

06,11

Анализ структуры и диэлектрического отклика композитов $(1 - x)\text{NaNO}_2 + x\text{BaTiO}_3$ при $x = 0.05$ и 0.1

© О.А. Алексеева¹, С.А. Борисов², Е.Ю. Королева^{1,2,¶}, А.А. Набережнов^{1,2},
Е.В. Стукова³, В.Г. Симкин⁴, J.-U. Hoffmann⁵

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Амурский государственный университет,
Благовещенск, Россия

⁴ Объединенный институт ядерных исследований,
Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,
Дубна, Россия

⁵ Helmholtz Zentrum Berlin,
Berlin, Germany

¶ E-mail e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2016 г.

В окончательной редакции 20 сентября 2016 г.)

Методами порошковой дифракции нейтронов и широкополосной диэлектрической спектроскопии (диапазон частот 10^{-1} – 10^7 Hz) проведены исследования композитов $(1 - x)\text{NaNO}_2 + x\text{BaTiO}_3$ двух составов ($x = 0.05$ и 0.1). Получены температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка NaNO_2 в композитах и чистом NaNO_2 . Проанализированы частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости композитов и чистого NaNO_2 в температурном диапазоне 25 – 187°C . Высказано предположение, что аномалия диэлектрического отклика, наблюдаемая при $T \sim 147^\circ\text{C}$, связана с процессами накопления и „рассасывания“ зарядов на границах частиц BaTiO_3 .

А.А. Набережнов благодарит РФФИ (грант № 15-02-01413) за частичную финансовую поддержку при проведении исследований. О.А. Алексеева получила часть экспериментальных результатов в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ в СПбПУ.

Авторы благодарят Helmholtz Zentrum Berlin (Берлин, Германия) за предоставление экспериментального времени на нейтронных дифрактометрах E2 и E9.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44275.178

1. Введение

Сегнетоэлектрические композиты относятся к гетерогенным структурам, состоящим из компонентов с различными диэлектрическими свойствами. Интерес к изучению таких систем вызван потенциальной возможностью получения материалов с требуемым набором свойств, которые можно варьировать путем изменения состава, процентного содержания компонентов, степени дисперсности частиц. Морфология многокомпонентных сегнетоэлектрических композитов может быть нескольких типов (например, отдельные или связанные кластеры одного компонента композита в полярной, слабо или сильно поляризуемой матрице). В ряде работ исследовались диэлектрические свойства подобных систем. Так, в [1–4] в композитах на основе прессованных порошковых смесей KNO_3 с KNbO_3 , LiNbO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 было обнаружено расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 , зависящее от количества второго компонента.

Для композитов на основе триглицинсульфата с добавками PbTiO_3 и BaTiO_3 [5,6], а также тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ с различными примесями (BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3) [7] наблюдалось изменение температур структурных фазовых переходов (ФП), увеличение температурного гистерезиса ФП.

Нитрит натрия относится к сегнетоэлектрикам типа порядок–беспорядок и испытывает структурный фазовый переход при $\sim 164^\circ\text{C}$. Возникновение спонтанной поляризации вызвано упорядочением групп NO_2 , связанным с преимущественным заселением одной из двух эквивалентных кристаллографических позиций. Выше 165°C обе позиции заселены нитритными группами равновероятно. В узком температурном диапазоне 164 – 165°C наблюдается несоразмерная фаза, связанная с частичным разупорядочением групп NO_2 . Физической реализацией сегнетоэлектрического параметра порядка η в нитрите натрия является разность заселенностей двух эквивалентных кристаллографических позиций для анионных групп NO_2 [8].

В работе [9] были исследованы диэлектрические свойства композитов $(1-x)\text{NaNO}_2 + x\text{BaTiO}_3$, различающихся процентным содержанием ($x = 0.05$ и 0.1) и размером частиц титаната бария (средний размер частиц BaTiO_3 3–5 и 5–30 μm), и был обнаружен ряд аномалий диэлектрического отклика. Так, при нагреве на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь композитов с $x = 0.05$ и 0.1 помимо максимума при температуре Кюри чистого NaNO_2 ($T_C = 164^\circ\text{C}$) на низких частотах порядка 1–10 Hz был обнаружен максимум при температуре $\sim 147^\circ\text{C}$. При охлаждении величина ϵ' в окрестности этой температуры значительно меньше, чем при нагреве, и дополнительный максимум не наблюдается. Для композитов с различной концентрацией примеси и размером частиц BaTiO_3 температуры, при которых наблюдались аномалии диэлектрического отклика, оказались одинаковыми. Авторы работы [9] предположили, что существование этого максимума при нагреве связано с ФП сегнетоэлектрическая фаза–несоразмерная фаза в нитрите натрия и, таким образом, введение примеси BaTiO_3 в поликристаллический образец NaNO_2 вызывает существенное расширение температурного диапазона существования несоразмерной фазы.

Однако для однозначного подтверждения этой гипотезы необходимы исследования температурной эволюции структуры, которые в [9] проведены не были.

Целью настоящей работы является исследование температурной эволюции кристаллической структуры композитов при нагреве и охлаждении, а также прояснение природы наблюдаемой при нагреве аномалии низкочастотного диэлектрического отклика.

2. Образцы и эксперимент

Образцы представляли собой тщательно перемешанную смесь порошков NaNO_2 и BaTiO_3 , взятых в необходимых соотношениях (в объемных процентах). Размер частиц BaTiO_3 составлял 5–30 μm , NaNO_2 — 200 μm [8]. Часть порошков была спрессована под давлением 600 МПа в таблетки диаметром 12 mm и толщиной приблизительно 1 mm. Таблетки были использованы для изучения диэлектрического отклика. Исследования структуры композитов и чистого NaNO_2 проводились на нейтронном времяпролетном Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) (ЛНФ ОИЯИ, Дубна) и на дифрактометрах E2 и E9 (HZB, Берлин) при 25, 87, 107, 127, 137, 147, 157, 177 $^\circ\text{C}$, т.е. ниже и выше T_C чистого NaNO_2 , в температурном диапазоне, включающем область существования аномалии диэлектрического отклика, в режимах нагрева и охлаждения. Стабильность поддержания температуры во время измерений была не хуже 2 $^\circ\text{C}$.

Измерения диэлектрического отклика проводились на широкополосном спектрометре Novocontrol BDC80 в

частотном диапазоне 0.1 Hz–10 MHz в температурной области 25–187 $^\circ\text{C}$ в режимах нагрева и охлаждения.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что BaTiO_3 при 120 $^\circ\text{C}$ испытывает ФП первого рода из параэлектрической кубической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, а величина температурного гистерезиса составляет порядка 2–4 $^\circ\text{C}$ [10]. В принципе наблюдаемая аномалия диэлектрического отклика в указанных композитах может быть связана с ФП в частицах BaTiO_3 , если в них происходит изменение температуры фазового перехода по сравнению с температурой ФП чистого BaTiO_3 или аномально большое увеличение температурного гистерезиса сегнетоэлектрического ФП.

Дифракционные спектры, полученные на дифрактометре высокого разрешения, позволили нам получить информацию о кристаллической структуре частиц BaTiO_3 при нагреве и охлаждении, но никакого изменения температуры фазового перехода и/или расширения температурного гистерезиса ФП в частицах BaTiO_3 в композитах обнаружено не было [11]. Это позволяет исключить взаимосвязь максимума диэлектрической проницаемости композитов, наблюдающегося при нагреве при температуре 147 $^\circ\text{C}$, с фазовым переходом в частицах BaTiO_3 .

Далее мы исследовали температурную эволюцию кристаллической структуры NaNO_2 . Известно, что интенсивность упругих брэгговских пиков пропорциональна квадрату структурного фактора, для которого в случае нитрита натрия можно записать следующее выражение:

$$F^2 = F_{\text{real}}^2 + \eta^2 F_{\text{im}}^2, \quad (1)$$

где F_{real} и F_{im} — действительная и мнимая части структурного фактора, а η — сегнетоэлектрический параметр порядка. Среди всех упругих пиков в NaNO_2 можно выделить две группы с существенно различающимися величинами F_{real} и F_{im} : для части отражений $F_{\text{real}}^2 \gg F_{\text{im}}^2$, и интенсивность таких упругих пиков не зависит от параметра порядка (например, (101), (020), (200), (121)), а для второй группы $F_{\text{real}}^2 \ll F_{\text{im}}^2$, и их интенсивность пропорциональна квадрату параметра порядка η . К последним относятся, например, пики (022), (123), (130), (042) [12]. На вставке к рис. 1 показана температурная зависимость интегральной интенсивности, нормированной на значение при комнатной температуре, двух пиков NaNO_2 (022) и (121) с близкими значениями переданного импульса Q . Отметим, что изменение интенсивности рефлекса (121) определяется только фактором Дебая–Валлера. Таким образом, непосредственно из дифракционных данных можно получить информацию о температурной зависимости параметра порядка.

Полученные дифракционные спектры для чистого нитрита натрия и композитов обрабатывались с использованием метода полного профилевого анализа. На

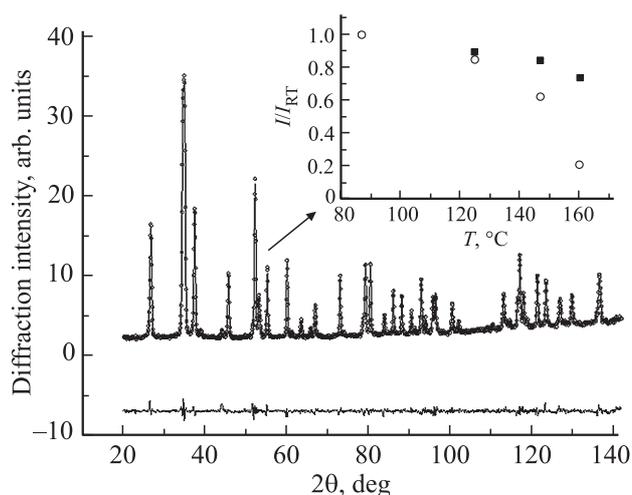


Рис. 1. Дифрактограмма, полученная для композита $0.9\text{NaNO}_2 + 0.1\text{BaTiO}_3$ при $T = 87^\circ\text{C}$ (точки), рассчитанный профиль (сплошная линия) и невязка (внизу рисунка). На вставке показаны температурные зависимости интегральной интенсивности, нормированной на значение при комнатной температуре, пиков (022) (кружки) и (121) (квадраты).

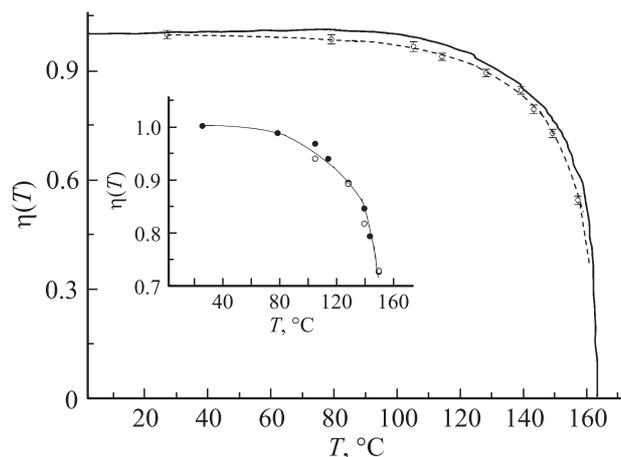


Рис. 2. Температурные зависимости параметра порядка $\eta(T)$ чистого NaNO_2 [14] (сплошная линия) и композита с $x = 0.1$ (точки, штриховая линия — результат процедуры сглаживания). На вставке приведены значения $\eta(T)$ при нагреве (темные кружки, сплошная линия) и охлаждении (светлые кружки) для композита.

рис. 1 приведены экспериментальная дифрактограмма с наложенным рассчитанным профилем для одного из образцов при $T = 87^\circ\text{C}$ в режиме нагрева. Модель двухфазной смеси NaNO_2 и BaTiO_3 дает хорошее качество подгонки экспериментальных спектров, значения R -фактора находятся в пределах 3–5%. Ошибки, если они не указаны, не превосходят размера символа.

Появление несоразмерной фазы сопровождается возникновением сверхструктурных рефлексов типа $(h \pm \delta k l)$ с $k \neq 0$ ($\delta = 0.1\text{--}0.12$) [13]. Разница в межплоскостных расстояниях между основным пиком (020)

и его спутником при температуре $T = 140^\circ\text{C}$ составляет 0.008 \AA , что является экспериментально наблюдаемой величиной на ФДВР. Однако появления этих сверхструктурных рефлексов в дифракционных спектрах композитов нам обнаружить не удалось; возможно, набранная во время измерений статистика оказалась недостаточной для выделения слабых спутников на фоне интенсивных брэгговских рефлексов. С другой стороны, появление значительной (согласно данным [9]) доли несоразмерной фазы в композитах при нагреве и ее отсутствие при охлаждении должно приводить к существенной разнице в зависимостях $\eta(T)$, полученных при разных температурных режимах, так как интенсивность упругих пиков пропорциональна объему материала, находящемуся в данной фазе. Таким образом, в эксперименте должна была бы наблюдаться разница в температурных зависимостях параметра порядка, полученных при нагреве и охлаждении.

Из результатов подгонки дифракционных спектров мы получили температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка $\eta(T)$ для чистого NaNO_2 и композитов. На рис. 2 представлена зависимость $\eta(T)$ для композита с $x = 0.1$. Данные зависимости практически совпадают при нагреве и охлаждении (вставка к рис. 2). Зависимости $\eta(T)$ для композитов с $x = 0.05$ и 0.1 не различаются в пределах ошибок. Из рис. 2 видно, что во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается только некоторое уменьшение параметра порядка (как и в работе [11]) в композитах по сравнению с параметром порядка порошка чистого NaNO_2 , однако никаких особенностей на зависимости $\eta(T)$ в композитах вблизи температурной точки 147°C ни при нагреве, ни при охлаждении нами не обнаружено.

Таким образом, проведенные исследования температурной эволюции структуры композитов показали, что нет оснований связывать наблюдающуюся при $T = 147^\circ\text{C}$ аномалию диэлектрического отклика композитов с фазовым переходом NaNO_2 в несоразмерную фазу.

На следующем этапе работы мы провели сравнительные исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрического отклика рассматриваемых композитов и чистого нитрита натрия. На рис. 3 приведены зависимости $\epsilon'(T)$ для исследованных образцов на частоте 5 Hz . Легко видеть, что значения диэлектрической проницаемости композитов при нагреве и охлаждении существенно различаются: при нагреве имеется явный максимум при 147°C .

Для прояснения природы этой аномалии диэлектрического отклика был проведен анализ частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ в широком диапазоне температур при нагреве и охлаждении для композитов с $x = 0.05$ и 0.1 , а также чистого NaNO_2 . Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при температуре $T = 146^\circ\text{C}$ приведены на рис. 4.

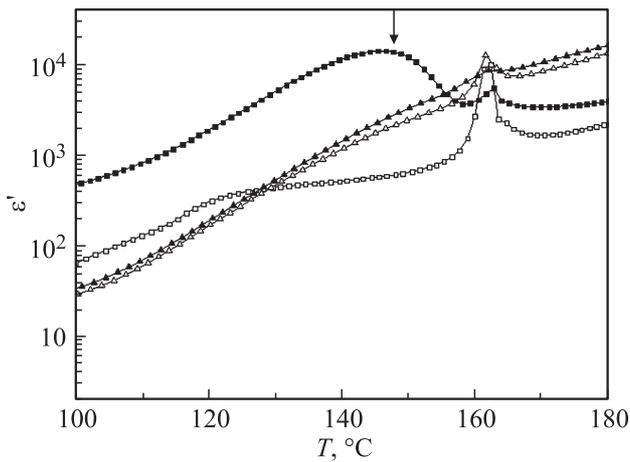


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ композита с $x = 0.05$ (квадраты) и чистого NaNO_2 (треугольники) на частоте 5 Hz при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Стрелка указывает на положение максимума ϵ' при 147°C .

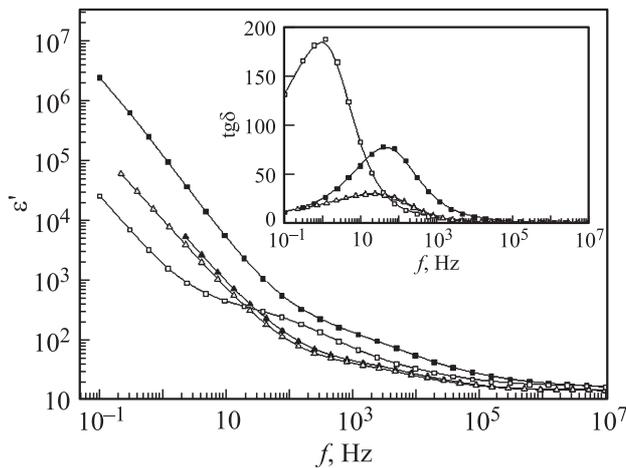


Рис. 4. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (на вставке) композита с $x = 0.05$ (квадраты) и чистого NaNO_2 (треугольники) при $T = 146^\circ\text{C}$ при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы).

Можно отметить, что как в композитах, так и в порошке чистого NaNO_2 наблюдается заметная низкочастотная дисперсия при частотах меньше 10 Hz, а также явно выраженный максимум на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4). В области низких частот ($f < 10\text{ Hz}$) при нагреве диэлектрическая проницаемость композитов существенно выше, чем диэлектрическая проницаемость чистого NaNO_2 , а при охлаждении, наоборот, ниже. В низкочастотной области диэлектрическая проницаемость композитов при нагреве и охлаждении заметно различается, в то же время для чистого NaNO_2 существенных различий не наблюдается.

Для аппроксимации частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости использова-

лась функция, включающая вклады n релаксационных процессов обобщенного вида Коул–Коула (СС), проводимости на постоянном токе (далее DC-проводимость) и ϵ_∞ :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \text{CC}_i + j \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\omega \epsilon_0}$$

$$= \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \epsilon_i}{1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i}} + j \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\omega \epsilon_0}, \quad (2)$$

где $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ — вклад фоновых мод и электронной поляризуемости, $\tau = 1/f$ — характерное время (частота) релаксации, α — параметр, характеризующий ширину функции распределения времен релаксации, σ_{DC} — DC-проводимость (проводимость на постоянном токе). Вычисление параметров аппроксимации производилось по методу Левенберга–Маркварта [15]. Наилучшее качество описания частотных зависимостей чистого NaNO_2 во всем температурном диапазоне достигалось при подгонке тремя СС-релаксационными вкладками с характерными релаксационными частотами $f \sim 0.1\text{--}1\text{ Hz}$ (процесс 1), $f \sim 1\text{--}10\text{ Hz}$ (процесс 2) и $f \sim 10\text{--}100\text{ kHz}$ (процесс 3). В композитах помимо этих процессов удалось также выделить дополнительный вклад в диэлектрический отклик на частотах $f \sim 0.1\text{--}1\text{ kHz}$, связанный, по-видимому, с релаксационным процессом в BaTiO_3 .

На рис. 5 приведены температурные зависимости $\Delta \epsilon$ для всех релаксационных процессов в композитах и чистом NaNO_2 при нагреве и охлаждении.

Наибольший вклад в диэлектрическую проницаемость вносят низкочастотные релаксационные процессы 1 и 2. Если сравнивать температурное поведение $\Delta \epsilon$ для процессов 1–3 в композитах и чистом веществе, то можно видеть, что при нагреве в композитах помимо пика в области фазового перехода наблюдаются максимумы $\Delta \epsilon$ при $T = 147^\circ\text{C}$ для процессов 1 и 2, который отсутствует в чистом NaNO_2 . Для высокочастотного процесса 3 подобный максимум не наблюдается (рис. 5). $\Delta \epsilon(T)$ для релаксационного процесса 4, относящегося к BaTiO_3 , имеет максимум в области температуры $T \sim 123^\circ\text{C}$, соответствующей фазовому переходу в BaTiO_3 .

На рис. 6 приведены температурные зависимости σ_{DC} при нагреве и охлаждении для композитов и чистого NaNO_2 . При температуре $T \sim 147^\circ$ при нагреве в композитах наблюдается максимум DC-проводимости. При охлаждении он отсутствует, и во всем диапазоне температурная зависимость проводимости монотонна, как и в чистом NaNO_2 . На вставке к рис. 6 зависимости приведены для наглядности в аррениусовских координатах для композита с $x = 0.05$ и чистого NaNO_2 . Хорошо видно, что на зависимости $\ln \sigma(T^{-1})$ для композита при нагреве можно выделить два участка, близких к линейному виду, что соответствует закону $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E_a}{kT})$ для термоактивационного механизма проводимости. Энергии активации, отвечающие линейным участкам ниже

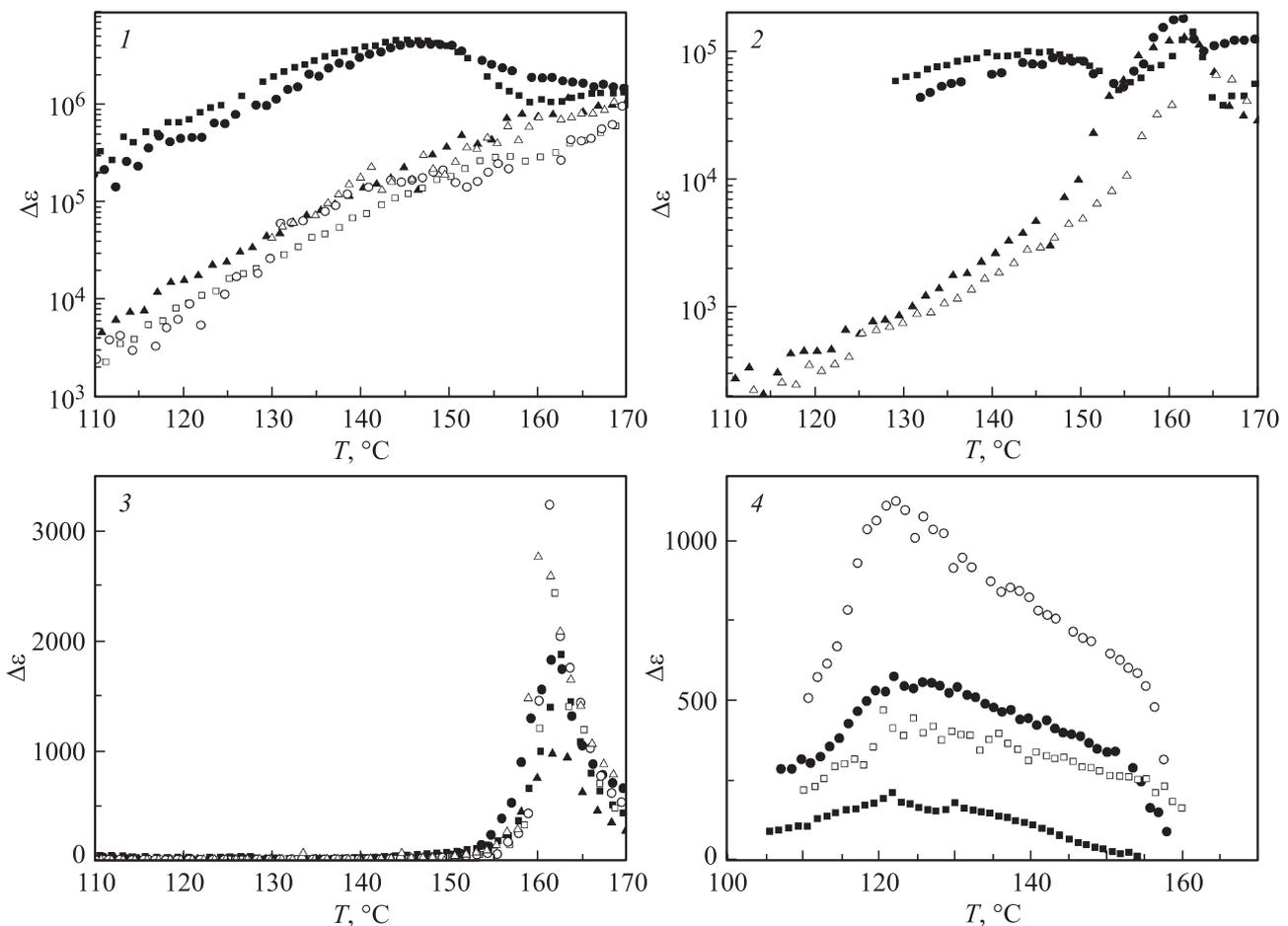


Рис. 5. Температурные зависимости параметров $\Delta\varepsilon$ релаксационных процессов 1–3 (которые наблюдаются как в чистом NaNO_2 , так и в композитах) и процесса 4 (наблюдается только в композитах) для образцов с $x = 0.05$ (квадраты), 0.1 (кружки) и чистого NaNO_2 (треугольники) при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы).

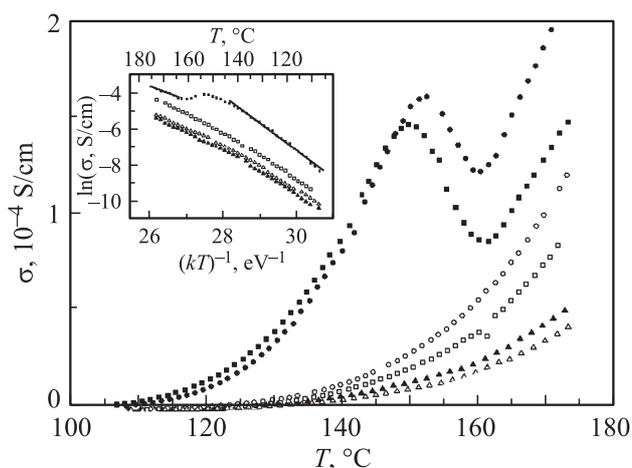


Рис. 6. Температурные зависимости σ_{DC} для композитов с $x = 0.05$ (квадраты), 0.1 (кружки) и чистого NaNO_2 (треугольники) при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы). На вставке показаны зависимости в аррениусовских координатах для композита с $x = 0.05$ и чистого NaNO_2 (обозначения те же).

и выше температуры максимума соответственно, составляют $E_{\text{low}T} = 1.35 \pm 0.02$ eV, $E_{\text{high}T} = 0.78 \pm 0.04$ eV для состава с $x = 0.05$ и $E_{\text{low}T} = 1.52 \pm 0.03$ eV, $E_{\text{high}T} = 0.82 \pm 0.05$ eV для состава с $x = 0.1$.

Релаксационные процессы с максимумом $\Delta\varepsilon$ при $T \sim 147^\circ\text{C}$ имеют достаточно большие значения времен релаксации порядка $\tau \sim 1\text{--}10$ с. Такие медленные процессы могут быть связаны с образованием пространственных зарядов на границах кристаллитов, зерен, на границах доменов. В композитах, включающих области с различной диэлектрической проницаемостью и проводимостью, заряды также могут накапливаться на границах раздела этих областей (поляризация Максвелла–Вагнера). Образовавшийся пространственный заряд обуславливает появление макроскопической поляризации (объемно-зарядовая, или миграционная, поляризация). Уменьшение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике при нагревании в области температур ниже точки Кюри сопровождается появлением нескомпенсированных зарядов на границах частиц титаната бария, находящихся в локальном эффективном электрическом

поле поляризованных доменов NaNO_2 , что приводит к росту объемно-зарядовой поляризации. Уменьшение проницаемости выше $T \sim 147^\circ\text{C}$ может быть связано с „рассасыванием“ заряда на границах в результате активации процесса проводимости в частицах BaTiO_3 при этой температуре (рис. 6). При охлаждении вклад этих зарядов в поляризацию композита незначителен ввиду того, что охлаждение начинается из области температур, при которых NaNO_2 находится в параэлектрической фазе, в которой спонтанная поляризация отсутствует. Этим можно объяснить отсутствие максимума диэлектрической проницаемости при $T \sim 147^\circ\text{C}$ при охлаждении.

4. Заключение

Было проведено комплексное исследование температурной эволюции структуры и диэлектрического отклика композитов $(1-x)\text{NaNO}_2 + x\text{BaTiO}_3$ двух составов — с $x = 0.05$ и 0.1 (с размерами частиц BaTiO_3 $5\text{--}30\ \mu\text{m}$) — и чистого NaNO_2 в интервале температур $25\text{--}187^\circ\text{C}$ при нагреве и охлаждении.

Анализ температурной эволюции структуры композитов, в частности параметра порядка $\eta(T)$, показал, что нет оснований связывать наблюдаемую при $T \sim 147^\circ\text{C}$ аномалию диэлектрического отклика композитов с фазовым переходом NaNO_2 в несоразмерную фазу.

Проведенный анализ частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости указанных выше композитов и чистого NaNO_2 позволил выделить низкочастотные релаксационные процессы (частота релаксации $f \sim 0.1\text{--}10\ \text{Hz}$), температурное поведение которых принципиально различается в композите и чистом веществе. В композитах при нагреве при $T \sim 147^\circ\text{C}$ наблюдаются максимумы $\Delta\epsilon$ этих процессов, при охлаждении они отсутствуют (в чистом NaNO_2 пики на температурной зависимости $\Delta\epsilon$ релаксационных процессов с близкой частотой релаксации наблюдаются только при температуре Кюри). Примерно при той же температуре $T \sim 147^\circ\text{C}$ в композитах наблюдается максимум DC-проводимости. Проведенный анализ диэлектрического отклика и результаты структурных исследований позволяют связать появление аномалии диэлектрического отклика в композитах при нагреве с процессами накопления и „рассасывания“ зарядов на границах частиц BaTiO_3 .

Список литературы

- [1] Е.В. Стукова, С.В. Барышников. Перспективные материалы **13**, 801 (2011).
- [2] E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov. World J. Eng. **3**, 1055 (2010).
- [3] E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov. Inorgan. Mater.: Appl. Res. **2**, 5, 434 (2011).
- [4] Е.В. Стукова, В.В. Маслов, С.В. Барышников. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена **138**, 58 (2011).
- [5] Ю.А. Шацкая. Изв. Самар. науч. центра РАН **13**, 4, 141 (2011).

- [6] Ю.А. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки **1** (94), 36 (2011).
- [7] Е.В. Стукова, С.В. Барышников, Е.Ю. Королева, А.Ю. Миллинский. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки **1** (213), 21 (2015).
- [8] M.I. Kay. Ferroelectrics **4**, 235 (1973).
- [9] Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки **4** (158), 22 (2012).
- [10] E.M. Horst, J.K. Walter, J. Albers. Ferroelectrics Lett. **15**, 101 (1993).
- [11] А.А. Набережнов, О.А. Алексеева, Е.В. Стукова, С.В. Борисов, В.Г. Симкин. ЖТФ **85**, 12, 156 (2015).
- [12] A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner. Eur. Phys. J. E **12**, s21 (2003).
- [13] D. Durand, R. Papoulet, R. Currat, M. Lambert, J.F. Legrand, F. Mezei. Phys. Rev. B **43**, 10690 (1991).
- [14] A. da Costa Lamas, S.-L. Chang, S. Caticha-Ellis. Phys. Status Solidi A **68**, 173 (1981).
- [15] P.E. Gill, W. Murray. SIAM J. Numerical Anal. **15**, 5, 977 (1978).