

## 04 Электропроводность и структурная обусловленность ионного переноса в кристаллах лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} : \text{Mn}$

© Н.И. Сорокин, Т.Г. Головина, А.Ф. Константинова

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

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 июля 2022 г.

В окончательной редакции 20 июля 2022 г.

Принята к публикации 26 июля 2022 г.

Методом импедансной спектроскопии изучена температурная зависимость статической электропроводности  $\sigma_{dc}(T)$  монокристалла лантан-галлиевого силиката (лангасита)  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , активированного примесью Mn (1000 ppm). Импедансные измерения  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$ ) выполнены вдоль кристаллографических осей  $a$  (двойной оси симметрии) и  $c$  (тройной оси симметрии). Обнаружено, что значения  $\sigma_{\parallel a}$  существенно выше электропроводности  $\sigma_{\parallel c}$ , анизотропия электропроводности  $\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel c} = 170$  при 773 К. Энергия активации электропереноса равна  $E_\sigma = 0.75 \pm 0.05$  и  $1.09 \pm 0.02$  eV вдоль оси  $a$  и  $c$  соответственно. Механизм электропроводности имеет ионную природу и примесный характер; вакансии кислорода  $V_{\text{O}}^\bullet$  являются наиболее вероятными носителями тока.

**Ключевые слова:** лантан-галлиевый силикат, семейство лангасита, монокристалл, электропроводность, анизотропия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53643.446

### 1. Введение

Кристаллы семейства лантан-галлиевого силиката (лангасита)  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  обладают перспективными пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами и относятся к функциональным материалам физики диэлектриков, кристаллооптики, нелинейной фотоники, акустоэлектроники и пьезотехники. Они могут использоваться для создания высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков, широкополосных фильтров (в том числе работающих на поверхностных и объемных акустических волнах), оптических сред для перестраиваемых лазеров и др. [1–5]. Преимуществами пьезоэлектрических кристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  являются отсутствие в них фазовых переходов во всей области существования (температура плавления  $T_{\text{fus}} = 1743$  К), высокие значения температурной стабильности и отсутствие электронных и колебательных переходов в спектральной области 0.2–8  $\mu\text{m}$  (окно прозрачности) [6].

Физические свойства кристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  являются неявной функцией концентрации дефектов и в сильной степени зависят от условий выращивания, введения легирующих примесей, внешних и технологических воздействий [6,7]. Работы в области получения кристаллов семейства лангасита и исследования их атомного строения и физико-химических свойств продолжаются.

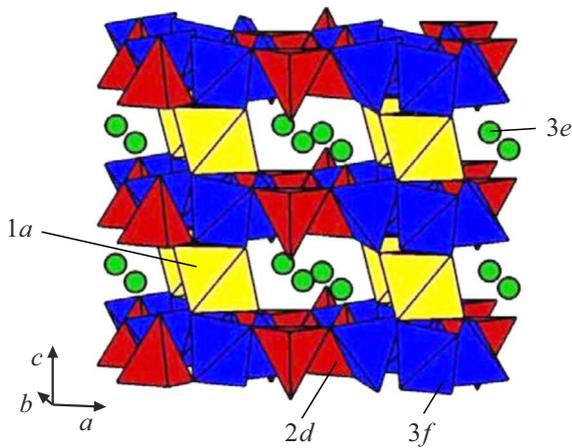
Лангасит  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  имеет слоистую в направлении кристаллографической оси  $c$  (оси  $Z$ ) структуру кальций-галлогерманата  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  (пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$ ) [1,8,9]. Параметры тригональной элементарной ячейки и плотность для  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  составля-

ют  $a = 8.1652(6)$ ,  $c = 5.0958(5)$  Å,  $c/a = 0.624$  [8] и  $\rho = 5.75$  g/cm<sup>3</sup> [6].

Химическую формулу кристаллов семейства лангасита можно записать в виде  $A_3BC_3D_2O_{14}$ , где катионы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  расположены в четырех типах позиций — правильных системах точек пр. гр.  $P321$  (рис. 1) [4,10]. В элементарной ячейке лангаситов находится 23 иона. Крупные катионы  $A$  ( $\text{La}^{3+}$ ) находятся в позициях  $3e$  на двойных осях симметрии. Они окружены восемью анионами кислорода, образуя координационный полиэдр (томсоновский куб)  $[\text{AO}_8]$ . Катионы  $B$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ) находятся в позициях  $1a$  на пересечении двойной и тройной осей, в октаэдрах  $[\text{BO}_6]$ . Катионы  $C$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ) находятся в позициях  $3f$  на двойных осях, в тетраэдрах  $[\text{CO}_4]$ . Катионы  $D$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) находятся в позициях  $2d$  на тройных осях, в тетраэдрах  $[\text{DO}_4]$ . Для позиций  $3e$ ,  $1a$  и  $(3f, 2d)$  характерна восьмерная, шестерная и четверная координация по кислороду и координационное число (КЧ) катионов равно 8, 6 и 4 соответственно. Все позиции  $3e$ ,  $1a$ ,  $3f$  и  $2d$  допускают широкие изоморфные замещения катионов, при этом их координаты, полиэдры и КЧ остаются неизменными.

Четыре вида катионных полиэдров упакованы в два слоя (рис. 1), которые попеременно располагаются перпендикулярно к кристаллографической оси  $c$  [1,9]. Первый слой состоит из томсоновских кубов  $[\text{AO}_8]$  и октаэдров  $[\text{BO}_6]$ , второй слой — из тетраэдров  $[\text{CO}_4]$  и  $[\text{DO}_4]$ .

Для стабильности структуры  $A_3BC_3D_2O_{14}$  существенным фактором является то обстоятельство, что кристаллический каркас, состоящий из октаэдров  $[\text{BO}_6]$  и



**Рис. 1.** Структура кристалла лангасита La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>, состоящая из чередующихся слоев двух типов: в первом слое 1а-октаэдры [GaO<sub>6</sub>] и крупные катионы La (3e); во втором два сорта тетраэдров [GaO<sub>4</sub>] и [(Ga,Si)O<sub>4</sub>].

тетраэдров [CO<sub>4</sub>] и [DO<sub>4</sub>], стабилизируется крупными катионами (La<sup>3+</sup>) в восьмерной координации. Напротив, крупные катионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях дестабилизируют структуру, поэтому позиции В, С и D занимают катионы меньшего радиуса. При этом размер тетраэдра D меньше, чем тетраэдра С, в результате катионы меньшего размера будут размещаться в позиции D, а большего — в позиции С.

Электропроводность диэлектрических ионных кристаллов, к которым относятся кристаллы семейства лангасита, как правило, имеют ионную природу. В диэлектриках ионная электропроводность имеет активационный характер: термическая активация ионных кристаллов приводит к появлению подвижных точечных дефектов [11]. Чем меньше величина электропроводности (выше электросопротивление), тем совершеннее в структурном отношении диэлектрический кристалл. Ионная электропроводность является одной из причин электрического старения диэлектриков [12].

Основными собственными дефектами в кристаллах La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>, полагают [13,14], являются вакансии кислорода V<sub>O</sub><sup>••</sup>, галлия V<sub>Ga</sub><sup>'''</sup> и лантана V<sub>La</sub><sup>'''</sup> (обозначения дефектов приводится в символах Крегера–Винка [15]). Кроме них кристаллы La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> могут содержать значительные концентрации несобственных дефектов за счет примесей.

В отличие от исследований оптических, механических и тепловых свойств [7,13,16–21] к настоящему времени для кристаллов лангасита существует недостаток сведений по механизму электропроводности и анизотропии электрофизических свойств. Электропроводность лантан-галлиевого силиката невысока и ее величиной лимитируется надежность работы пьезоэлементов в различных устройствах. Сравнительно недавно проведены исследования электропроводности кристаллов La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> постоянным током вдоль осей а

и с [22,23] и переменноточковым методом (импедансная спектроскопия) вдоль оси с [24]. Однако приводимые в этих работах сведения об электропроводности в кристаллах La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> противоречивы.

В измерениях на постоянном токе [22,23] обнаружено сильное изменение (на несколько порядков) величины электропроводности La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> вдоль оси с в температурном интервале 293–723 К. Показано, что электропроводность кристалла лангасита имеет ионную природу и примесный характер. Величина ионной проводимости равна  $\sigma \sim 10^{-8}$  S/cm при 673 К [22,23], что существенно ниже электропроводности суперионного проводника — стабилизированного оксида циркония Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> со структурой флюорита ( $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-5}$  S/cm [25–27]).

В импедансных измерениях [24] величина электропроводности кристалла La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> вдоль оси с в том же температурном интервале (293–723 К) изменялась только в 2 раза и сильно зависела от типа материала электродов. Поэтому представляет интерес продолжить исследования ионных кристаллов лангасита методом импедансной спектроскопии.

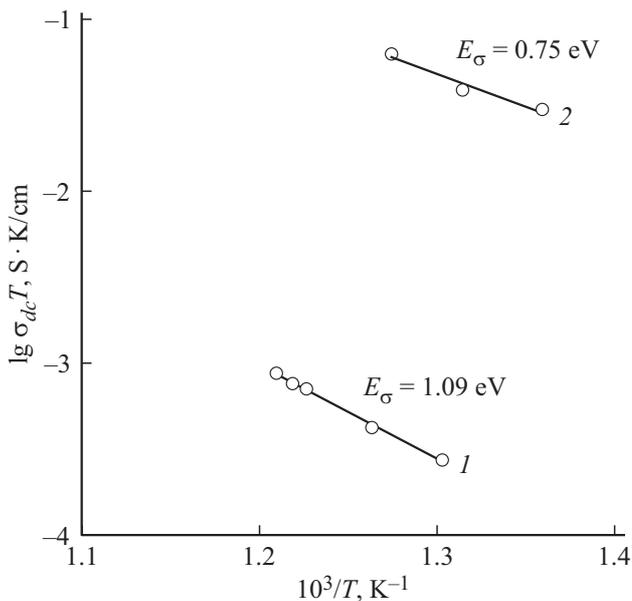
В работе представлены результаты измерений температурной зависимости статической электропроводности  $\sigma_{dc}(T)$  вдоль кристаллографических осей с и а и обсуждается структурный механизм электропереноса в кристаллах лангасита La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> : Mn.

## 2. Эксперимент

В экспериментах использовали монокристалл лангасита, активированного марганцем, La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> : Mn, который в [13] изучался методами оптической спектроскопии. Активированный марганцем лангасит оптического качества выращен Б.В. Миллем (МГУ) из расплава методом Чохральского; методика роста кристаллов дана в [9]. Кристалл имеет розовую окраску, содержание примеси марганца составляет 0.1 mass.% (1000 ppm) Mn.

Образец для электрофизических измерений представлял собой прямоугольный параллелепипед 3.1 × 5.9 × 7.1 mm с ребрами параллельными кристаллографическим направлениям тригональной системы [0001] (ось с) и [2 $\bar{1}$ 10] (ось а).

Статическую электропроводность  $\sigma_{dc}$  определяли из спектров импеданса в диапазоне частот 5–5 · 10<sup>5</sup> Hz и сопротивлений 1–10<sup>7</sup> Ω (прибор Tesla BM-507). Температурные измерения импеданса выполнены от комнатной температуры до 827 (вдоль оси с) и 785 К (вдоль оси а). Из-за низкой электропроводности кристалла La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> : Mn значения  $\sigma_{dc}$  из спектров импеданса удалось определить только в узких температурных интервалах 767–827 К (вдоль оси с) и 736–785 К (вдоль оси а). В качестве материала электродов использовалась графитовая паста DAG-580. Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений даны в [28]. Относительная погрешность измерений  $\sigma_{dc}$  равна 5%.



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  по разным кристаллографическим направлениям: 1 — вдоль оси  $c$  (направление  $[0001]$ ) и 2 — вдоль оси  $a$  (направление  $[2\bar{1}10]$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Температурные зависимости электропроводности  $\sigma_{dc}(T)$  кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  вдоль осей  $a$  и  $c$  показаны на рис. 2. Кондуктометрические данные обрабатывались в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности и  $E_\sigma$  — энергия активации электропереноса. В импедансных измерениях вдоль оси  $c$  значения  $\sigma_{dc}$  при 767 и 827 К равны  $3.5 \cdot 10^{-7}$  и  $10.6 \cdot 10^{-7}$  S/cm соответственно. Рассчитанные из обработки температурной зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  энергия активации электропереноса  $E_\sigma = 1.09 \pm 0.02$  eV, множитель  $\sigma_0 = 3.75 \cdot 10^3$  SK/cm и проводимость  $\sigma_{dc} = 3.8 \cdot 10^{-7}$  S/cm при 773 К (коэффициент корреляции экспериментальных данных к теоретическому уравнению (1)  $R^2 = 0.995$ ).

Экстраполированное по уравнению (1) к температуре 573 К значение проводимости, равное  $1.7 \cdot 10^{-9}$  S/cm, и энергия активации электропереноса 1.09 eV хорошо совпадают с данными, полученными методом электропроводности на постоянном токе для кристаллов сложных оксидов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  ( $\sigma_{dc} \sim 10^{-9}$  S/cm и  $E_\sigma = 1.0 \pm 0.1$  eV [23,24])  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $\sigma_{dc} \sim 10^{-9} - 10^{-8}$  S/cm и  $E_\sigma = 1.1$  eV [29]).

В измерениях вдоль оси  $a$  значения  $\sigma_{dc}$  существенно выше. При 736 и 785 К они равны  $4.1 \cdot 10^{-5}$  и  $8.1 \cdot 10^{-5}$  S/cm соответственно. Энергия активации электропереноса  $E_a = 0.75 \pm 0.05$  eV и множитель  $\sigma_0 = 3.86 \cdot 10^3$  SK/cm (коэффициент корреляции

$R^2 = 0.945$ ); проводимость  $\sigma_{dc} = 6.5 \cdot 10^{-5}$  S/cm при 773 К.

Перенос электрических зарядов в тригональном кристалле лантан-галлиевого силиката является анизотропным. Величина анизотропии электропроводности равна  $\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel c} = 170$  при 773 К, где  $\sigma_{\parallel a}$  и  $\sigma_{\parallel c}$  — измерения вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  соответственно. Этот факт подтверждается результатами исследований [23,30], в которых обнаружена анизотропное поведение электросопротивления кристаллов семейства лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{14}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Ta}$ ).

Кристаллохимический анализ указывает на возможность реализации в структуре сложного оксида  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  высокотемпературного  $\text{O}^{2-}$ -ионного переноса по вакансионному механизму. Ширина запрещенной зоны в кристалле  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  равна  $E_g \approx 5$  eV [31,32]. Кристаллы  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  обладают ионным типом химической связи (кулоновское взаимодействие между катионами и анионами). Способствует подвижности анионов  $\text{O}^{2-}$  в структуре лантан-галлиевого силиката и более низкая абсолютная величина заряда по сравнению с катионами  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ . Ионный перенос высокозарядных катионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  маловероятен.

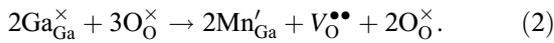
Радиус аниона кислорода  $\text{O}^{2-}$  (1.35–1.42 Å для КЧ = 2–8 [33]) достаточно велик в сравнении с ионными радиусами катионов  $\text{La}^{3+}$  (1.16 Å для КЧ = 8),  $\text{Ga}^{3+}$  (0.62 и 0.47 — для КЧ = 6 и 4 соответственно) и  $\text{Si}^{4+}$  (0.26 для КЧ = 4), образующих структуру кристаллов лангасита, поэтому возможность внедрения кислорода в междоузельные позиции мала.

На вакансионный механизм ионного переноса, как наиболее вероятный, в кристаллах  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , в котором подвижными ионными дефектами являются кислородные вакансии  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  указано в [30]. Существование дефектов  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  лежит в основе всех моделей дефектной структуры кристаллов сложных оксидов семейства лангасита [7,14,17]. Отметим, что образование вакансий  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  является предпочтительным способом создания разупорядоченной подсистемы мобильных анионов проводимости в кислородпроводящих твердых электролитах [34]. Появление анионных вакансий  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  приводит к увеличению подвижности анионов  $\text{O}^{2-}$  без изменения пространственного расположения каналов проводимости.

В [13] методами оптической спектроскопии и ЭПР показано, что ионы марганца находятся в валентном состоянии  $\text{Mn}^{2+}$  (электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ) и они встраиваются в октаэдрические позиции  $1a$  пр.гр.  $P321$ , замещая катионы  $\text{Ga}^{3+}$ . Для катионов  $\text{Mn}^{2+}$  характерна октаэдрическая координация в неорганических оксидах (MnO) и фторидах ( $\text{MnF}_2$ ).

Примесные дефекты (вакансии  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) образуются путем замещения в октаэдрических позициях катионов  $\text{Ga}^{3+}$  (0.62 Å) на катионы  $\text{Mn}^{2+}$  (0.67 Å). Кристаллохимический механизм образования вакансий кислорода в

матрице лангасита, допированного катионами марганца, имеет вид



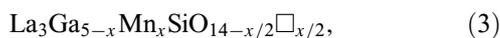
При введении двух катионов марганца в структуре создается одна вакансия кислорода.

Значения энергии активации  $E_{\sigma} = 0.8-1.1 \text{ eV}$  в  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  близки к энергии активации ионного переноса ( $E_{\sigma} = 1-1.2 \text{ eV}$  [25–27,35]) кислород-проводящего суперионного проводника  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x}$  ( $x = 0.12$ ), в котором носителями заряда являются подвижные вакансии кислорода  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Этот факт указывает на вакансии кислорода  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  как наиболее вероятные носители тока.

Кроме электрофизических свойств, в тригональных кристаллах  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  анизотропия обнаружена в измерениях механических (микротвердости, коэффициента теплового расширения, упругих коэффициентов) и тепловых (теплопроводности) свойств [16–20].

Механизм ионной проводимости в кристалле  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  несобственный (из-за примеси  $\text{Mn}^{2+}$ ), подвижными носителями заряда являются примесные вакансии  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Вакансии  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  могут переходить из одного кислородного координационного полиэдра в другой. По-видимому, слоистая структура в направлении оси  $c$  вносит затруднение в ионный перенос через слои плотнейшей упаковки по сравнению с ионным переносом в направлении оси  $a$  в плоскости слоев. Как следствие этого, в плоскости слоев имеет место понижение энthalпии активации для движения подвижных вакансий  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ .

С учетом рассмотренного механизма образования вакансий кислорода (2) структурную формулу кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  можно записать в виде



где  $\square_{x/2}$  — вакансии кислорода. Взяв параметры тригональной элементарной ячейки из [8] и приняв в первом приближении концентрацию примеси марганца в кристалле, равной  $x = 10^{-3}$  (1000 ppm), в рамках кристаллохимической модели проведены оценки концентрации и подвижности вакансий кислорода. Концентрация примесных вакансий кислорода равна

$$n = x / (2 \times 0.866 \times a^2 \times c) = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}. \quad (4)$$

Их подвижность при 573 К (при этой температуре еще не проявляется в значительной степени вклад термических собственных вакансий кислорода в электропроводность  $\sigma_{||c}$ ) составляет

$$\mu = \sigma_{dc} / qn = 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}, \quad (5)$$

где  $q$  — элементарный заряд.

## 4. Заключение

Измерения электропроводности  $\sigma_{dc}(T)$  диэлектрических ионных оксидных кристаллов семейства лангасита представляют сложную задачу из-за малой ее величины. Электропроводность  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  чувствительна к появлению в структуре кристаллов катионов марганца (1000 ppm), имеет ионную природу и примесный характер. Ионная проводимость кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  обусловлена миграцией по кристаллической решетке кислородных вакансий  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , которые образуются при гетеровалентном замещении катионов  $\text{Ga}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдрических позициях  $1a$  пр. гр.  $P321$ .

Полученные температурные зависимости электропроводности лангасита позволили определить энергию миграции дефектов кристаллической решетки — вакансий кислорода  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Проанализированы параметры электропереноса в разных кристаллографических направлениях кристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$  и обнаружена анизотропия ионной электропроводности и энергии активации ионного переноса. Понижение энthalпии активации для движения анионов  $\text{O}^{2-}$  по вакантным кристаллографическим позициям вдоль оси  $a$  (по сравнению с осью  $c$ ) приводит к возрастанию величины ионной проводимости на  $\sim 2$  порядка.

На основании кристаллохимической модели проведены оценки концентрации и подвижности примесных вакансий кислорода.

## Благодарности

Авторы благодарят Б.В. Милля за выращивание кристалла.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Е.Л. Белоконева, М.А. Симонов, А.В. Буташии, Б.В. Милль, Н.В. Белов. ДАН СССР **255**, 1099 (1980).
- [2] А.А. Каминский, С.Э. Саркисов, Б.В. Милль, Г.Г. Ходжабагян. ДАН СССР **264**, 93 (1982).
- [3] И.А. Андреев, М.Ф. Дубовник. Письма ЖЭТФ **10**, 487 (1984).
- [4] B.V. Mill, Yu.V. Pisarevsky. Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. (2000). P. 133.
- [5] И.А. Андреев. ЖТФ **76**, 80 (2006).
- [6] Компания „Фомос-Материалы“. <https://newpiezo.com>.

- [7] Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубовский, Е.А. Тюнина, С.Ю. Степанов. Перспектив. материалы **4**, 17 (2004).
- [8] Е.Л. Белоконева, Н.В. Белов. ДАН СССР **260**, 1363 (1981).
- [9] Б.В. Милль, А.В. Буташии, Г.Г. Ходжабаган, Е.Л. Белоконева, Н.В. Белов. ДАН СССР **264**, 1385 (1982).
- [10] T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka, H. Morikoshi, J. Sato, K. Kawasaki. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1409 (2001).
- [11] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. Изд-во ИЛ, М. (1962). 222 с.
- [12] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Радио и связь, М. (1989) 287 с.
- [13] К.А. Калдыбаев, А.Ф. Константинова, З.Б. Перекалина. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. Изд-во ИСПИИ, М. (2000). 300 с.
- [14] Г.М. Кузьмичева, О. Захарко, Е.А. Тюнина, В.Б. Рыбаков, Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский. Кристаллография **53**, 1046 (2008).
- [15] F.A. Kroger. The chemistry of imperfect crystals. North-Holland, Amsterdam (1964). 1039 p.
- [16] Н.Л. Сизова, Т.Г. Головина, А.Ф. Константинова, А.П. Дудка. Кристаллография **66**, 910 (2021).
- [17] А.Б. Дубовский, Е.А. Тюнина, Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков. Неорган. материалы **44**, 601 (2008).
- [18] А.М. Аронова, Г.В. Бережкова, А.В. Буташии, А.А. Каминский. Кристаллография **35**, 933 (1990).
- [19] О.М. Кугаенко, Е.С. Торшина, В.С. Петраков, О.А. Бузанов, С.А. Сахаров. Изв. вузов. Материалы электрон. техники **3**, 174 (2014).
- [20] О.М. Кугаенко, С.С. Уварова, С.А. Крылов, Б.Р. Сенатулин, В.С. Петраков, О.А. Бузанов, В.Н. Егоров, С.А. Сахаров. Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 1406 (2012).
- [21] Н.И. Сорокин. ФТТ **62**, 1897 (2020).
- [22] О.А. Бузанов, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, Н.А. Симинел. Изв. вузов. Материалы электрон. техники **1**, 14 (2010).
- [23] Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский, Г.М. Кузьмичева, Г.В. Семенкович. Неорган. материалы **41**, 1378 (2005).
- [24] И.М. Анфимов, О.А. Бузанов, А.П. Козлова, Н.С. Козлова. Изв. вузов. Материалы электрон. техники. **2**, 21 (2011).
- [25] S.P.S. Badwal. Solid State Ionics **52**, 23 (1992).
- [26] Н.И. Сорокин. Электрохимия **36**, 357 (2000).
- [27] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J.L. Carpentier. Solid State Ionics **80**, 27 (1995).
- [28] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соколов. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [29] Л.И. Ивлева, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина. Кристаллография **52**, 344 (2007).
- [30] F. Yu, X. Zhao, L. Pan, F. Li, D. Yuan, S. Zhang. J. Phys. D **43**, 165402 (2020).
- [31] Д.А. Спасский, Н.С. Козлова, А.П. Козлова, Е.В. Забелина, О.А. Бузанов. ФТТ **61**, 441 (2019).
- [32] M. Kitaura, K. Mochizuki, Y. Inabe, M. Itoh, H. Nakagawa, S. Oishi. Phys. Rev. B. **69**, 115120 (2004).
- [33] R.D. Shannon. Acta Cryst. A. **32**, 751 (1976).
- [34] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурии. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб (2010). Т. 2. 1000 с.
- [35] Н.И. Сорокин. Электрохимия **44**, 1111 (2008).

Редактор Д.В. Жуманов