

Эффекты, связанные с ограниченной геометрией, в нанокompозитах на основе мезопористых матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15, содержащих наночастицы нитрита натрия

© А.А. Набережнов,¹ Е.В. Стукова,² О.А. Алексеева,³ С.А. Новикова,⁴ А. Franz⁵

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Амурский государственный университет,
675027 Благовещенск, Амурская обл., Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036, Красноярск, Россия

⁵ Helmholtz Zentrum Berlin, Hahn Meitner Platz 1,
14109 Berlin, Germany

e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 мая 2019 г.

В окончательной редакции 24 мая 2019 г.

Принято к публикации 10 июня

Из анализа температурной эволюции дифракционных спектров рассеяния нейтронов на композитах, полученных при введении нитрита натрия в поры мезопористых матриц 2D-SBA-15 (средний диаметр пор 69(4) Å) и 3D-SBA-15 (средний диаметр пор 94(5) Å), получены температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка для наноструктурированного нитрита натрия при нагреве и охлаждении. Показано, что при нагреве для обоих нанокompозитных материалов фазовый переход в параэлектрическую фазу происходит при $T_C = 433 \pm 1$ К. Определены размеры наночастиц в обоих нанокompозитах и установлено, что их размер уменьшается при нагреве при приближении к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Обнаружен температурный гистерезис (~ 15 – 20 К) в температурной зависимости параметра порядка между режимами нагрева и охлаждения.

Ключевые слова: ограниченная геометрия, нанокompозитные материалы, дифракция нейтронов, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48497.207-19

Введение

Массивный нитрит натрия принадлежит к семейству сегнетоэлектриков типа „порядок–беспорядок“, наличие спонтанной поляризации, направленной вдоль оси **b**, связано с упорядочением в сегнетоэлектрической фазе групп NO₂, сопровождаемым смещением ионов натрия. В высокотемпературной фазе соответствующие кристаллографически эквивалентные позиции заселены равновероятно. Физической реализацией параметра порядка η в этом соединении в сегнетоэлектрической фазе является разность $\eta = f_1 - f_2$ [1], где f_1 и f_2 — заселенности вышеупомянутых позиций групп NO₂. При низких температурах и вплоть до ~ 436 К массивный нитрит натрия находится в сегнетоэлектрической фазе ($a = 3.57$ Å, $b = 5.578$ Å, $c = 5.39$ Å) с орторомбической симметрией (пространственная группа $Im2m$), в области 436–437 К существует несоразмерная фаза, а выше 437 К NaNO₂ переходит в параэлектрическую фазу с пространственной группой $Immm$. Ранее было показано, что для нанокompозитных материалов (НКМ), содержащих наночастицы NaNO₂ и полученных при

внедрении последнего в пористые матрицы (боросиликатные стекла [2–4], искусственные опалы [5,6] и каналы хризотилового асбеста [7]), наблюдается значительная модификация макроскопических свойств (в том числе и температурной зависимости параметра порядка) при уменьшении характерного среднего диаметра пор и соответственно размера наночастиц. Так, в работе [8] был установлен критический размер (около 50–55 nm) наночастиц нитрита натрия в пористых стеклах (Porous Glasses — PG), меньше которого наблюдается смена фазового перехода (ФП) первого рода, характерного для массивного материала, на ФП второго рода, который наблюдался в НКМ с NaNO₂ для пористых стекол со средним диаметром пор 3 и 7 nm. Мезопористые силикатные матрицы типа SBA-15 впервые были получены в работе [9] и представляли собой массив двумерных гексагонально-упорядоченных (пространственная группа $P6mm$) каналов. Диаметр канала можно варьировать управляемым образом в диапазоне 40–300 Å, причем дисперсия диаметров оказывается весьма небольшой. Позднее [10,11] были получены 3D-матрицы SBA-15, в которых симметрия каналов является кубической (про-

странственная группа $Ia\bar{3}d$). Было также показано [12], что в 3D-SBA-15 существуют 2 типа пор: гексагонально-упорядоченные каналы, локально разупорядоченные и случайно распределенные слившиеся поры. При увеличении температуры гидротермической обработки размер упорядоченных каналов изменяется слабо, в то время как характерный размер слившихся пор и вклад этой фракции увеличивается и, в конце концов, становится преобладающим. Следует отметить, что матрицы SBA и PG состоят в основном из диоксида кремния и отличаются только топологией пор: в первом случае мы имеем дело с регулярной системой пор, а во втором — со случайной 3D-дендритной системой взаимосвязанных пор, поэтому можно ожидать общности эффектов (при одинаковых размерах внедренных наночастиц), связанных с влиянием ограниченной геометрии на свойства внедренных материалов. Были проведены исследования [13] температурной и частотной зависимостей диэлектрического отклика НКМ „нитрит натрия+SBA“ и показано, что для наночастиц нитрита натрия в матрицах SBA значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' на низких частотах примерно в 10 раз больше, чем для массивного материала, что, в целом, соответствует данным, полученным для НКМ на основе пористых стекол, содержащих наночастицы NaNO_2 [2,5,8]. В то же время структурных исследований НКМ на основе матриц SBA ранее не проводилось, и особенности температурной эволюции структуры оставались неизученными. Следует также отметить, что средние диаметры пор (для 2D-SBA-15 — $69 \pm 4 \text{ \AA}$, для 3D-SBA-15 — $94 \pm 5 \text{ \AA}$) хорошо соответствуют средним диаметрам пор в PG, на основе которых были получены НКМ PG + NaNO_2 и для которых наблюдались изменения рода сегнетоэлектрического фазового перехода [3,8], резкий рост действительной и мнимой части диэлектрического отклика в параэлектрической фазе [2,5] и другие аномалии макроскопических свойств при уменьшении диаметра каналов в пористых матрицах, в частности в пористых стеклах, хризотилловых асбестах и искусственных опалах [4–8,14–17].

1. Приготовление образцов и эксперимент

Матрицы были изготовлены в ИХХТ СО РАН по технологии, близкой к изложенной в работе [18]. В использованных нами матрицах 2D-SBA-15 представляли собой гранулы с гексагонально-упорядоченными системами 1D-каналов с диаметром $69 \pm 4 \text{ \AA}$, толщина стенок между каналами — $33.7 \pm 2.0 \text{ \AA}$, а параметр ячейки гексагональной упаковки составлял $102.8 \pm 6.2 \text{ \AA}$. 3D-SBA-15 отличались тем, что в стенках 1D-каналов имеются субмезопоры („разрывы“ со средним диаметром около 20 \AA) [13]. Диаметр канала для этих матриц составлял $94 \pm 5 \text{ \AA}$, толщина стенок $28(2) \text{ \AA}$, а параметр ячейки — $122.6 \pm 7.4 \text{ \AA}$. Внедрение сегнетоэлектрика

NaNO_2 в поры наноразмерных силикатных матриц проводилось из водного раствора в АМГУ. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Порошок мезопористого вещества засыпался в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Данная процедура выполнялась 3 раза для повышения коэффициента заполнения пор сегнетоэлектриком. Контроль степени заполнения проводился с помощью взвешивания образцов до и после заполнения. Степень заполнения составляла 60–70%. Измерения температурной эволюции кристаллической структуры НКМ SBA-15 + NaNO_2 проводились на нейтронном дифрактометре высокого разрешения E9 (реактор BER II, Helmholtz Zentrum Berlin, Германия) при нагреве и охлаждении. Измерения дифракционных спектров массивного нитрита натрия (для уточнения инструментальной функции разрешения) и пустых пористых матриц проводились только при комнатной температуре. Длина волны падающих нейтронов была 1.798 \AA , температурный интервал измерений — RT — 450 К при нагреве и 450–380 К при охлаждении, т.е. выше и ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Стабильность поддержания температуры во время измерений была не хуже $\pm 0.5 \text{ К}$. Измерение одной температурной точки занимало от 4 до 8 часов экспериментального времени.

2. Результаты и обсуждение

При всех температурах на дифракционных спектрах обоих НКМ наблюдаются только упругие пики, соответствующие кристаллической структуре нитрита натрия, и диффузный фон от рассеяния на аморфном SiO_2 самой матрицы (рис. 1). Параметры решетки для наночастиц NaNO_2 при 300 К практически совпадают с данными, известными для массивного нитрита натрия [1,19], од-

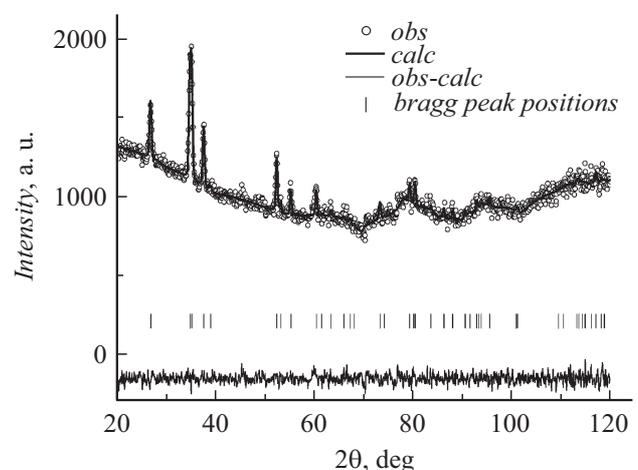


Рис. 1. Дифракционный спектр для НКМ 3D-SBA-15 + NaNO_2 при 300 К. Белые точки („obs“) — эксперимент, черная линия („calc“) подгонка, нижняя линия („obs–calc“) — невязка, вертикальные линии — положения упругих пиков.

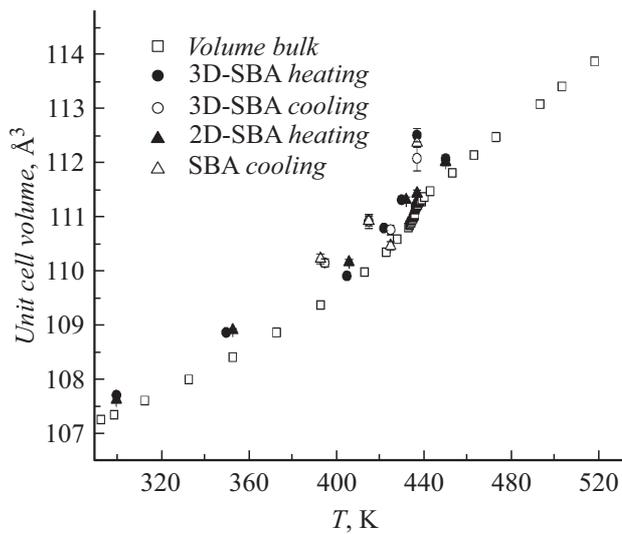


Рис. 2. Температурные зависимости объемов элементарной ячейки для массивного NaNO_2 (белые квадраты) [19] и НКМ: черные символы — нагрев, белые символы — охлаждение.

нако при повышении температуры параметры a и b становятся несколько больше. Эта тенденция сохранялась вплоть до перехода в параэлектрическую фазу. При охлаждении до 380 К температурная зависимость a и b практически совпадала с наблюдаемой при нагреве образца. Существенной разницы в температурных зависимостях параметров ячейки для НКМ на основе 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15 не обнаружено. Температурная зависимости объема элементарной ячейки для обоих НКМ и массивного материала (из работы [20]) приведены на рис. 2. На рис. 2 хорошо видно, что как для массивного, так и для наноструктурированного нитрита натрия наблюдается аномалия вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Означает ли это, что наночастицы NaNO_2 в данных матрицах SBA сохраняют свойства массивного материала, или же этот эффект связан с тем, что значительная часть нитрита натрия при изготовлении образца кристаллизуется не в порах матриц, а в виде достаточно больших по размеру кристаллитов, например, на поверхности гранул SBA или в пространстве между гранулами? Проанализируем сначала форму линии упругих отражений. Для массивного материала форма линии должна практически соответствовать функции разрешения (инструментальной функции) дифрактометра, а для наночастиц должно наблюдаться уширение линии из-за размерного эффекта [21,22] и возможного наличия упругих напряжений. В случае смеси массивного и наноструктурированного нитрита натрия в образце форма линии упругих пиков должна искажаться, и из этого искажения можно определить величину примеси массивного (или ультрадиспергированного) нитрита натрия. Так как уширение из-за размерного эффекта в целом пропорционально $1/\cos\theta$, а из-за упругих напряжений $\sim \tan\theta$ (здесь θ — угол рас-

сеяния), то для анализа были выбраны упругие пики при достаточно малых θ , где вкладом упругих напряжений можно пренебречь. На рис. 3 в качестве примера приведены отнормированные интенсивности упругого пика (020) для НКМ 3D-SBA-15 + NaNO_2 (сплошная линия) и для массивного нитрита натрия (штриховая линия „instrumental resolution“) при комнатной температуре. Хорошо видно, что пик (020) для НКМ явно шире, чем для массивного материала, как и должно быть для частиц нанометрового масштаба.

На следующем этапе из анализа дифракционных спектров были получены значения средних размеров наночастиц NaNO_2 , внедренных в пористые матрицы 2D-SBA и 3D-SBA, температурные зависимости которых приведены на рис. 4. Отметим, что средний размер частиц ($\sim 65\text{--}70\text{ nm}$ при комнатной температуре) значительно превышает диаметры каналов пористых матриц (диаметр канала $\sim 10\text{ nm}$). Таким образом, можно ожидать, что нитрит натрия в каналах формирует достаточно протяженные нанонити, т.е. наночастицы существенно анизотропны, а это, в свою очередь, может приводить к появлению преимущественной ориентации нанокристаллитов. В этом случае в эксперименте должно наблюдаться разное уширение дифракционных пиков с различными индексами Миллера, как это было показано на примере наночастиц свинца в пористых стеклах [23]. Проведенный анализ ширин дифракционных спектров с разными hkl показал, что такого эффекта для 3D-SBA-15 не наблюдается. Таким образом, можно утверждать, что в матрице 3D-SBA-15 наночастицы формируются в нескольких соседних каналах, так как существует коалесценция каналов, как показано для этой матрицы в работе [18]. В случае 2D-SBA-15 провести подобный анализ мы не смогли из-за недостаточной статистики.

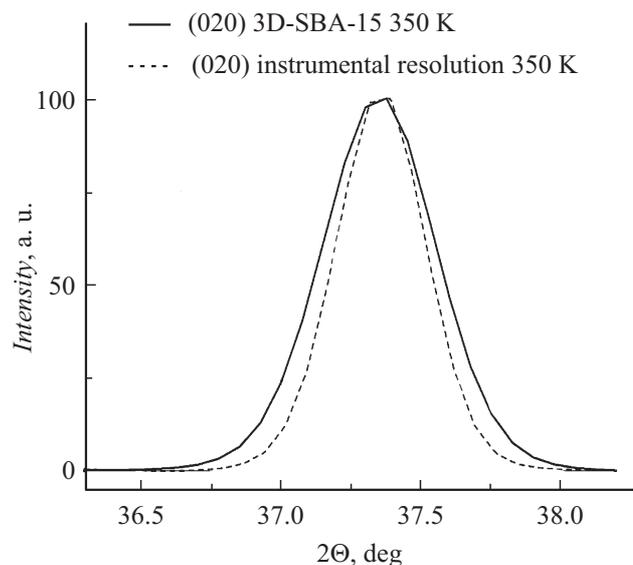


Рис. 3. Форма линии упругого пика (020) для НКМ 3D-SBA-15 + NaNO_2 (черная кривая) и инструментальное разрешение (штриховая линия) при комнатной температуре.

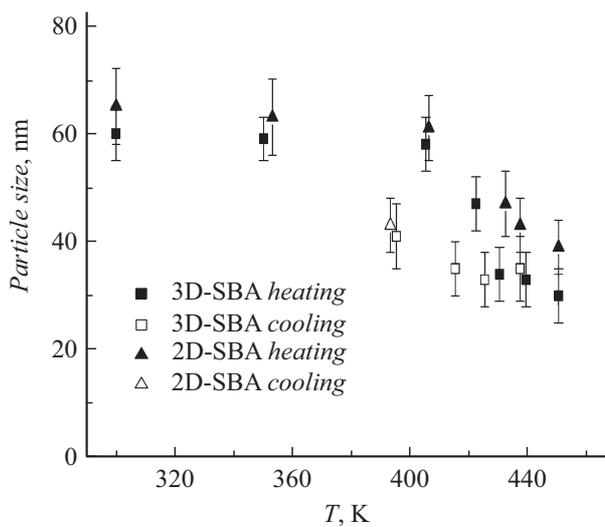


Рис. 4. Температурные зависимости размеров наночастиц нитрита натрия в НКМ 2D-SBA-15 + NaNO₂ (треугольники) и 3D-SBA-15 + NaNO₂ (квадраты). Черные символы — нагрев, белые символы — охлаждение.

При повышении температуры происходит уменьшение дифракционного размера частиц, причем наиболее резкий спад начинается в районе температуры 400 К, а вблизи температуры фазового перехода в параэлектрическую фазу происходит значительное (на 30–50%) уменьшение среднего диаметра наночастиц. Рассмотрим возможные микроскопические механизмы этого явления. Первый из них связан с понижением температуры плавления T_{melt} при уменьшении размера частиц [24,25], причем это понижение может достигать 100–200 К [26]. В случае массивного нитрита натрия температура плавления составляет около 554 К, и, в принципе, можно ожидать существенного понижения T_{melt} в условиях ограниченной геометрии. В то же время такое значительное уменьшение размера (на 30–50%) должно было бы привести к явно выраженному уменьшению интенсивности упругих пиков на дифракционных спектрах, так как интенсивность пропорциональна объему кристаллического материала, а рассеяние на расплавленном нитрите натрия привело бы к появлению некоторого дополнительного фона, структурированного вблизи этих упругих пиков. В эксперименте такого явления мы не наблюдали, и поэтому предположение о возможном „размерном“ плавлении следует отвергнуть. Второй механизм — это появление внутренних разрывов (в частности в перемычках, соединяющих соседние каналы при коалесценции) в самих наночастицах при нагреве. Причиной появления разрывов может быть сжатие самой матрицы при нагреве, так как SBA-15 в диапазоне 298–1573 К имеет большой отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР): $\alpha_a = -4.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [27]. При охлаждении из параэлектрической фазы происходит расширение матрицы и наблюдается тенденция восстановления размера наночастиц (рис. 4), однако недостаток экспериментального

времени не позволил нам проследить происходит ли это восстановление полностью при достижении комнатной температуры и за какое время.

Как было показано еще в работе [19], в сегнетоэлектрической фазе NaNO₂ существуют два типа (семейства) дифракционных пиков: интенсивности одного из них не зависят от сегнетоэлектрического параметра порядка η (например рефлексов (101), (020), (200) в случае дифракции нейтронов), а для другого (например (022), (132)) практически пропорциональны η^2 . Используя этот факт, мы получили температурные зависимости $\eta(T)$ для обоих типов НКМ: 2D-SBA-15 + NaNO₂ и 3D-SBA-15 + NaNO₂ (рис. 5); зависимость $\eta(T)$ для массивного нитрита натрия взята из работы [19] и приведена для сравнения. Легко видеть, что при нагреве кривая зависимости $\eta(T)$ для обоих НКМ лежит несколько ниже по сравнению с зависимостью для массивного материала, причем при всех температурах. Разница значений $\eta(T)$ для НКМ и для массивного материала в области температур до 400–410 К может быть связана с существованием поверхностного слоя, в котором сегнетоэлектрическое упорядочение разрушено. Предполагая, что в целом наночастица имеет цилиндрическую форму (или несколько цилиндров, связанных малыми перемычками), можно оценить толщину этого слоя, который составляет 7–9 Å, т. е. 1–2 соответствующих параметра ячейки NaNO₂. Эта оценка хорошо совпадает с толщиной граничного слоя для НКМ „пористое стекло–нитрит натрия“ в случае пористого стекла со средним диаметром пор 20 nm [6].

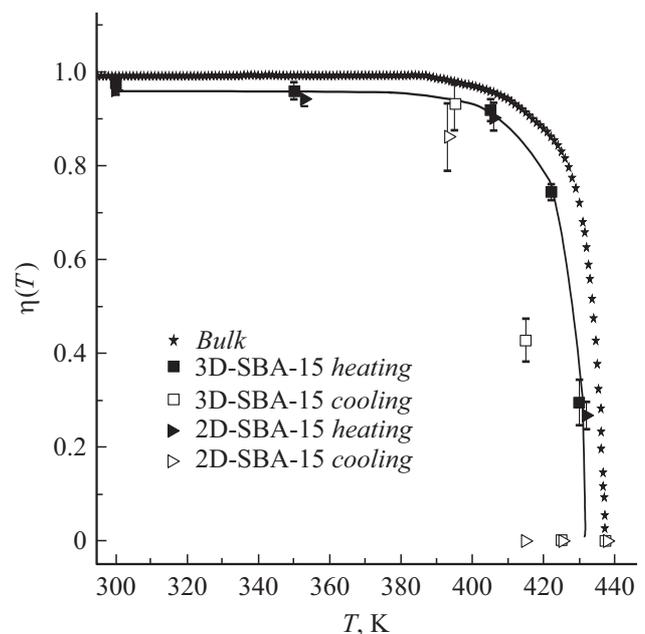


Рис. 5. Температурные зависимости параметра порядка в НКМ 2D-SBA-15 + NaNO₂ (треугольники) и 3D-SBA-15 + NaNO₂ (квадраты). Черные символы — нагрев, белые символы — охлаждение. Черные звезды — зависимость $\eta(T)$ для массивного NaNO₂ [19]

Из экстраполяции зависимостей $\eta(T)$ при высоких температурах получены оценки температуры Кюри T_C в данных НКМ: $T_C = 433(1)$ К, что совпадает со значением, полученным из данных диэлектрической спектроскопии [13]. Здесь следует обратить внимание на то, что выше 415 К размер наночастиц нитрита натрия становится меньше критического ($\sim 50\text{--}55$ нм) [8], для которых T_C должна быть ниже 426 К [3], а сам ФП становится ФП второго рода. В данном эксперименте даже при 430 К сегнетоэлектрический дальний порядок не исчезает: величина η при 430 К составляет 0.29 ± 0.05 для НКМ 3D-SBA-15 + NaNO₂ и 0.27 ± 0.03 для НКМ 2D-SBA-15 + NaNO₂. Наиболее вероятной причиной этого эффекта является влияние матрицы, а именно ее сжатие при повышении температуры. Действительно, согласно фазовой диаграмме „температура–давление“ для NaNO₂, приведенной в работе [28], увеличение давления приводит к повышению T_C . Таким образом в данных НКМ существует конкуренция двух процессов: с одной стороны, уменьшение размера наночастицы должно вести к понижению T_C , а, с другой стороны, сжатие матрицы должно повышать T_C , что, в конечном счете, и приводит к величине $T_C = 433$ К. В принципе появление упругих напряжений (или их изменение) в области температуры ФП можно определить из анализа изменения формы линии упругих пиков при больших переданных импульсах Q . Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют провести подобный анализ, но мы планируем провести более детальные исследования в ближайшее время на дифрактометре высокого разрешения HRFD в ОИЯИ (г. Дубна).

Температурная зависимость $\eta(T)$ в данных НКМ демонстрирует значительный температурный гистерезис: при охлаждении появление сегнетоэлектрической фазы в НКМ 3D-SBA-15 + NaNO₂ происходит в температурном интервале 415–425 К, в НКМ 2D-SBA-15 + NaNO₂ 400–415 К. Согласно данным [8] о T_C для наночастиц NaNO₂ со средним размером в диапазоне 30–40 нм (как в наших образцах при охлаждении — рис. 4) при ФП в сегнетоэлектрическое состояние следует ожидать понижения температуры Кюри до ~ 420 К, что мы и наблюдали для данных НКМ.

Отметим также, что величина температурного гистерезиса в поведении $\eta(T)$ в данных нанокompозитах составляет около 15–20 К. Ранее значительное увеличение температурного гистерезиса при фазовом переходе в NaNO₂ в условиях ограниченной геометрии было обнаружено для НКМ, в которых в качестве пористых матриц были использованы искусственные опалы [4,6] и пористые стекла [29] со средним диаметром пор 46 нм, величины гистерезиса в которых составляли порядка 10 К.

Используя тот факт, что при охлаждении при $T = 425$ К параметр порядка $\eta = 0$ (ошибка определения этого параметра составляет ± 0.04), мы определили возможную примесь массивного материала. Действительно, при этой температуре для массивного материала

$\eta = 0.81$ (рис. 5), тогда вклад в интенсивность пика (022) от массива будет $I \sim V_{\text{mass}}\eta^2$, т. е. $0.66V_{\text{mass}}$; вкладом в интенсивность от наноструктурированного нитрита натрия при этой температуре можно пренебречь в силу его малости. Если относительная примесь массивного нитрита натрия составляет порядка 10% от массы наноструктурированного NaNO₂, то интенсивность отражения (022) для всего НКМ будет (при 425 К) ~ 0.066 от интенсивности рефлекса (022) при комнатной температуре, что, в свою очередь, даст некое фиктивное значение η для всего нанокompозита ~ 0.25 . Такая величина параметра порядка η намного превосходит ошибку ее определения при 425 К и должна была бы быть зарегистрирована. Таким образом, можно сделать вывод, что примесь массивного нитрита натрия в данных НКМ меньше 10%.

Заключение

В работе проведено исследование температурной эволюции кристаллической структуры NaNO₂, внедренного в нанопористые матрицы 3D-SBA-15 и 2D-SBA-15 методом дифракции нейтронов. Определены характерные размеры наночастиц NaNO₂ в порах матриц и показано, что при повышении температуры выше 410 К (при приближении к T_C) эти размеры уменьшаются. Наиболее вероятной причиной этого эффекта является сжатие самой матрицы при нагреве. Получены температурные зависимости параметра порядка $\eta(T)$ для данных НКМ и установлено, что при нагреве ФП в параэлектрическую фазу происходит при $T_C = 433 \pm 1$ К. При охлаждении наблюдается значительный температурный гистерезис в зависимости $\eta(T)$ порядка 15–20 К. Установлена роль матрицы в модификации свойств НКМ. Показано, что примесь массивного материала в данных НКМ не превышает 5%.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 19-02-00760). В Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого исследования выполнялись в рамках тематики проекта 3.1150.2017/4.6. В АмГУ работа выполнена при частичной поддержке проекта Минобрнауки РФ 3.5512.2017/8.9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kay M.I. // *Ferroelectrics*. 1972. Vol. 4. P. 235.
- [2] Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu.A., Savenko B.N., Vakhrushev S.B. // *Ferroelectric Lett.* 1996. Vol. 20. P. 143.

- [3] Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., Dorner B. // Eur. Phys. J. E. 2003. Vol. 12. P. s21.
- [4] Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G. // J. Phys. Condens. Mat. 1996. Vol. 8. P. L203.
- [5] Kinka M., Banys J., Naberezhnov A. // Ferroelectrics. 2007. Vol. 348. P. 67.
- [6] Бескровный А.И., Василовский С.Г., Вахрушев С.Б., Курдюков Д.А., Зворыкина О.И., Набережнов А.А., Окунева Н.М., Товар М., Rysiakiewicz-Pasek E., Jagus P. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 5. С. 1021.
- [7] Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu., Naberezhnov A., Simkin V., Smirnov O., Sotnikov A., Товар M., Vakhrushev S. // Physica B. 2004. Vol. 350. P. E1119.
- [8] Fokin A., Kumzerov Yu., Koroleva E., Naberezhnov A., Smirnov O., Товар M., Vakhrushev S., Glazman M. // J. Electroceram. 2009. Vol. 22. P. 270.
- [9] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. // Science. 1998. Vol. 279. P. 548.
- [10] Tian B., Liu X., Yu C., Gao F., Luo Q., Xie S., Tu B., Zhao D. // Chem. Commun. 2002. N 11. P. 1186.
- [11] Chan Y-T, Lin H-P, Mou C-Y, Liu S-T. // Chem. Commun. 2002. N 23. P. 2878.
- [12] Yuan P., Tan L., Pan D., Guo Y., Zhou L., Yang J., Zou J., Yu. C. // New J. Chem. 2011. Vol. 35. P. 2456.
- [13] Ефимова О.В., Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Суханов Р.В. // Вестник АМГУ. 2017. Т. 79. С. 165.
- [14] Vakhrushev S.B., Kumzerov Yu. A., Fokin A., Naberezhnov A.A., Zalar B., Lebar A., Blinc R. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. 132102.
- [15] Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V., Sun S.Y., Michel D., Böhlmann W. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. 104105.
- [16] Baryshnikov S.V., Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Michel D., Böhlmann W. // Ferroelectrics. 2008. Vol. 363. P. 177.
- [17] Rysiakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Urbanowicz A., Sieradzki A. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. Vol. 352. P. 4309.
- [18] Parfenov V.A., Ponomarenko I.V., Novikova S.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. В печати.
doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087
- [19] da Costa Lamas A., Chang S.-L., Caticha-Ellis S. // Phys. Status Solidi A. 1981. Vol. 68. P. 173.
- [20] Kucharczyk D., Pietraszko A., Lukaszewicz K. // Phys. Status Solidi A. 1976. Vol. 37. P. 287.
- [21] Thompson P., Cox D., Hastings B. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 20. P. 79.
- [22] Langford J.I. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 11. P. 10.
- [23] Golosovsky I.V., Delaplane R.G., Naberezhnov A.A., Kumzerov Yu.A. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. 132301.
- [24] Bertsch G. // Science. 1997. Vol. 277. P. 1619.
- [25] Takagi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. Vol. 9. P. 359.
- [26] Zhang M., Efremov M.Yu., Schiettekatte F., Olson E.A., Kwan A.T., Lai S.L., Wisleder T., Greene J.E., Allen L.H. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. N 15. P. 10548.
- [27] Shah P., Ramaswamy V. // Micropor. Mesopor. Mat. 2008. Vol. 114. P. 270.
- [28] Rapoport E. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. N 8. P. 2721.
- [29] Rysiakiewicz-Pasek E., Komar J., Ciżman A., Poprawski R. // J. Non-Cryst. Solids. 2010. Vol. 356. P. 661.