

06,11

## Релаксационные процессы в области структурных фазовых переходов на примере керамики на основе ниобата натрия

© О.В. Малышкина<sup>1</sup>, М. Али<sup>1,2</sup>, Н.Е. Малышева<sup>3</sup>, К.В. Пацуев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственной университет,  
Тверь, Россия

<sup>2</sup> Тверской государственной медицинский университет,  
Тверь, Россия

<sup>3</sup> Военная академия воздушно-космической обороны им. Маршала Советского Союза Г.К. Жукова,  
Тверь, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июля 2022 г.

В окончательной редакции 15 июля 2022 г.

Принята к публикации 19 июля 2022 г.

Проведены сравнительные исследования температурных зависимостей и дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамик ниобата натрия и ниобата натрия-лития. Показано, что структурный переход в *R*-фазу (370°C) керамики ниобата натрия является сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Для керамики ниобата натрия установлено существование трех принципиально различных механизмов релаксационных процессов — классического (дебаевского типа), линейного и резонансного, существование которых определяется структурной фазой. Добавление в состав керамики ниобата натрия 10% ниобата лития не только увеличивает температуру структурного фазового перехода, но и исключает механизмы возникновения резонансной дисперсии.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, бесвинцовые материалы, диэлектрическая проницаемость, релаксационные процессы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53649.461

### 1. Введение

Научный интерес к керамике ниобата натрия  $\text{NaNbO}_3$  (NN) вызван тем, что синтетический NN имеет семь различных структурных фаз [1–6], и, как следствие, большое количество разнородных фазовых переходов в температурном интервале 360–640°C. Согласно [2] в температурном интервале от 25 до 360°C возможно сосуществование сегнетоэлектрической фазы *Q* и антисегнетоэлектрической фазы *P*, зависящее от условий синтеза NN. При этом авторами [1], также отмечающими существование выше 25°C *Q*-фазы, не указана ее верхняя граница. Номинально сегнетоэлектрическим фазовым переходом считается фазовый переход при 640°C, поскольку это переход из тетрагональной  $T_2$  ( $P4/mbm$ )-фазы в кубическую  $U$  ( $Pm\bar{3}m$ ). Симметрия всех более низкотемпературных фаз (*R*, *S*,  $T_1$ ) допускает существование спонтанного дипольного момента на уровне элементарной ячейки. Соответствующие выводы сделаны авторами на основании детальных рентгеноструктурных исследований. В то же время отсутствуют данные об исследовании макроскопических диэлектрических и, в частности, сегнетоэлектрических свойств керамики NN в температурных интервалах, соответствующих высокотемпературным (начиная с *R*) фазам.

Ранее нами на основании исследований доменной структуры и макроскопической поляризации было показано [7,8], что образцы керамики NN, полученные в результате одиночного синтеза материала, облада-

ют при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами и, следовательно, находятся в *Q*-фазе.

К стабилизации *Q*-фазы, согласно [1,9], приводит замена ионов натрия ионами лития в концентрации более 3%, и образцы имеют структуру, характерную для однородных сегнетоэлектриков. В работе [10] отмечено, что замена ионов натрия ионами лития в 10% отношении позволяет получить керамику с сегнетоэлектрическими свойствами.

Поскольку большинство высокотемпературных исследований керамики на основе ниобата натрия посвящено исследованиям структурных особенностей, то представляет интерес анализ температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости данных материалов. Целью настоящей работы являлось исследование с использованием метода диэлектрической спектроскопии релаксационных процессов в образцах керамики на основе ниобата натрия: чистом NN и с добавлением 10 массовых %  $\text{LiNbO}_3$  (LNN).

Образцы керамики ниобата натрия и ниобата натрия-лития были получены при температуре спекания 1100°C и исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Твердофазный синтез материала для получения керамики NN осуществлялся тремя различными способами: одиночный синтез при температуре 650°C (NN650) или 700°C (NN700); и двойной синтез, оба при 700°C (NN700-700). Для керамики LNN синтез

материалов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{NaNbO}_3$  осуществлялся отдельно двойным синтезом.  $\text{LiNbO}_3$  при температуре  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaNbO}_3$  при температурах  $650$  и  $700^\circ\text{C}$ . Смешивание в пропорции  $10:90$  порошков  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{NaNbO}_3$  происходило перед прессованием образцов.

Исследования температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости осуществлялись в диапазоне частот от  $1\text{ Hz}$  до  $30\text{ MHz}$  при температурах от  $30$  до  $600^\circ\text{C}$ . Измерения проводились LCR методом с использованием фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd). Вектор-175 измеряет амплитуду и фазу сигнала (т.е. импеданс в комплексной форме), по которому программно рассчитываются основные диэлектрические параметры, считываемые на выходе прибора. В такой схеме измерения, в случае, когда в реактивной составляющей сопротивления преобладает индуктивность, емкость фиксируется как отрицательная величина. Простейшая физическая интерпретация отрицательной емкости состоит в том, что поляризация находится в противофазе с управляющим электрическим полем [11]. Поскольку расчет действительной части комплексной диэлектрической проницаемости осуществляется по формуле плоского конденсатора, мы по факту имеем отрицательную диэлектрическую проницаемость. Ее смысл в данной ситуации — наличие резонансных процессов в диэлектрическом отклике [12]. При обсуждении отрицательной емкости в литературе в первую очередь отмечают присутствие токов проводимости, наличие временной задержки в их протекании и возрастающую зависимость ток — время [13–15]. Если резонансные процессы в диэлектрическом отклике, подробно рассматриваемые в [11,12], автор связывает с упругой ионной поляризацией, имеющей место на оптических частотах, то процессы, приводящие к отрицательной емкости обусловленные временной задержкой в протекании тока, авторы [14,15] объясняют захватом носителей заряда на ловушках различной природы и наличием механизма проводимости аналогичного барьеру Шоттки. Последние могут иметь место только на сравнительно низких частотах.

## 2. Экспериментальные результаты

Существенное различие в ходе температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов NN (рис. 1, *a–c*), синтезированных по разным технологиям, наблюдалось в температурном интервале  $350–450^\circ\text{C}$ , соответствующему, согласно [1], *R*-фазе. Так, у образцов NN650 и NN700 (рис. 1, *a, b*) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается четко выраженный максимум, аналогичный максимуму диэлектрической проницаемости в точке Кюри сегнетоэлектрических материалов. У материала NN650 при  $T \sim 360^\circ\text{C}$ , у NN700 более размытый при  $T \sim 370^\circ\text{C}$  (температура перехода в *R*-фазу [1]). Таким образом, естественно предположить существование при этой температуре структурного перехода из сегнетоэлектрической *Q*-фазы в *R*-фазу. Данный максимум имеет место на частотах от  $1\text{ Hz}$  до  $5\text{ MHz}$ .

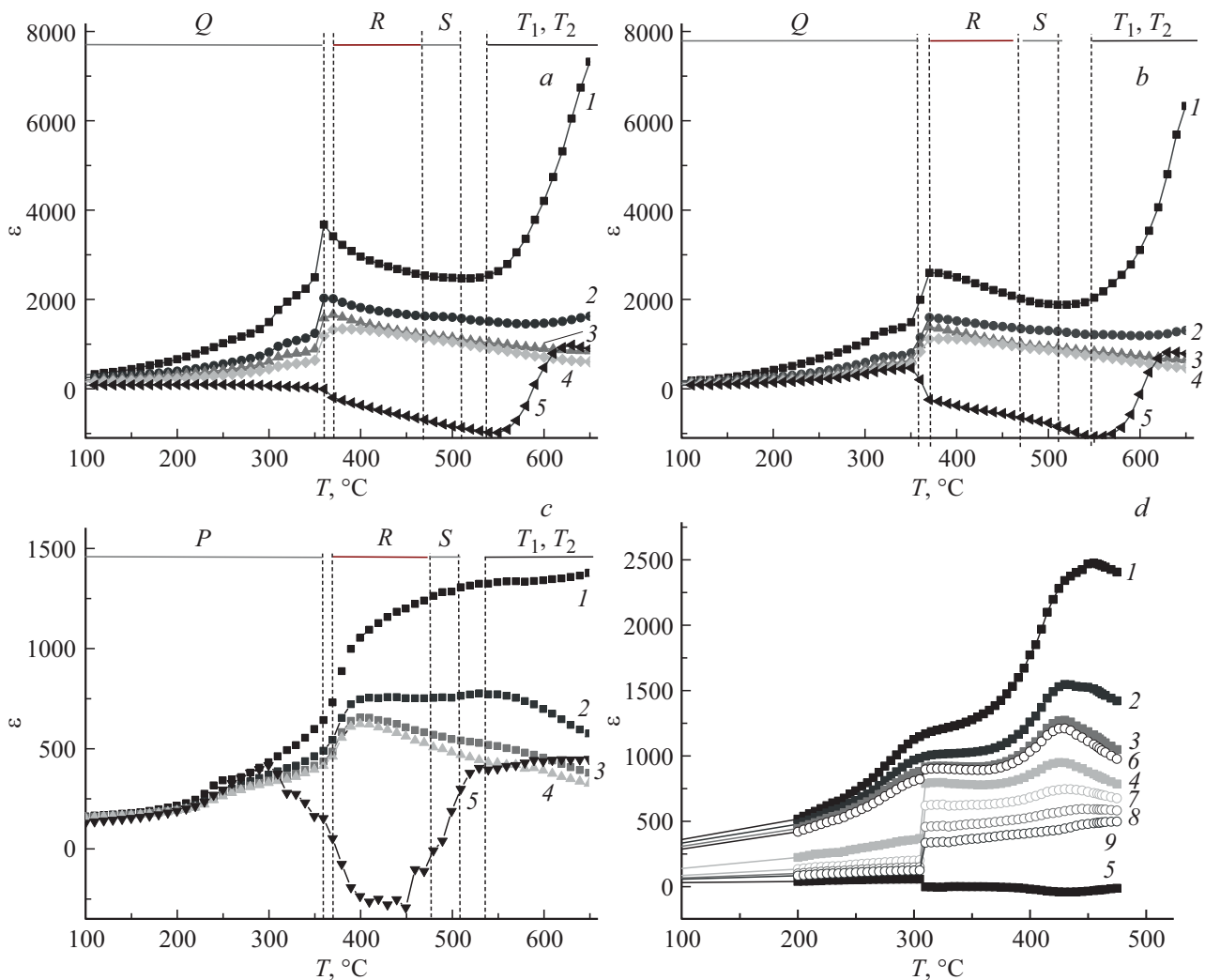
У образца NN700-700, обладающего, как нами было показано ранее [8], при комнатной температуре антисегнетоэлектрическими свойствами максимум при переходе в *R*-фазу отсутствует. Следовательно, в данном случае имеет место переход *P*-фаза  $\rightarrow$  *R*-фаза. Незначительный размытый максимум наблюдается у данного состава только на частотах от  $10\text{ kHz}$  до  $5\text{ MHz}$  (рис. 1, *c*) при температуре  $400^\circ\text{C}$ , соответствующей *R*-фазе.

По всей видимости, в *R*-фазе керамика NN уже не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, несмотря на то, что класс симметрии при данной температуре допускает наличие полярного направления в элементарной ячейке. Об исчезновении в процессе нагрева макроскопического проявления сегнетоэлектрических свойств свидетельствуют температурные измерения петель диэлектрического гистерезиса, проведенные нами осциллографическим методом. Так, начиная с температуры  $200^\circ\text{C}$ , на образце наблюдается падение напряжения, свидетельствующее о росте проводимости. При подходе к  $300^\circ\text{C}$  петля диэлектрического гистерезиса плавно изменяет форму, переходя в эллипс диэлектрических потерь. Более сильно этот эффект проявляется начиная с  $370^\circ\text{C}$ .

Введение в состав керамики NN 10% ниобата лития приводит к существенному изменению хода температурной зависимости диэлектрической проницаемости керамики LNN (рис. 1, *d*). До частоты  $60\text{ Hz}$  наблюдается постоянный рост (его ход близок к экспоненциальной зависимости) диэлектрической проницаемости с ростом температуры. С частоты  $60\text{ Hz}$  имеет место „излом“ при температуре  $300–310^\circ\text{C}$ , переходящий при измерении на частотах выше  $1\text{ kHz}$  в достаточно размытый максимум. С частоты  $200\text{ kHz}$  (кривая 6, рис. 1, *d*) до  $4\text{ MHz}$ , при температуре  $305^\circ\text{C}$  наблюдается скачек диэлектрической проницаемости. Положение второго, более острого максимума, наблюдаемого в частотном диапазоне  $60\text{ Hz}–4\text{ MHz}$ , зависит от частоты. До  $1\text{ kHz}$  при  $455^\circ\text{C}$ , в диапазоне частот  $10\text{ kHz}–1\text{ MHz}$  он наблюдается при  $425^\circ\text{C}$ , затем максимум постепенно смещается в область более высоких частот, аналогично сегнетоэлектрикам с релаксорными свойствами [16,17]. В то же время в литературе отсутствует информация, что релаксорные свойства могут присутствовать у материала только в определенном интервале частот.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости обращает на себя внимание еще одна аномалия — минимум с отрицательными значениями диэлектрической проницаемости на частотах  $9–20\text{ MHz}$  для керамик NN (не зависимо от условия синтеза материала) и  $10–15\text{ MHz}$  для керамики LNN. Причина этого минимума становится понятной при построении частотных зависимостей диэлектрической проницаемости (рис. 2).

На частотных зависимостях диэлектрической проницаемости выделяются два экспериментальных факта. Во-первых, наличие резонанса у керамики NN в области частот  $9–20\text{ MHz}$ , который появляется при температурах выше  $360^\circ\text{C}$ , т.е. в *R*-фазе. Именно на этих частотах, в диапазоне антирезонансного пика, и наблюдается



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов: NN650 (*a*), NN700 (*b*), NN700-700 (*c*) и LNN (*d*). Кривая 1 — частота измерения 1 kHz, 2 — 10 kHz, 3 — 100 kHz, 4 — 1 MHz, 5 — 10 MHz, 6 — 200 kHz, 7 — 2 MHz, 8 — 3 MHz и 9 — 4 MHz. Буквами сверху (*a, b, c*) отмечены структурные фазы NN по [1].

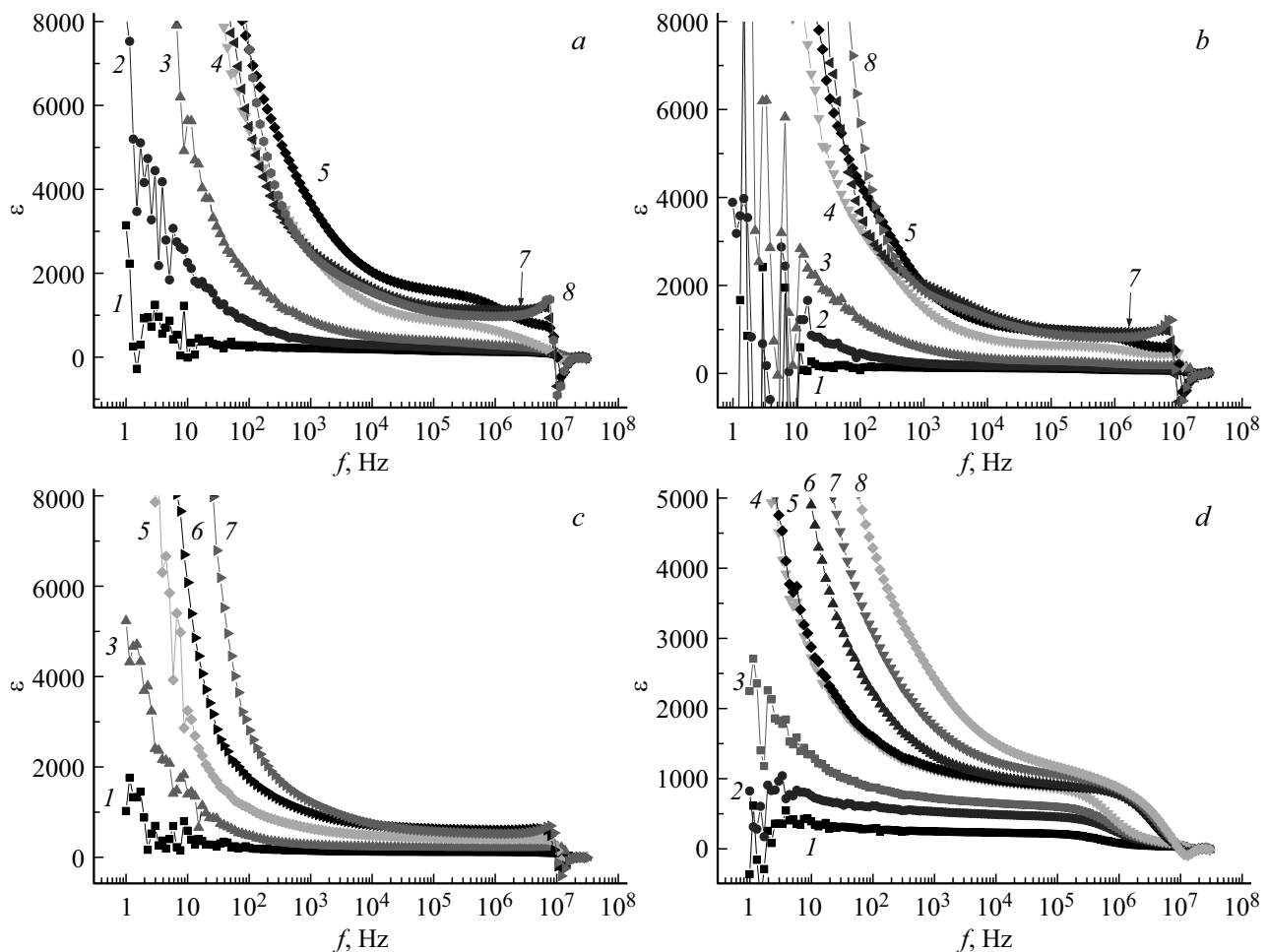
минимум диэлектрической проницаемости на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. У керамики LNN имеет место только „антирезонансный“ минимум, наблюдаемый начиная с температуры 300°C, соответствующей первой температурной аномалии.

Вторая „аномалия“ — разброс значений диэлектрической проницаемости на низких частотах, о которой мы уже упоминали ранее [8,18]. Поскольку такое поведение свойственно пьезоэлектрическим керамикам, оно объяснялось присутствием миграционной поляризации — т.е. движением объемных зарядов по границам зерен. В то же время проведение температурных исследований частотных зависимостей диэлектрической проницаемости показало, что у керамики NN, обладающей при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами скачки диэлектрической проницаемости на низких частотах наблюдаются только до температур порядка 240–260°C. У NN с антисегнетоэлектрическими свойствами — до температуры 360°C; у керамики LNN —

до 300°C. Таким образом, естественно предположить, что скачки диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлены в большей степени не столько миграционной поляризацией, сколько колебаниями сегнетоактивного иона в низкочастотном электрическом поле. Так, у керамики LNN они исчезают при первой температурной аномалии при 305°C (рис. 1, *d*); у керамики NN, существующей при комнатной температуре в антисегнетоэлектрической фазе, — при структурном фазовом переходе из *P*- в *R*-фазу; в сегнетоэлектрической фазе — при возникновении в образце проводимости.

### 3. Анализ

Построение диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости показало наличие трех различных механизмов релаксационных процессов у образцов керамики NN (рис. 3, *a–d*). „Классического“ имеющего вид дуги полуокружности, описываемого урав-



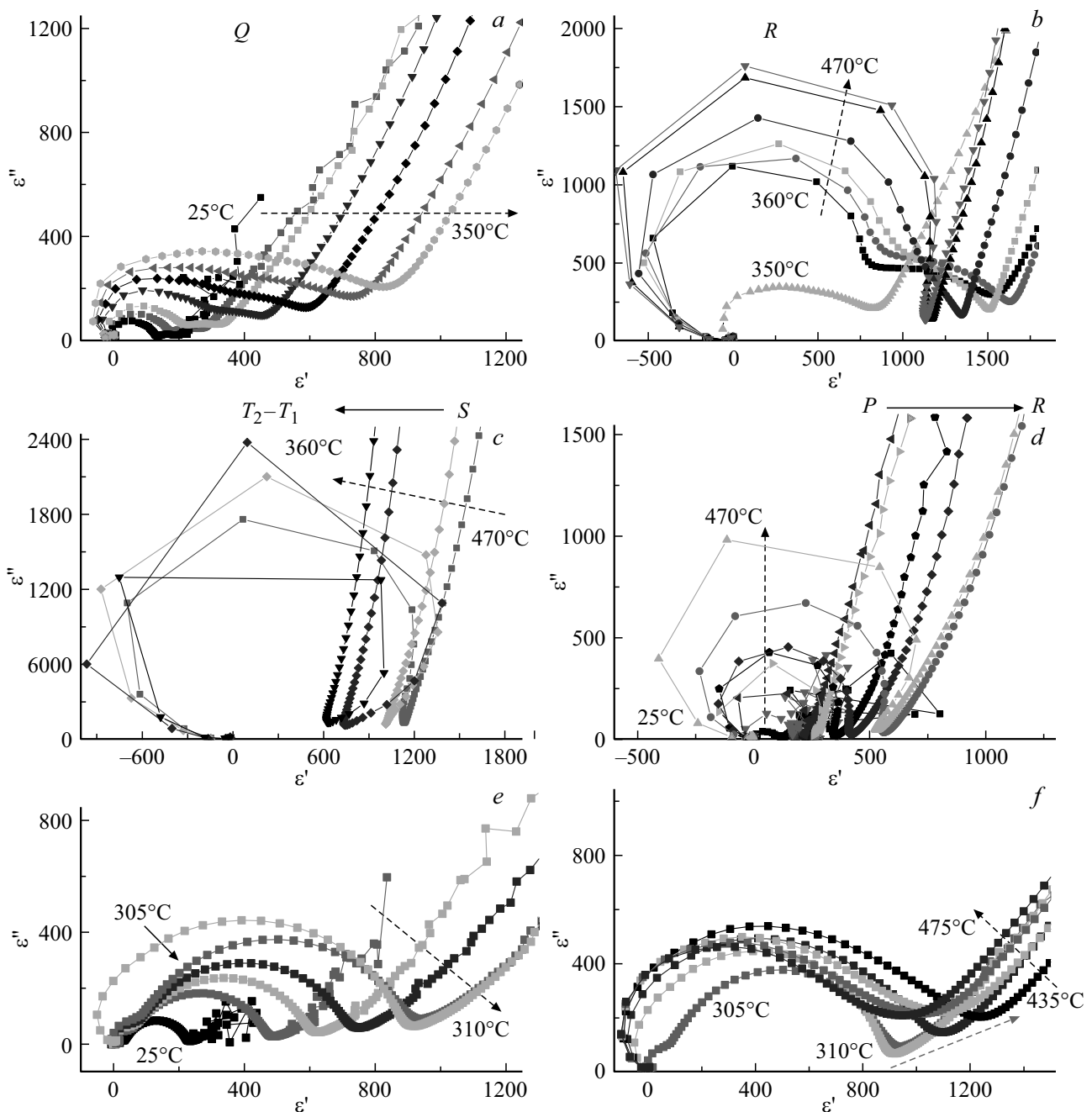
**Рис. 2.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов: NN650 (*a*), NN700 (*b*), NN700-700 (*c*) и LNN (*d*). *a, b, c*: кривые 1 — 30°C, 2 — 140°C, 3 — 230°C, 4 — 350°C, 5 — 360°C, 6 — 390°C, 7 — 470°C, 8 — 520°C; *d*: кривые 1 — 30°C, 2 — 205°C, 3 — 250°C, 4 — 305°C, 5 — 310°C, 6 — 365°C, 7 — 400°C, 8 — 450°C.

нением Гаврильяка–Негами (данный механизм характеризуется бесконечно сильным затуханием и отсутствием инерционных эффектов [12]); линейной дисперсии (в области низких частот) и резонансной дисперсии (на частотах выше 1 MHz), диаграмма дисперсии которой имеет вид окружности. Резонансная дисперсия, согласно [12], соответствует частотному участку резонанса — антирезонанса (рис. 2, *a–c*), и для нее имеют место сильные инерционные эффекты. При уменьшении инерционных эффектов (для случая Дебая — полукружность — они отсутствуют), диаграммы дисперсии плавно трансформируются из дуги окружности в окружность (резонансная дисперсия).

Подобное изменение характера дисперсионной зависимости, обусловленное увеличением инерционных эффектов, четко прослеживается на всех диаграммах комплексной диэлектрической проницаемости образцов NN, построенных по экспериментальным результатам, с увеличением температуры.

Для образца NN650, полученного одиночным синтезом (для образца NN700 вид диаграмм аналогичен), обращает на себя внимание резкое изменение механиз-

ма релаксационных процессов в области частот выше 150 kHz при температуре перехода из *Q*- и *R*-фазы — если при 350°C наблюдается дуга полукружности, то при 360°C уже окружность. В случае нахождения образца в *Q*-фазе, эта частота является, по сути, верхним пределом линейной дисперсии, характеризующей медленные релаксационные процессы. Для образца NN, существующего в *Q*-фазе она постоянна (рис. 3, *a*), имеет место только увеличение значения диэлектрической проницаемости (как действительной, так и мнимой частей). При переходе в *R*-фазу (рис. 3, *b*), а затем в *S*- и *T*<sub>1</sub>-, *T*<sub>2</sub>-фазы (рис. 3, *c*), частотный интервал существования линейной дисперсии сдвигается до частот 600 kHz (*S*-фаза) и 1 MHz (*T*<sub>1</sub>- и *T*<sub>2</sub>-фазы). Поскольку медленные релаксационные процессы, характеризующие линейную дисперсию, в случае керамических материалов отождествляют с миграционной (объемно-зарядовой) поляризацией, индуцированной движением зарядов по границам зерен, данный результат логично объяснить активизацией данного процесса с ростом температуры. По всей видимости, именно увеличение вклада миграционной поляризации при увеличении теплового движения



**Рис. 3.** Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости образцов NN650 (a–c), NN700-700 (d) и LNN (e, f). Для образцов NN отмечены структурные фазы, согласно [1], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

зарядов с ростом температуры приводит к появлению у образцов при высоких температурах проводимости, о чем свидетельствуют исследования петель диэлектрического гистерезиса.

У образцов NN700-700, полученных двойным синтезом, вид и трансформация диаграмм дисперсии с ростом температуры в  $R$ -,  $S$ -,  $T_1$ - и  $T_2$ -фазах аналогична наблюдаемым у образцов NN650 и NN700. Существенное различие наблюдается только в сравнительно низкотемпературной фазе (существующей до  $360^\circ\text{C}$ ). У образца

NN650 это  $Q$ -фаза (рис. 3, a), в которой две дуги окружности плавно переходят в одну к температуре структурного фазового перехода ( $360^\circ\text{C}$ ). В образце NN700-700 это  $P$ -фаза. В данном случае в высокочастотной области наблюдается только одна дуга окружности, которая уже к  $250^\circ\text{C}$  переходит в окружность (рис. 3, d).

В то же время необходимо обратить внимание и на тот факт, что авторы обзорных работ по диэлектрической спектроскопии, говоря о резонансном механизме поляризации, подразумевают упругую ионную поляризацию,

и ставят ей в соответствие частоту  $10^{13}$ – $10^{14}$  Hz. В наших экспериментах резонансный отклик наблюдается на частотах  $10^7$  Hz. Следовательно, речь не может идти об упругой ионной поляризации. С другой стороны, в работе [13] Jonscher отмечает, что сильное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах подразумевает конечное и обратимое накопление заряда на границах раздела. Появление отрицательной емкости в данном случае, сопровождающееся резонансной дисперсией, можно объяснить тем, что согласно [14], с увеличением температуры происходит уменьшение потенциального барьера приводящего к росту проводимости на сравнительно низких частотах. В результате имеет место прохождение гетерозаряда через образец, происходящее с временной задержкой. Таким образом, в переменном электрическом поле в определенном частотном диапазоне, возникают токовые колебания, совершающиеся в противофазе с управляющим электрическим полем, и дающие вклад в общий диэлектрический отклик системы. При измерении диэлектрического отклика системы, данный процесс фиксируется как резонансная дисперсия.

В случае керамических образцов роль границ раздела, на которой может происходить накопление электрического заряда, выполняют границы зерен. Наличие скачкообразных процессов на низких частотах (рис. 2), пропадающих с повышением температуры при резком возрастании действительной части диэлектрической проницаемости и появлении в образце проводимости, подтверждает это предположение.

Введение в состав керамики NN 10% ниобата лития приводит к „исключению“ резонансной дисперсии. Температурной аномалии, наблюдаемой при  $305$ – $310^\circ\text{C}$  (рис. 1, *d*), на диаграмме дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости образца LNN (рис. 3, *e*) соответствует резкий переход от двух дуг окружности к „загнутой“ дуге, соответствующей промежуточному состоянию между резонансной и дебаевской дисперсией [11]. Частота, являющаяся верхним пределом линейной дисперсии, непрерывно увеличивается с ростом температуры от 6 kHz при комнатной температуре до 30 kHz при температурной аномалии  $310^\circ\text{C}$ , 90 kHz в максимуме диэлектрической проницаемости и далее до 300 kHz. Что существенно ниже, чем у чистой керамики NN.

В то же время вопрос, свидетельствует ли максимум, наблюдаемый у керамики LNN при  $425$ – $455^\circ\text{C}$ , о структурном фазовом переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, или это переход в релаксорное состояние, в котором, согласно [19], продолжают существовать полярные области, на данный момент остается открытым.

#### 4. Заключение

Согласно [12] пики типа резонанс–антирезонанс на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости имеют место, при наличии сильных инерционных

эффектов (идеальному „дебаевскому поведению“ диаграмм диэлектрической дисперсии соответствует отсутствие инерционных эффектов), и можно утверждать, что в образцах имеет место резонансная поляризация. При этом, разбирая подробно случаи сильных инерционных эффектов и их отсутствия, автор двух обзорных монографий по релаксации в твердых телах [11,12] только упоминает о возможности „промежуточного“ случая, который мы наблюдаем для керамики LNN — присутствие антирезонансного пика с отрицательными значениями диэлектрической проницаемости и отсутствие резонансного пика. Т.е. когда значения диэлектрической проницаемости на определенных частотах с увеличением частоты плавно уменьшаются до нуля. Можно предположить, что такое поведение свойственно в параэлектрической фазе именно сегнетоэлектрикам, обладающими релаксорными свойствами, поскольку в работах Jonscher [11,12] этот класс материалов в принципе не рассматривается. В то же время авторы [17], описывая дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках — релаксорах, отмечают существование нелинейных эффектов с аналогичным поведением диэлектрической восприимчивости. Авторы [17] также упоминают о том, что наличие в образце спонтанного (сегнетоэлектрического) дипольного момента препятствуют переходу диэлектрической проницаемости в отрицательные значения.

Поскольку в эксперименте отрицательный (антирезонансный) отклик у образцов керамики NN возникает только выше определенных температур на границе *Q*- и *R*-фаз, можно утверждать, что структурный переход из *Q*- в *R*-фазу для керамики NN650 и NN700 является сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Для керамики LNN появление отрицательного диэлектрического отклика может свидетельствовать о переходе при температуре  $305^\circ\text{C}$  из сегнетоэлектрического состояния в состояние с релаксорными свойствами.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] R.H. Mitchell, B.J. Kennedy, K.S. Knight. Phys. Chem. Mineral. **45**, 1, 77 (2018).
- [2] K.E. Johnston, C.C. Tang, J.E. Parker, K.S. Knight, P. Lightfoot. J. Am. Chem. Soc. **132**, 8732 (2010).
- [3] H.D. Megaw. Ferroelectrics **7**, 1–4, 87 (1974).
- [4] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, L. Hennet, D. Thiaudiere, V.I. Torgashev, S.I. Raevskaya, I.P. Raevskii, L.A. Reznitchenko, J.L. Sauvajol. J. Phys: Condens. Matter. **17**, 33, 4977 (2005).
- [5] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, М.В. Горев, И.Н. Флеров, Е.М.С. Молокеев, С.И. Раевская, Д.В. Суздаев, И.П. Раевский. ФТТ **55**, 4, 752 (2013).
- [6] Н.Н. Крайник. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 4, 643 (1964).
- [7] О.В. Малышкина, М. Али, А.И. Иванова, И.А. Чернышова, Д.В. Мамаев. ФТТ **63**, 11, 1890 (2021).

- [8] O.V. Malyshkina, M. Ali, E.V. Barabanova, A.I. Ivanova. *Ferroelectrics* **567**, 1, 197 (2020).
- [9] I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, V.G. Smotrakov, V.V. Eremin, M.A. Malitskaya, L.A. Shilkina, E.M. Kuznetsova. *Ferroelectrics* **265**, 1, 129 (2002).
- [10] О.В. Малышкина, Е.С. Тесникова, Н.Е. Малышева, А.И. Иванова. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **11**, 198 (2019).
- [11] A.K. Jonscher. *Universal relaxation law*. Chelsea Dielectrics Press, London (1996). 415 p.
- [12] A.K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press, London (1983). 380 p.
- [13] A.K. Jonscher. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2**, 82, 75 (1986).
- [14] A.A. Felix, M.O. Orlandi, J.A. Varela. *Solid State Commun.* **151**, 1377 (2011).
- [15] H.L. Kwok. *Phys. Status Solidi C* **5**, 2, 638 (2008).
- [16] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [17] W. Kleemann, J. Dec, S. Miga. *Phase Transitions: A Multinat. J.* **88**, 3, 234 (2015).
- [18] O.V. Malyshkina, E.V. Barabanova, N.E. Malysheva, A. Kapustkin, A.I. Ivanova. *Ferroelectrics* **561**, 1, 114 (2020).
- [19] В.А. Исупов. *ФТТ* **45**, 6, 1056 (2003).

*Редактор Т.Н. Василевская*