5\cdot 10^{-14}$	[9]
2.0	<i>z</i> -срез	$1.07{\pm}0.01$	$\approx 2.1\cdot 10^{-14}$	[12]
CLN	<i>z</i> -срез	1.0	$\approx 4.1\cdot 10^{-14}$	[17]
5.0	<i>z</i> -срез	1.2	$\approx 1\cdot 10^{-14}$	[17]
5.0	у-срез	1.2	$\approx 7.5\cdot 10^{-15}$	[17]
5.0	х-срез	1.2	$\approx 5\cdot 10^{-15}$	[17]

Таблица 1. Электрические свойства кристаллов LiNbO₃ различного химического состава при $T = 400 \, {\rm K}$

ветствующее выражение, описывающее температурную зависимость $\sigma(T)$ имеет следующий вид:

$$\sigma(T) = \frac{C_i}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right) + C_e \, \exp\left(-\frac{E_e}{k_0 T}\right), \quad (1)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, T — температура, E_a и E_e — энергии активации ионов и электронной проводимости соответственно, C_i и C_e — коэффициенты, которые зависят от объемной концентрации и подвижности соответствующего типа носителей. Некоторые известные данные о электрической проводимости кристаллов LiNbO₃: Mg при T = 400 K приведены в табл. 1.

Из сделанного обзора следует, что при T > 373 К значения E_a кристаллов LiNbO₃: Mg с критическим содержанием магния могут лежать в диапазоне $\sim 1.0-1.2$ eV. Из этой закономерности выпадают только данные, приведенные в работе [8]. Имеющиеся расхождения в результатах измерения энергии активации могут объясняться термической предисторией образцов, исследованных разными авторами — в частности проведением или не проведением послеростовой окислительной термохимической обработки кристаллов.

Во всех известных к настоящему времени работах за исключением [12] температурная зависимость про-

водимости кристаллов LiNbO₃: Mg вблизи комнатной температуры не изучалась. При этом следует учитывать, что реальное практическое использование нефоторефрактивного кристалла LiNbO₃: Mg обычно имеет место именно при $T \sim 300$ K.

Поэтому основной целью работы является исследование темновой электрической проводимости серии кристаллов LiNbO₃: Мд выращенных из шихты конгруэнтного состава с добавлением примеси магния (прямое легирование) и анализ влияния содержания Мд на их электрическую проводимость и подвижность носителей.

2. Образцы и методика эксперимента

Все образцы LiNbO₃: Mg, исследованные в настоящей работе, были выращены методом Чохральского из шихты конгруэнтного состава с добавлением в исходный расплав разного количества MgO (прямое легирование) и прошли процедуру монодоменизации. Ни один из образцов LiNbO₃: Mg не подвергался каким либо дополнительным послеростовым термохимическим обработкам. Состав исследованных образцов приведен в табл. 2. Образцы № 1,3 и 4 были синтезированы в ИХТРЭМС (Апатиты, Россия), образец № 2 — в Институте физики твердого тела и оптики (The Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary). Образец № 5 был выращен в НПО "Карат" (Львов, Украина).

Измерения электрической проводимости образцов по постоянному току проводились двухточечным методом — с нанесением на полярные поверхности кристалла электродов из индий-галлиевой эвтектики. Методика предварительной подготовки образцов и проведения измерений подробно рассмотрена в работе [18].

Объемная концентрация ОН[–] групп в исследуемых образцах (c_{OH}) установлена из анализа спектров ИК поглощения в области (3400–3600) сm⁻¹, полученных на FTIR спектрометре ФСМ-2202. ИК-измерения выполнялись на образцах *z*-среза при неполяризованном излучении и комнатной температуре, а определение c_{OH^-} проводилось по методике, предложенной в [19].

Образец	Содержание MgO, mol%	$10^{19} \mathrm{cm}^{-3}$	$10^{19} \mathrm{cm}^{-3}$	$A_{\rm int},$ cm ²	$^{c}_{OH^{-}}$, 10^{18} cm^{-3}
1	CLN	~ 20	~ 80	42	2.4 ± 0.4
2	~ 2.0 (в расплаве)	~ 11.5	~ 86	44	2.5 ± 0.4
3	3.1 (в кристалле)	~ 7.6	~ 90	30	1.7 ± 0.3
4	4.7 (в кристалле)	~ 0.4	~ 94	25	1.4 ± 0.2
5	7.0 (в кристалле)	~ 0	~ 97	42	2.4 ± 0.4

Таблица 2. Концентрация дефектов в исследуемых кристаллах LiNbO3 при комнатной температуре



Рис. 1. Вид спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН⁻ групп для исследованных кристаллов LiNbO₃ № 1–5. Номер зависимости на рисунке соответствует номеру образца в табл. 2–5.

3. Экспериментальные результаты

Спектральное распределение ИК поглощения для данной серии кристаллов LiNbO3: Мд и кристалла CLN представлено на рис. 1. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с известными результатами для кристаллов LiNbO₃ близкого состава [20-22]. Наглядно видно, что полоса поглощения при значении волнового числа $\bar{\nu} \approx 3533 \,\mathrm{cm}^{-1}$ присутствует только у образцов № 4 и 5. Хорошо известно, что эта полоса отвечает валентным колебаниям ОН- групп ассоциированных с дефектом замещения Mg_{Nb} [21,22], поэтому ее наличие свидетельствует о отсутствии антиструктурных ионов Nb_{Li} в образце № 5. Результаты расчета площади ИК кривой поглощения A_{int} и концентрации ОН⁻ групп в конкретных образцах приведены в табл. 2. Там же приводятся результаты вычисления объемной концентрации вакансий лития c_{V1}, и антиструктурных ионов NbLi c_{Nbli}. Расчеты концентрации дефектов выполнялись по данным, приведенным в работе [23].

Температурные зависимости $\sigma(T)$ исследованной серии кристаллов LiNbO₃ при приложении внешнего элек-

Таблица 3. Параметры, описывающие зависимость $\sigma(T)$ выражением (1)

Образец	$\sigma_{400\mathrm{K}}$, $(\Omega\cdot\mathrm{cm})^{-1}$	E_a , eV	E_e , eV	δ, %
1	$7.16\cdot 10^{-14}$	1.05 ± 0.01	0.29 ± 0.02	1.1
2	$2.08\cdot 10^{-14}$	1.10 ± 0.01	0.36 ± 0.03	1.2
3	$1.10\cdot 10^{-14}$	1.19 ± 0.01	0.29 ± 0.02	1.2
4	$8.9\cdot10^{-15}$	1.23 ± 0.01	0.34 ± 0.03	1.1
5	$5.31 \cdot 10^{-15}$	1.26 ± 0.01	0.31 ± 0.03	1.6

трического поля вдоль полярной оси образца представлены на рис. 2 и 3. Наглядно видно, что по мере увеличения содержания магния в кристалле удельная электрическая проводимость в области температур 350-450 К уменьшается, что сопровождается увеличением усредненного значения энергии активации E_a , отвечающей за ионный вклад в проводимость. Значения E_a и E_e полученные при оптимальной аппроксимации результатов выражением (1) приведены в табл. 3. В этой же таблице приводятся значения среднеквадратичного отклонения δ экспериментальных результатов от аппроксимирующей кривой, которое вычислялось следующим образом:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (1 - s_i \sigma_i^{-1})^2}{n(n-1)}},$$
(2)

где n — количество экспериментальных точек, σ_i и s_i — экспериментальное и вычисленное значение удельной



Рис. 2. Зависимости $\sigma(T)$ при приложении внешнего электрического поля вдоль оси z для образцов LiNbO₃ NoNo 1-3.



Рис. 3. Зависимости $\sigma(T)$ при приложении внешнего электрического поля вдоль оси *z* для образцов LiNbO₃ : Mg N $_{2}$ 4–5.

Образец	$A_1, (\Omega \cdot \mathrm{cm})^{-1} \cdot \mathrm{K}$	$A_2, (\Omega \cdot \mathrm{cm})^{-1} \cdot \mathrm{K}$	$A_3, (\Omega \cdot \mathrm{cm})^{-1} \cdot \mathrm{K}$	δ, %
1	$(207\pm 24)\cdot 10^{-3}$	$(230 \pm 6) \cdot 10^{-6}$	$(56\pm 5)\cdot 10^{-13}$	1.2
2	$(98\pm3)\cdot10^{-3}$	$(61\pm2)\cdot10^{-6}$	$(25\pm 3)\cdot 10^{-13}$	1.7
3	$(105 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(26\pm1)\cdot10^{-6}$	$(13\pm 2)\cdot 10^{-13}$	1.2
4	$(113 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(16 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(13\pm 2)\cdot 10^{-13}$	1.5
5	74 ± 2	$(8.5\pm 0.4)\cdot 10^{-6}$	$(15\pm 2)\cdot 10^{-13}$	1.6

Таблица 4. Результаты оптимальной аппроксимации зависимости $\sigma(T)$ выражением (3) при фиксированных значениях энергий активации

проводимости в *i*-й точке. Данные табл. 3. однозначно свидетельствуют о увеличении значения E_a и уменьшении проводимости при $T = 400 \text{ K} (\sigma_{400 \text{ K}})$ по мере увеличения содержания Mg в образце. Это целиком подтверждает выводы, сделанные ранее в работах [6,7].

4. Обсуждение результатов

Недавно было показано, что электрическая проводимость кристаллов LiNbO₃ различного состава, имеющих несколько разных значений энергии активации E_a , может быть корректно описана в предположении, что в процессе переноса заряда участвуют как электроны, так и одновременно два типа подвижных ионов с разными энергиями активации [24]. Уравнение, описывающее температурную зависимость удельной электрической проводимости $\sigma(T)$, при этом приобретает следующий вид:

$$\sigma(T) = \frac{A_1}{T} \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{A_2}{T} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{k_0 T}\right),$$
(3)

где A_1, A_2, A_3 — соответствующие коэффициенты пропорциональности, E_1 и E_2 — энергии активации ионов первого и второго сорта, Е3 — энергия активации электронной проводимости. Было установлено [24], что максимальная точность аппроксимации обеспечивается при следующей комбинации энергий активации: $E_1 = 1.33 \text{ eV}, E_2 = 1.03 \text{ eV}$ и $E_3 = 0.29 \text{ eV}$. Причем точность этого описания не хуже, чем описание выражением (1), которое предполагает один тип ионной проводимости. Эти значения отвечают энергиям активации подвижности ионов Li⁺ [25], ионов H⁺ и поляронной проводимости [26] соответственно. Использование уравнения (3) при фиксированных значениях энергий активации дает возможность сравнить вклад носителей каждого типа в проводимость исследуемых кристаллов и, следовательно, оценить изменение подвижности этих носителей.

Значения коэффициентов *A*₁, *A*₂ и *A*₃, полученные из оптимальной аппроксимации экспериментальных дан-



Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных для образца LiNbO₃: Mg N₂ 4: (1) — выражением (1); (2) — выражением (3).

ных для всех исследованных выше образцов выражением (3) при $E_1 = 1.33 \text{ eV}$, $E_2 = 1.03 \text{ eV}$ и $E_3 = 0.29 \text{ eV}$ представлены в табл. 4. При сопоставлении среднеквадратичных отклонений δ , приводящихся в табл. 3 и 4 для соответствующих образцов № 1-5, видно, что применение выражения (3) вполне обосновано, так как доминирующий вклад в небольшое увеличение δ (образцы № 2 и 4) дает несоответствие значений E_3 и E_e . На рис. 4 приведены результаты оптимальной аппроксимации данных для образца № 4 (низкотемпературная часть) выражениями (1) и (3) — видно, что обе зависимости лежат практически в пределах ошибок эксперимента.

Классическое выражение, связывающее удельную проводимость кристаллов по постоянному току σ с подвижностью ионов μ , имеет следующий вид:

$$\sigma = qn\mu = \frac{qn\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_0T}\right),\tag{4}$$

где q — заряд иона, n — объемная концентрация вакантных позиций ионов Li⁺, либо объемная концентрация

Образец	$\mu_{\rm Li},{\rm K}\cdot{\rm cm}^2\cdot{\rm V}^{-1}\cdot{\rm s}^{-1}$	$\mu_{\rm H},{\rm K}\cdot{\rm cm}^2\cdot{\rm V}^{-1}\cdot{\rm s}^{-1}$
1	$(16.2\pm1.2)\cdot10^{-4}$	$(598 \pm 65) \cdot 10^{-6}$
2	$(7.1\pm 0.2)\cdot 10^{-4}$	$(152\pm 17)\cdot 10^{-6}$
3	$(7.3\pm 0.2)\cdot 10^{-4}$	$(95\pm9)\cdot10^{-6}$
4	$(7.5\pm 0.2)\cdot 10^{-4}$	$(71\pm9)\cdot10^{-6}$
5	$(4.8\pm 0.2)\cdot 10^{-4}$	$(22\pm4)\cdot10^{-6}$

Таблица 5. Предэкспоненциальные множители μ_{Li} и μ_{H} в кристалах LiNbO₃ различного химического состава

ионов H⁺; μ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации. Из сопоставления (3) и (4) получим выражения, позволяющие вычислить предэкспоненциальные множители для ионов Li⁺ и H⁺ при их миграции вдоль полярного направления

$$\mu_{\rm Li} = \frac{A_1}{|e|c_{\rm V_{\rm Li}}} \quad \text{i} \quad \mu_{\rm H} = \frac{A_2}{|e|c_{\rm OH^-}},\tag{5}$$

где |e| — модуль заряда электрона. Результаты расчета μ_{Li} и μ_{H} приведены в табл. 5.

Представленные в табл. 5 результаты свидетельствуют о том, что подвижность ионов Li⁺ и H⁺ вдоль полярной оси кристалла уменьшается при введении в кристалл нефоторефрактивных ионов Mg²⁺. Этот факт полностью согласуется с наблюдавшимся ранее уменьшением коэффициента диффузии дейтерия в кристаллах LiNbO₃:Mg (8 mol% MgO) по сравнению с образцом кристалла CLN [27].

Быстрое уменьшение подвижности ионов H⁺ по мере увеличения содержания Mg в образцах может быть связано с возникновением дефектных комплексов типа $(4Mg_{Li}^{2+} + 4V_{Li})$ [28]. Эти комплексы из-за своей размерности искажают локальное внутрикристаллическое электрическое поле в большем объеме кристалла, чем дефектные кластеры $(Nb_{Li}^{5+} + 4V_{Li})$, характерные для кристаллов CLN. Эти искажения, по-видимому, приводят к таким изменениям потенциального рельефа, которые уменьшают вероятность переноса ионов H⁺ в полярном направлении.

Таким образом, значительный разброс известных значений E_a для кристаллов LiNbO₃: Mg с различным содержанием магния [5–7] может объясняться как различной концентрацией ОН-групп, так и влиянием состава кристалла на подвижность ионов H⁺ и, соответственно, на их вклад в ионную компоненту проводимости.

5. Заключение

Установлено, что увеличение концентрации Mg в составе кристаллов LiNbO₃: Mg сопровождается прогрессирующим уменьшением подвижности примесных ионов H⁺ и, таким образом, значительно уменьшает ионный вклад в электрическую проводимость при той же объемной концентрации ионов H⁺.

Из этого можно сделать важный практический вывод о том, что время релаксации объемных фазовых голограмм, записанных в кристалле двойного легирования LiNbO₃: Mg, Fe с использованием методики термической фиксации [3] должно быть существенно больше, чем в образцах LiNbO₃: Fe при такой же концентрации как железа, так и протонов. Подробному исследованию анизотропии электрической проводимости и, соответственно, анизотропии подвижности ионов в кристаллов LiNbO₃: Mg будет посвящена отдельная публикация.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (научная тема № 0186-2021-0022, регистрационный номер АААА-А18-118022190125-2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Arizmendi. Phys. Status Solidi A **201**, 253 (2004). DOI: 10.1002/pssa.200303911.
- [2] B.C. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler. J. Cryst. Growth. 110, 339 (1991). DOI: 10.1016/0022-0248(91)90269-B.
- [3] T.R. Volk, M. Wöhlecke. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Springer-Verlag, Berlin (2008).
- [4] P. Sen, N. Sisodia, R. Choubey, S. Kar, K. Bartwal. J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater. 17, 175 (2008).
 DOI: 10.1142/S0218863508004068.
- [5] R. Gerson, J.F. Kirchhoff, L.E. Halliburton, D.A. Bryan. J. Appl. Phys. 60, 3553 (1986). DOI: 10.1063/1.337611.
- [6] L. Kovács, I. Földvári, K. Polgár. Acta Phys. Hungarica 61, 2, 223 (1987). DOI: 10.1007/BF03155897.
- [7] W. Rossner, B.C. Grabmaier, W. Wersing. Ferroelectrics 93, 57 (1989). DOI: 10.1080/00150198908017324.
- [8] I.W. Kim, S.W. Kim, Y.H. Hwang, B.M. Jin, S.C. Kim, V.F. Pichugin, T.S. Frangulian, V.F. Stoliarenko. Ferroelectrics 261, 263 (2001). DOI: 10.1080/00150190108216295.
- [9] N. Meyer, G.F. Nataf, T. Granzow. J. Appl. Phys. 115, 244102 (2014). DOI: 10.1063/1.4905021.
- [10] H. Wang, G. Shi, Z. Wu. Phys. Status Solidi A. 89, K212 (1985). DOI: 10.1002/pssa.2210890256.
- [11] M. Wengler, U. Heinemeyer, E. Soergel, K. Buse. J. Appl. Phys. 98, 6, 064104 (2005). DOI: 10.1063/1.2058184.
- [12] S.V. Yevdokimov, A.V. Yatsenko. Phys. Solid State 48, 336 (2006). DOI: 10.1134/S1063783406020247
- [13] A.V. Yatsenko, A.S. Pritulenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.I. Solskii. Solid State Phenom. 200, 193 (2013).
 DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.200.193.
- [14] K. Mizuuchi, A. Morikawa, T. Sugita, K. Yamamoto. Electron. lett. 40 (13) 819 (2004). DOI: 10.1049/el:20040515.

- [15] V. Ya. Shur, I.S. Baturin, A.R. Akhmatkhanov, D.S. Chezganov, A.A. Esin. Appl. Phys. Lett. **103**, 102905 (2013).
 DOI: 10.1063/1.4820351.
- J. Schwesyg, M. Falk, C. Phillips, D. Jundt, K. Buse, M. Feier.
 J. Opt. Soc. Am. B. 8, 1973 (2011).
 DOI: 10.1364/JOSAB.28.001973.
- [17] A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur. Ferroelectrics 496, 102 (2016). DOI: 10.1080/00150193.2016.1157438.
- [18] A.V. Yatsenko, S.V. Evdokimov, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov. Phys. Solid State 61, 7, 1211 (2019).
 DOI: 10.1134/S106378341907031X
- [19] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan. Phys. Rev. 45, 2786 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.45.2786.
- [20] Y. Watanab, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura, S. Kimura. J. Phys.: Condens. Matter. 7, 3627 (1995). DOI: 10.1088/0953-8984/7/18/025.
- [21] N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, L.A. Bobreva, N.N. Novikova. Inorg. Mater. 53, 7, 713 (2017).
 DOI: 10.1134/S0020168517070172
- [22] N.A. Teplyakova, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. Opt. Spectroscopy 128, 8, 1131 (2020).
 DOI: 10.1134/S0030400X20080378
- [23] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, Y. Yajima,
 N. Iyi, I. Mnushkina, P. Guggenheim, J.M. Martin. J. Cryst. Growth. 211, 230 (2000).
 DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00794-0.
- [24] A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, A.A. Yatsenko. Ferroelectrics 576, 157 (2021). DOI: 10.1080/00150193.2021.1888274
- [25] B. Ruprecht, J. Rahn, H. Shmidt, P.Heitjans. J. Phys. Chem. 226, 431 (2012). DOI: 10.1524/zpch.2012.0226.
- [26] A.V. Yatsenko, S.V. Evdokimov. Phys. Solid State 62, 3, 485 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420030269.
- [27] L. Kovács, K. Polgár, R. Capelletti, C. Mora Phys. Status Solidi A **120**, 97 (1990). DOI: 10.1002/pssa.2211200107.
- [28] A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, D.Yu. Sugak, I.M. Solskii. Functional Mater. 21, *1*, 31 (2014). DOI: 10.15407/fm21.01.031.

Редактор Т.Н. Василевская