

Влияние дислокаций на теплоперенос в германии

© О.В. Малышкина,¹ И.А. Каплунов,¹ П.В. Мамаев,¹ В.Е. Роголин,² Г.И. Кропотов³

¹ Тверской государственный университет,
170002 Тверь, Россия

² Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
191186 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Тидекс“,
194292 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 января 2025 г.

В окончательной редакции 25 мая 2025 г.

Принято к публикации 27 мая 2025 г.

Проведены сравнительные исследования тепловых характеристик монокристаллов германия с дислокациями и бездислокационного в динамическом режиме прохождения температурной волны через образец. Показано, что образцы бездислокационного германия имеют большее значение коэффициента теплопроводности (на 18% в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$ и на 9% в направлении $\langle 111 \rangle$) по сравнению с образцами германия с дислокациями. В то же время значения коэффициентов температуропроводности образцов бездислокационного и германия с дислокациями различаются незначительно.

Ключевые слова: кристаллический германий, бездислокационный монокристаллический германий, теплопроводность, температуропроводность, TSW-метод исследования тепловых характеристик.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61599.10-25

Введение

Германий (Ge) — первый и один из наиболее чистых, востребованных и досконально изученных классических полупроводниковых материалов [1]. Основные применения кристаллического германия в настоящее время — это оптика и электроника [1,2]. В окне прозрачности атмосферы 8.0–14 μm германий, благодаря лучшим физико-химическим свойствам, является наиболее востребованным оптическим и эффективным акустооптическим материалом [2,3]. В последние годы интерес к германию активизировался в связи с расширением применения материала для изготовления подложек фотоэлектрических преобразователей [2,4]. Актуальным является применение германия в качестве детекторов излучений высоких энергий [5,6].

Для большинства применений кристаллического германия выдвигаются требования не только высокой чистоты или определенного уровня легирования, но и минимальной концентрации дефектов кристаллической решетки материала. К числу основных типов дефектов, оказывающих наибольшее влияние на оптические и электрофизические характеристики монокристаллов германия, относятся, в первую очередь, дислокации и их производные — малоугловые границы и линии скопления.

Дислокации в основном влияют на механические свойства твердых тел (упругость, пластичность, прочность, внутреннее трение), для которых их присутствие часто является определяющим. Они изменяют оптические свойства кристаллов, на чем основан метод наблюдения изолированных дислокаций в прозрачных материалах.

Дислокации нарушают оптическую однородность кристаллов, что приводит к существенному рассеянию ИК излучения и носителей электрического заряда [7–9]. Наличие дислокаций в малодислокационных кристаллах, используемых в фотовольтаике, приводит к несоответствию параметров кристаллических решеток Ge и соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, препятствуя росту высококачественных фоточувствительных эпитаксиальных слоев на германиевой подложке [10–12].

Дислокации косвенно влияют на свойства кристаллов, зависящие от характера распределения и перемещения в них точечных дефектов (примесей, вакансий, центров окраски и др.) [13].

Из вышесказанного следует важность понимания теплофизических свойств германия. В то же время до недавнего времени считалось, что теплопроводность является константой материала, зависящей от параметров окружающей среды, прежде всего от температуры, но никак не от концентрации в материале дефектов структуры. В инженерных расчетах обычно использовалось справочное значение, полученное при первоначальном исследовании материала, что в ряде случаев не соответствовало действительности. Развитие силовой электроники и оптики выявило необходимость получения материалов с высокой теплопроводностью, и это требует более тщательного изучения этого параметра с целью выявления возможностей его увеличения.

Монокристаллы германия активно применяются в полупроводниковой электронике, в инфракрасной оптике, что обуславливает достаточно хорошую изученность свойств материала. Кроме того, Ge, благодаря сравнительно простой, хорошо изученной кристаллической

решетке и высокому химическому и структурному совершенству, часто используется для исследования недостаточно изученных процессов в твердых телах.

Основной вклад в теплопроводность Ge вносит фононная составляющая. Фононный спектр заметно зависит от различных структурных дефектов, хотя это, чаще всего, проявляется при низких температурах [14]. Из общих соображений понятно, что дислокации, будучи заметным дефектом кристаллической решетки, должны оказывать влияние на фононные процессы, к числу которых относится теплопроводность.

В работах [15–17] нами была показана зависимость коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии Ge от концентрации легирующей примеси и от кристаллографического направления, в котором через образец проходит температурная волна. Так, увеличение концентрации легирующей примеси приводит к снижению значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии Ge. Этот эффект более ярко выражен у кристаллов Ge *n*-типа. Максимальные значения коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии монокристаллического Ge *n*-типа наблюдаются в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, минимальные значения отвечают поликристаллическому германию.

Кроме того, известно, что природный германий имеет в составе 5 изотопов в разном процентном соотношении. Такой изотопический беспорядок вносит искажения в кристаллическую решетку, что оказывает влияние на теплопроводность Ge. Авторами [18] показано, что изотопически чистый Ge при низких температурах имеет теплопроводность в 8.5 раз выше Ge природного состава. Изотопически чистые монокристаллы германия отличаются от природных кристаллов по таким характеристикам, как температура фазового перехода, параметры элементарной ячейки, коэффициенты поглощения и отражения излучения; также наблюдается существенное отличие в распространении звуковых волн [19,20].

Таким образом, на настоящий момент является актуальным проведение сравнительных исследований прохождения температурных волн (т.е. значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности) через монокристаллы с совершенной кристаллической структурой — бездислокационные монокристаллы (БДГ) и через монокристаллы с наличием дислокаций (ДГ), которые обычно возникают при выращивании монокристаллов германия из расплава, если не используются специальные меры технологического характера для снижения количества дислокаций.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались монокристаллические и поликристаллические образцы германия электронного типа проводимости (примесь — сурьма), которые отличались по величине удельного электросопротивления (концентрации легирующей примеси), по кристаллографическому направлению и по наличию и

отсутствию дислокаций в монокристаллах. Кристаллы выращивались из расплава методом Чохральского в Тверском государственном университете (поликристаллы и дислокационный германий) и на предприятии АО „Германий“ (г. Красноярск). Удельное электросопротивление определялось четырехзондовым методом. Плотность дислокаций исследуемых образцов измерялась по подсчету ямок химического травления согласно ГОСТ 16153-80. Характеристики образцов приведены в разд. 2.

Методика определения коэффициента тепловой диффузии (температуропроводности), в основе которой лежит периодический нагрев одной поверхности образца, была впервые предложена А.Дж. Ангстремом в 1863 г., как описано в работе [21]. С. Лэнг [22] модифицировал метод, предложив верхнюю поверхность исследуемого материала, расположенного на пироэлектрическом детекторе, освещать синусоидально модулированным тепловым потоком. Температурная волна, проходя через исследуемый образец, распространяется в детекторе. Изменение температуры в пироэлектрическом кристалле детектора вызывает изменение поляризации, что приводит к протеканию пироэлектрического тока во внешней цепи. С помощью синхронного усилителя (Lock-In amplifier) регистрируется амплитуда пироэлектрического тока, идущего с детектора, и разность фаз между падающим на исследуемый образец тепловым потоком и пиротоком. С использованием методов математического моделирования производится расчет частотной зависимости пиротока и разности фаз между падающей на образец синусоидально-модулированной тепловой волной и пирооткликом. Коэффициент температуропроводности исследуемого образца подбирают таким образом, чтобы рассчитанная кривая частотной зависимости разности фаз совпадала с экспериментальной [22]. Авторами [23,24] было предложено использовать для определения коэффициента температуропроводности метод прямоугольной тепловой волны (TSW-метод — Thermal Square Wave Method at Single Frequency), когда поверхность образца нагревается прямоугольно модулированным тепловым потоком. Использование прямоугольной модуляции теплового потока, как подробно показано в работе [24], существенно упрощает математический аппарат. TSW-метод позволяет проводить оценку коэффициентов температуропроводности и теплопроводности несегнетоэлектрических материалов, расположенных на сегнетоэлектрическом кристалле, независимо от соотношения: толщина несегнетоэлектрического материала — толщина сегнетоэлектрика [15,23].

В основе TSW-метода лежит измерение пироэлектрического тока, индуцированного в сегнетоэлектрическом кристалле, на который помещен несегнетоэлектрический материал (в нашем случае — образец Ge), с помощью прямоугольно модулированного теплового потока (т.е. при периодическом изменении температуры образца) (рис. 1). В эксперименте в качестве сегнетоэлектрического кристалла использован кристалл танталата лития (TL). Данный выбор обусловлен тем, что TL

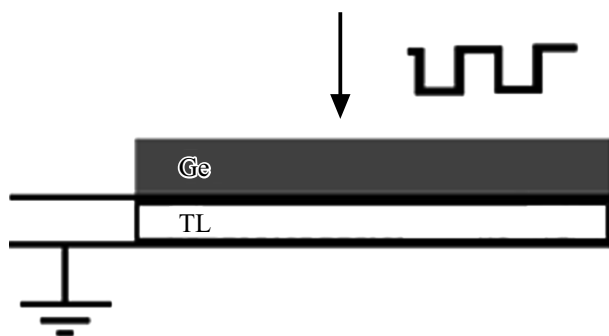


Рис. 1. Схема регистрации пироотклика при измерении коэффициентов теплопроводности и температуропроводности TSM-методом.

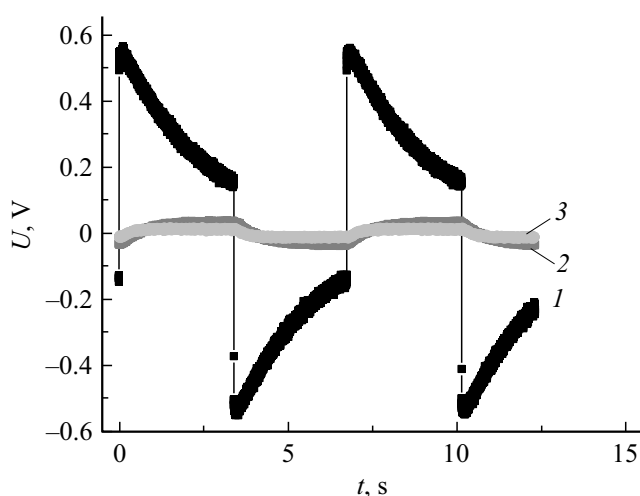


Рис. 2. Пироотклик кристалла TL, наблюдаемый при непосредственном воздействии модулированной тепловой волны на образец (кривая 1) и при прохождении температурной волны через образец кристалла Ge: с дислокациями (кривая 2) и бездислокационного (кривая 3), помещенных на кристалл TL.

имеет стабильную, однородную по толщине спонтанную поляризацию, которую практически невозможно изменить воздействием внешнего поля или температурного градиента.

Как показано авторами [24], при использовании в пироэлектрических исследованиях прямоугольно модулированного теплового потока пироотклик однородно поляризованного сегнетоактивного материала повторяет его форму, если глубина проникновения температурной волны в образец (1) меньше одной трети толщины образца (h), в противном случае наблюдается так называемый „плечный“ отклик. В качестве примера последнего на рис. 2 (кривая 1) представлен пироотклик кристалла TL толщиной 1 mm, наблюдаемый при модуляции теплового потока частотой 0.15 Hz.

При помещении на TL несегнетоэлектрического материала (в наших исследованиях это образцы Ge) в начале импульса пироотклика появляется „завал“ (рис. 2, кривые 2 и 3), величина которого определяется тол-

щиной несегнетоэлектрического образца и значениями коэффициентов теплопроводности и температуропроводности исследуемого материала. В результате расчета градиента температуры по толщине образца при изменении температуры в динамическом режиме (с учетом используемых в эксперименте параметров — толщины образца Ge и мощности теплового потока) получено значение градиента 0.001 K/mm. Время действия градиента при частоте модуляции теплового потока 0.15 Hz не превышает 3.5 s, а эксперименты проводились при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$). Таким образом, градиент температуры, имеющий место в представленных в статье экспериментах, не может вызвать движение дислокаций, поскольку, согласно [25], при выдерживании образца с дислокациями в условиях температурного градиента 0.08 K/mm (температура варьировалась от 910 до 915 $^\circ\text{C}$) в течение 50 h скорость движения дислокаций составила всего 0.10–0.25 $\mu\text{m/s}$.

В этом случае для расчета пироотклика сегнетоэлектрика используется формула, вывод которой осуществлен при условии, что глубина проникновения температурной волны в сегнетоэлектрический материал меньше 1/3 его толщины [24]:

$$I_{\text{TL}} = \frac{S\beta_0 W_0 \gamma}{\rho c(d+h)} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{\operatorname{sh}[\varphi_2 h]}{[\operatorname{ch}(\varphi_1 d) + \frac{H_1}{\varphi_1} \operatorname{sh}(\varphi_1 d)] \times \operatorname{sh}(\varphi_2 h) +} \right\} \right\}. \quad (1)$$

$$\left[\frac{k_1 H_1}{k_2 \varphi_2} \operatorname{ch}(\varphi_1 d) + \frac{k_1 \varphi_1}{k_2 \varphi_2} \operatorname{sh}(\varphi_1 d) \right] \times \operatorname{ch}(\varphi_2 h)$$

Здесь h — толщина сегнетоэлектрика, d — толщина несегнетоэлектрического материала, I_{TL} — пироэлектрический ток сегнетоэлектрика, S — площадь освещаемой поверхности, $[\text{m}^2]$, W_0 — плотность мощности теплового потока, $[\text{W}/\text{m}^2]$, γ — пироэлектрический коэффициент сегнетоэлектрика, $[\text{C}/\text{m}^2\text{K}]$, ρ — его плотность, $[\text{kg}/\text{m}^3]$, c — удельная теплоемкость, $[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$, τ — длительность светового промежутка импульса, $[\text{s}]$, $\tau = T/2 = 1/(2f)$, f — частота модуляции теплового потока, k_1 и k_2 — коэффициенты теплопроводности несегнетоэлектрического материала и сегнетоэлектрической подложки соответственно, $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$, $H_1 = 4\beta_0\sigma T^3/0/k_1$ — характеризует потери на излучение, σ — постоянная Стефана-Больцмана ($5.6704 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$), T_0 — температура окружающей среды, $[\text{K}]$, $\varphi_m = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_m}$, $\omega = 2\pi f$, $m = 1, 2$; α_1 и α_2 — коэффициенты температуропроводности несегнетоэлектрического материала и сегнетоэлектрика соответственно, $[\text{m}^2/\text{s}]$.

Нами ранее было показано [15], что использование формулы (1) позволяет варьировать при расчете два параметра: значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности. Это обусловлено тем, что рассчитанное по данной формуле значение пироотклика (при прочих равных условиях) тем больше, чем меньше

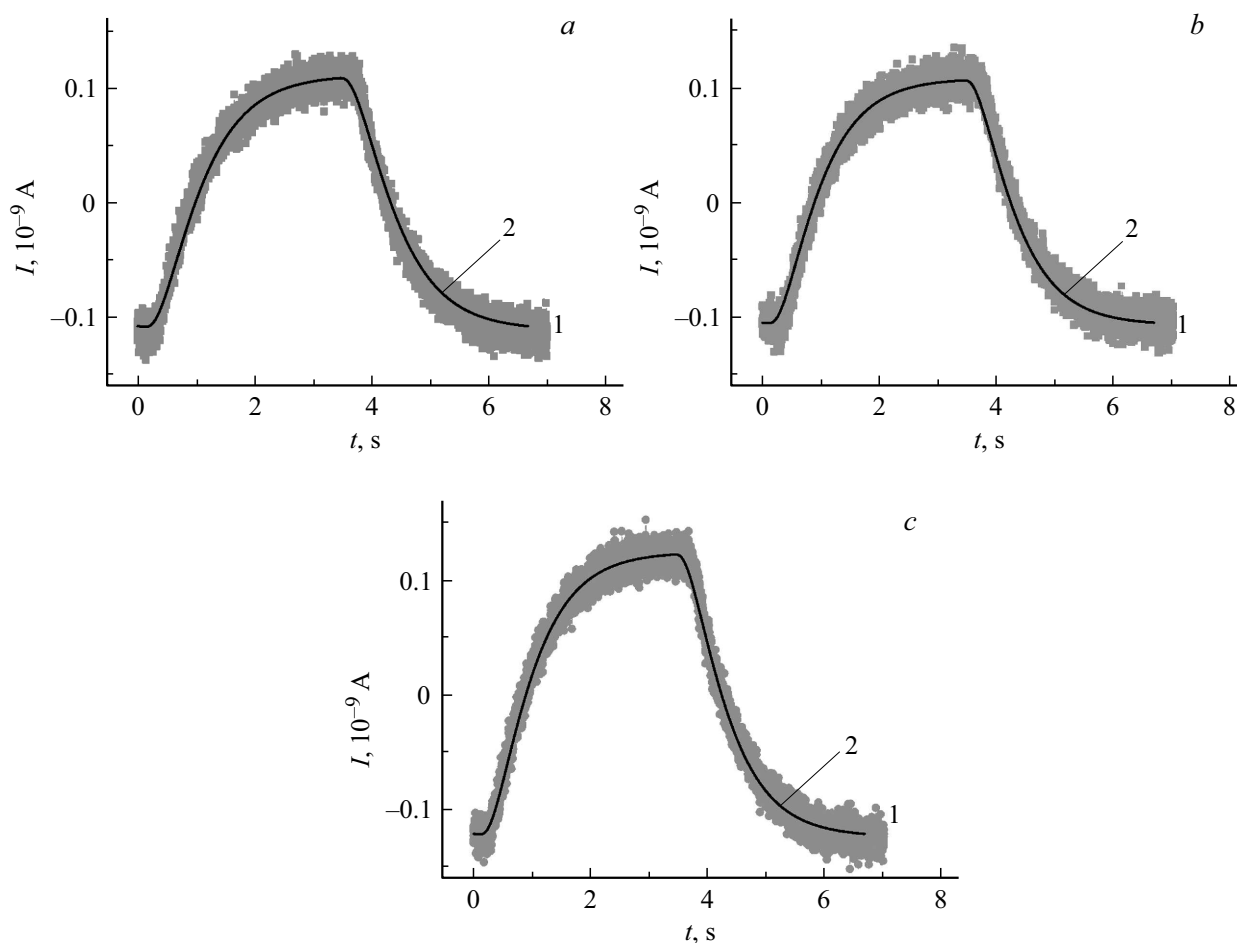


Рис. 3. Пироотклик ТЛ, наблюдаемый в эксперименте (кривые 1) и рассчитанный (кривые 2) при прохождении температурной волны через образцы ДГ (а) и БДГ (b) в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$, и образец ГП (с).

значение коэффициента теплопроводности, и тем меньше, чем меньше значение коэффициента температуропроводности. В то же время если изменение значения коэффициента теплопроводности изменяет только величину пироотклика, то уменьшение коэффициента температуропроводности ведет и к изменению его формы — увеличивается „завал“, наблюдаемый в начале отклика.

Таким образом, сравнение экспериментальных форм пироотклика, с рассчитанными по формуле (1), позволяет оценить величину коэффициента температуропроводности и теплопроводности материала, через который проходит температурная волна.

Необходимое условие эксперимента — площадь сегнетоэлектрического материала не должна превышать площадь сегнетоэлектрика. Нами в настоящей работе использовались кристаллы ТЛ и Ge площадью 10×10 mm. Толщина кристалла ТЛ составляла 1 mm, Ge — 5 mm.

2. Анализ и обсуждение экспериментальных результатов

Для сравнительных исследований тепловых характеристик были выбраны образцы Ge *n*-типа с удель-

ным сопротивлением $22 \pm 2 \Omega \cdot \text{cm}$; кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ монокристаллов ДГ и БДГ; а также германий поликристаллический (ГП). Концентрация *n* легирующей примеси (сурьма) в этих образцах составляла $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Также исследовались ДГ и БДГ монокристаллы с удельным сопротивлением $0.75 \Omega \cdot \text{cm}$ ($n \sim 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$. Плотность дислокаций во всех монокристаллах с дислокациями находилась в диапазоне $\sim (0.5-1.0) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Плотность дислокаций в БДГ, согласно ГОСТ, составляет менее 10 cm^{-2} , в исследуемых образцах она составляла менее 5 cm^{-2} .

Модуляция теплового потока, падающего на образец германия, осуществлялась импульсами прямоугольной формы частотой $f = 0.15 \text{ Hz}$. В качестве источника теплового излучения использовался непрерывный полупроводниковый ИК лазер, излучающий на длине волны 920 nm. Излучение модулировалось прямоугольными импульсами с помощью преобразователя мощности. Для обеспечения 100 % поглощения тепла поверхность образцов зачернялась мелкодисперсным графитовым порошком.

При прохождении температурной волны через образцы ДГ и БДГ (рис. 2, кривые 2 и 3) имело место

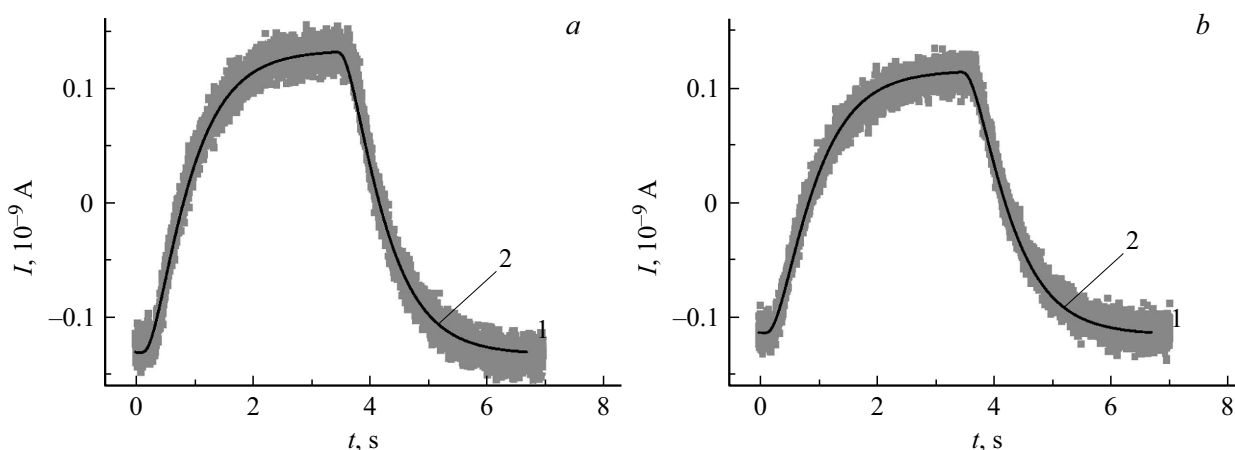


Рис. 4. Пироотклик ТЛ, наблюдаемый в эксперименте (кривые 1) и рассчитанный (кривые 2) при прохождении температурной волны через образцы ДГ (а) и БДГ (б) в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$.

различие в форме пироотклика ТЛ, что означает различие значений коэффициентов температуропроводности и теплопроводности этих образцов (т.е. влияние структуры материала на их тепловые характеристики).

Значения коэффициентов теплопроводности (k) и температуропроводности (α) исследуемых образцов Ge определялись путем сравнения рассчитанной по формуле (1) и экспериментальной форм пироотклика (рис. 3, 4). При расчете значения k и α варьировались в качестве параметра.

Значения теплофизических характеристик Ge, при которых расчетные формы пироотклика совпали с экспериментально наблюдаемыми, приведены в табл. 1 и 2 для образцов Ge с удельным сопротивлением $(22 \pm 2) \Omega \cdot \text{cm}$ и $0.75 \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Погрешность при расчете тепловых характеристик, указанная в таблицах, оценивалась по методике, подробно описанной нами в работе [17].

Как можно видеть из представленных результатов (табл. 1 и 2), если значения коэффициента температуропроводности исследуемых материалов различаются незначительно, то значение коэффициента теплопроводности образца БДГ в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ превосходит аналогичное значение для образца ДГ на 9%, а в направлении $\langle 100 \rangle$ — на 18%.

Обращают на себя внимание одинаковые значения теплофизических характеристик разных образцов БДГ. Здесь следует иметь в виду, что, во-первых, исследуемые образцы имели различную концентрацию примеси, а, во-вторых, исследования тепловых характеристик проводились в различных кристаллографических направлениях ($\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$). Следовательно, отсутствие увеличения значения k в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ по сравнению с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$ (которое должно было наблюдаться, согласно результатом нашей работы [15]) „скомпенсировано“ его уменьшением, обусловленным зависимостью значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности Ge n -типа от концентрации примеси [16].

Таблица 1. Значения коэффициентов теплопроводности (k) и температуропроводности (α) образцов БДГ, ДГ и ГП с удельным сопротивлением $(22 \pm 2) \Omega \cdot \text{cm}$ ($n \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Кристаллографическое направление $\langle 100 \rangle$

Образец	$k, \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$	$\alpha, 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
БДГ	87 ± 5	7 ± 0.5
ДГ	72 ± 5	6 ± 0.5
ГП	75 ± 5	7 ± 0.5

Таблица 2. Значения коэффициентов теплопроводности (k) и температуропроводности (α) образцов БДГ и ДГ с удельным сопротивлением $0.75 \Omega \cdot \text{cm}$ ($n \sim 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Кристаллографическое направление $\langle 111 \rangle$

Образец	$k, \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$	$\alpha, 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
БДГ	87 ± 5	7.5 ± 0.5
ДГ	80 ± 5	8 ± 0.5

Интересно отметить, что у образцов Ge с удельным сопротивлением $(22 \pm 2) \Omega \cdot \text{cm}$ (табл. 1), для которых также проведено измерение теплофизических характеристик ГП, значения коэффициента температуропроводности образцов БДГ и ГП совпадают, тогда как для образца ДГ оно меньше.

Закключение

Проведенный сравнительный анализ значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности образцов кристаллического германия показал увеличение коэффициента теплопроводности в динамическом режиме прохождения температурной волны через образец БДГ по сравнению с образцом ДГ. Большее значение k у БДГ обусловлено более совершенной кристалличе-

ской решеткой. Увеличение величины теплопроводности имеет место как в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, так и в направлении $\langle 100 \rangle$, но во втором случае оно значительно больше.

Разница в значениях коэффициента температуропроводности менее существенна. Для образцов с малым удельным сопротивлением ($0.75 \Omega \cdot \text{cm}$), измерения для которых проводились при прохождении температурной волны в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$, они различаются в пределах погрешности.

У образцов с высоким удельным сопротивлением ($(22 \pm 2) \Omega \cdot \text{cm}$) при измерении в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ разница значений коэффициента температуропроводности образцов БДГ и ДГ составляет 8%. Совпадение значений коэффициента температуропроводности образцов БДГ и ГП, по всей видимости, можно объяснить присутствием в бездислокационных монокристаллах германия микропор, которые возникают, как предполагается, из-за кластеризации вакансий в процессе роста кристаллов [26].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Claeys, E. Simoen. *Germanium-based technologies: from materials to devices* (Elsevier, Berlin, 2007)
- [2] G. Kropotov, V. Rogalin, I. Kaplunov. *Crystals*, **14** (9), 796 (2024). DOI: 10.3390/cryst14090796
- [3] A.J. Fox. *Appl. Opt.*, **26** (5), 872 (1987). <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-26-5-872>
- [4] F. Dimroth, S. Kurtz. *MRS Bull.*, **32** (3), 230 (2007). www.mrs.org/bulletin
- [5] N. Abrosimov, M. Czupalla, N. Dropka, J. Fischer, A. Gybin, K. Irmscher, J. Janicskó-Csáthy, U. Juda, S. Kayser, W. Miller, M. Pietsch, F.M. Kießling. *J. Crystal Growth*, **532**, 125396 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125396
- [6] K. Wada, L.C. Kimerling. *Photonics and Electronics with Germanium* (John Wiley & Sons, 2015)
- [7] B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandic. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **9** (4–5), 437 (2006). DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.002
- [8] K. Seref, I. Romandic, A. Theuwis. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **9**, 753 (2006). DOI: 10.1016/j.mssp.2006.08.035
- [9] I.A. Kaplunov, A.I. Kolesnikov, S.L. Shaiovich. *J. Optical Technol.*, **721** (3), 271 (2005). DOI: 10.1364/JOT.72.000271
- [10] F. Dimroth, S. Kurtz. *MRS Bulletin*, **32** (3), 230 (2007). DOI: 10.1557/mrs2007.27
- [11] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 1st ed. (John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 2003)
- [12] C.L. Claeys, E. Simoen. *Germanium-Based Technologies: from Materials to Devices* (Elsevier, Amsterdam, 2007)
- [13] В.А. Закревский, А.В. Шульдинер. *ФТТ*, **42** (2), 263 (2000). [V.A. Zakrevskii, A.V. Shul'diner. *Physics Solid State*, **42** (2), 270 (2000). DOI: 10.1134/1.1131195]
- [14] Р. Смит. *Полупроводники* (Мир, М., 1982)
- [15] О.В. Малышкина, О.Н. Калугина, М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов. *ФТТ*, **57** (11), 2102 (2015). [O.V. Malyshkina, O.N. Kalugina, M.Yu. Gavalyan, I.A. Kaplunov. *Physics Solid State*, **57** (11), 2159 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415110232]
- [16] О.В. Малышкина, И.А. Каплунов, М.Ю. Гавалян. *Известия РАН. Серия физическая*, **80** (8), 1104 (2016). DOI: 10.7868/S0367676516080305 [O.V. Malyshkina, I.A. Kaplunov, M.Yu. Gavalyan. *Bull. Russ. Academy Sci.: Physics*, **80** (8), 1013 (2016). DOI: 10.3103/S106287381608030X]
- [17] О.В. Малышкина, И.А. Каплунов, В.Ю. Фокина. *Известия РАН. Серия физическая*, **82** (5), 650 (2018). DOI: 10.7868/S0367676518050277 [O.V. Malyshkina, I.A. Kaplunov, V.Yu. Fokina. *Bull. Russ. Academy Sci.: Physics*, **82** (5), 578 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818050222]
- [18] A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, A.M. Gibin, A.V. Gusev, H.J. Pohl. *Phys. Status Solidi C*, **1** (11), 2995 (2004). DOI: 10.1002/pssc.200405341
- [19] И.Г. Кулеев, И.И. Кулеев, А.В. Инюшкин, В.И. Ожогин. *ЖЭТФ*, **128** (2), 370 (2005). [I.G. Kuleev, I.I. Kuleev, A.V. Inyushkin, V.I. Ozhogin. *J. Experiment. Theor. Phys.*, **101** (2), 322 (2005). DOI: 10.1134/1.2047798]
- [20] M.Y. Hu, H. Sinn, A. Alatas, W. Sturhahn, E.E. Alp, H.-C. Wille, Yu.V. Shvyd'ko, J.P. Sutter, V.I. Ozhogin, S. Rodriguez, R. Colella, E. Kartheuser, M.A. Villeret. *Phys Rev. B*, **67**, 113306 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.69.079902
- [21] J.E. Parrott, A.D. Stuckes. *Thermal Conductivity of Solids* (Pion Limited, London, 1975)
- [22] S.B. Lang. *Ferroelectrics*, **93**, 87 (1989).
- [23] А.А. Мовчикова, О.В. Малышкина, О.Н. Калугина. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**, 37 (2012). [A.A. Movchikova, O.V. Malyshkina, O.N. Kalugina. *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **6** (1), 33 (2012). DOI: 10.1134/S102745101201017X]
- [24] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, Н.Б. Прокофьева, О.Н. Калугина. *Вестник ТвГУ. Серия Физика*, **7**, 48 (2009).
- [25] Yu.M. Smirnov, A.I. Ivanova, I.A. Kaplunov. *Crystallography Reports*, **53** (7), 1133 (2008). DOI: 10.1134/S1063774508070067
- [26] K.P. Gradwohl, A.N. Danilewsky, M. Roder, M. Schmidbauer, J. Janicskó-Csáthy, A. Gybin, N. Abrosimov, R.R. Sumathi. *J. Appl. Crystallography*, **53** (4), 880 (2020). DOI: 10.1107/S1600576720005993