

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 ± 0.02 eV вдоль оси a и c соответственно. Механизм электропроводности имеет ионную природу и примесный характер; вакансии кислорода V_{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 μm (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/cm³ [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 (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 (Ga^{3+}) находятся в позициях $1a$ на пересечении двойной и тройной осей, в октаэдрах $[\text{BO}_6]$. Катионы C (Ga^{3+}) находятся в позициях $3f$ на двойных осях, в тетраэдрах $[\text{CO}_4]$. Катионы D (Ga^{3+} , 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

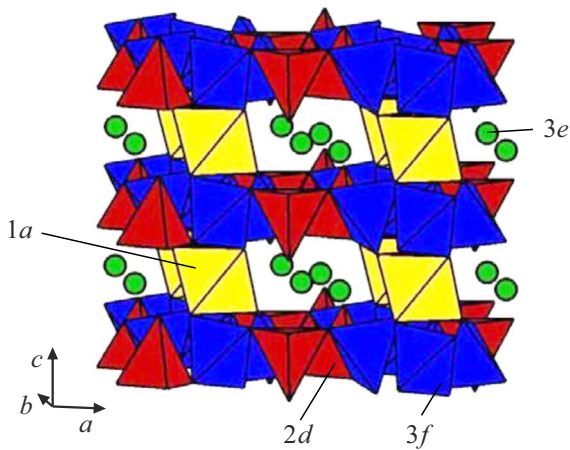


Рис. 1. Структура кристалла лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, состоящая из чередующихся слоев двух типов: в первом слое $1a$ -октаэдры $[\text{GaO}_6]$ и крупные катионы La ($3e$); во втором два сорта тетраэдров $[\text{GaO}_4]$ и $[(\text{Ga,Si})\text{O}_4]$.

тетраэдров $[\text{CO}_4]$ и $[\text{DO}_4]$, стабилизируется крупными катионами (La^{3+}) в восьмерной координации. Напротив, крупные катионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях дестабилизируют структуру, поэтому позиции B , C и D занимают катионы меньшего радиуса. При этом размер тетраэдра D меньше, чем тетраэдра C , в результате катионы меньшего размера будут размещаться в позиции D , а большего — в позиции C .

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 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, полагают [13,14], являются вакансии кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, галлия V_{Ga}''' и лантана V_{La}''' (обозначения дефектов приводятся в символах Крегера–Винка [15]). Кроме них кристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 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 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ постояннотоковым методом вдоль осей a

и c [22,23] и переменноточковым методом (импедансная спектроскопия) вдоль оси c [24]. Однако приводимые в этих работах сведения об электропроводности в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ противоречивы.

В измерениях на постоянном токе [22,23] обнаружено сильное изменение (на несколько порядков) величины электропроводности $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ вдоль оси c 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 $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x}$ со структурой флюорита ($\sigma \sim 2 \cdot 10^{-5}$ S/cm [25–27]).

В импедансных измерениях [24] величина электропроводности кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ вдоль оси c 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 c и a и обсуждается структурный механизм электропереноса в кристаллах лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} : \text{Mn}$.

2. Эксперимент

В экспериментах использовали монокристалл лангасита, активированного марганцем, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} : \text{Mn}$, 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 $3.1 \times 5.9 \times 7.1$ mm с ребрами параллельными кристаллографическим направлениям тригональной системы $[0001]$ (ось c) и $[2\bar{1}10]$ (ось a).

Статическую электропроводность σ_{dc} определяли из спектров импеданса в диапазоне частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz и сопротивлений $1-10^7$ Ω (прибор Tesla BM-507). Температурные измерения импеданса выполнены от комнатной температуры до 827 (вдоль оси c) и 785 К (вдоль оси a). Из-за низкой электропроводности кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} : \text{Mn}$ значения σ_{dc} из спектров импеданса удалось определить только в узких температурных интервалах 767–827 К (вдоль оси c) и 736–785 К (вдоль оси a). В качестве материала электродов использовалась графитовая паста DAG-580. Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений даны в [28]. Относительная погрешность измерений σ_{dc} равна 5%.

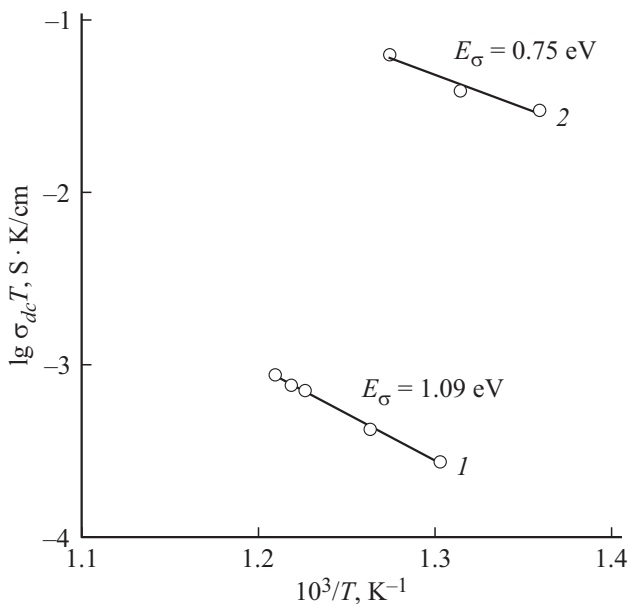


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$ по разным кристаллографическим направлениям: 1 — вдоль оси c (направление $[0001]$) и 2 — вдоль оси a (направление $[2\bar{1}10]$).

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 σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности и E_σ — энергия активации электропереноса. В импедансных измерениях вдоль оси c значения σ_{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 σ_{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 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 O^{2-} в структуре лантан-галлиевого силиката и более низкая абсолютная величина заряда по сравнению с катионами La^{3+} , Ga^{3+} и Si^{4+} . Ионный перенос высокозарядных катионов La^{3+} , Ga^{3+} и Si^{4+} маловероятен.

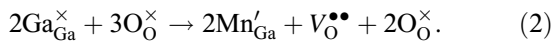
Радиус аниона кислорода O^{2-} (1.35–1.42 Å для КЧ = 2–8 [33]) достаточно велик в сравнении с ионными радиусами катионов La^{3+} (1.16 Å для КЧ = 8), Ga^{3+} (0.62 и 0.47 — для КЧ = 6 и 4 соответственно) и Si^{4+} (0.26 для КЧ = 4), образующих структуру кристаллов лангасита, поэтому возможность внедрения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

В [13] методами оптической спектроскопии и ЭПР показано, что ионы марганца находятся в валентном состоянии 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 Ga^{3+} . Для катионов Mn^{2+} характерна октаэдрическая координация в неорганических оксидах (MnO) и фторидах (MnF_2).

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

матрице лангасита, допированного катионами марганца, имеет вид



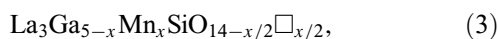
При введении двух катионов марганца в структуре создается одна вакансия кислорода.

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]) кислородпроводящего 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 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 Ga^{3+} на 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 O^{2-} по вакантным кристаллографическим позициям вдоль оси a (по сравнению с осью c) приводит к возрастанию величины ионной проводимости на ~ 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. Буташич, 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. Соколев. 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