

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.226.3:539.24+548.7

МИКРОСТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ,
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

© 2020 г. М. Н. Палатников^а, О. Б. Щербина^{а, *}, С. М. Маслобоева^а, В. В. Ефремов^а

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,
Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 07.10.2019 г.

Принята к публикации 01.11.2019 г.

Исследована микроструктура, механические и электрические свойства керамики LiTaO_3 , полученной из мелкодисперсной шихты, синтезированной золь-гель методом из цитратного Li, Ta -содержащего прекурсора. Определены модуль Юнга и микротвердость керамического танталата лития. Оценен критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{IC} , являющийся критерием трещиностойкости материала, и найдена эффективная энергия разрушения керамики LiTaO_3 . Изучена дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ и получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости в области температур $\sim 300\text{--}705\text{ K}$, что является крайне важным для акустоэлектронного применения керамического танталата лития. В исследованном диапазоне температур определены значения статической удельной проводимости и времени релаксации керамики LiTaO_3 . Оценены величины энтальпии активации транспорта заряда для различных температурных интервалов.

Ключевые слова: цитратный прекурсор, трещиностойкость, микротвердость, импеданс-спектроскопия, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044457X20030101

ВВЕДЕНИЕ

Танталат лития LiTaO_3 (ТЛ) и другие танталосодержащие соединения являются перспективными функциональными материалами, вызывающими постоянный интерес исследователей в области материаловедения твердотельных материалов [1–7].

ТЛ находит применение в акустоэлектронных, электрооптических, акустооптических и нелинейно-оптических устройствах [5, 6]. Керамика ТЛ используется, как правило, как акустоэлектронный материал, для которого важна степень поляризации материала, определяющая качество пьезоэлектрических характеристик. В свою очередь, для эффективной поляризации акустоэлектронного материала чрезвычайно важны сведения о параметрах проводимости в температурной области процесса поляризации.

Синтез керамики ТЛ обычно осуществляется твердофазным методом с использованием Li_2CO_3 и Ta_2O_5 в качестве сырья и требует нагрева выше 1000°C [8]. Из-за испарения при высоких температурах синтеза возникает неконтролируемый недостаток лития в структуре ТЛ, что оказывает

заметное влияние на его физические свойства, такие как параметры решетки, температура Кюри, край поглощения, коэрцитивные поля и т.д. [1]. В качестве альтернативы в последнее время разрабатывают такие химические методы синтеза, как гидротермальные, золь-гель, совместное осаждение, метод Печини, метод расплавленной соли [9–17]. По сравнению с обычным твердофазным синтезом эти химические методы требуют более низких температур и позволяют получать микрокристаллические порошки с контролируемым размером и морфологией частиц [16–18].

В настоящей работе исследованы процессы золь-гель синтеза мелкодисперсных порошков LiTaO_3 с применением цитратного Li, Ta -содержащего прекурсора. Методами электронной и зондовой микроскопии, а также импеданс-спектроскопии исследованы микроструктура, механические характеристики, диэлектрические свойства и проводимость керамики ТЛ, приготовленной на основе полученных мелкодисперсных монофазных порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ТЛ проводили из высокочистого фторидного танталсодержащего раствора (Ta_2O_5 – 126.79, F – 100.6 г/л), получаемого на стадии экстракционной переработки танталовых отходов [19]. Первоначально из реэкстракта проводили аммиачное осаждение гидроксида тантала до pH 8–9. Осадок отфильтровывали на нутч-филт্রে и промывали три раза деионизированной водой от ионов NH_4^+ и F^- репульпацией при соотношении твердой и жидкой фаз $t : ж$ (объемн.) = 1 : 3. Высокочистый гидроксид тантала сушили при 90–100°C и смешивали ($t : ж$ (объемн.) = 1 : 2) с раствором цитрата лития $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ заданной концентрации. Образовавшуюся пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 120°C и прокачивали при 1000–1100°C в течение 4 ч. Использовали реагенты марки “ос. ч.”. Концентрацию лития в цитрате лития рассчитывали из мольного отношения $[\text{Li}]/[\text{Ta}] = 1.0\text{--}1.02$.

Содержание тантала в исходном растворе определяли гравиметрически, фторид-ионов – потенциометрически на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1МЗ. Концентрацию тантала и лития в ТЛ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС, содержание катионных примесей (Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, Pb) – методом спектрального анализа на приборе ДФС-13, фтор – методом пиролиза.

Термический анализ проводили на синхронном анализаторе Netzschsta 409 PC/PG в интервале 25–1100°C при скорости нагрева образцов 10 град/мин в воздушной атмосфере.

Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в области 4000–400 cm^{-1} в таблетках с KBr.

Удельную площадь поверхности порошков LiTaO_3 измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03).

По традиционной керамической технологии из мелкодисперсных порошков LiTaO_3 при температуре 1300°C и времени спекания 3 ч готовили керамические образцы ТЛ.

Микроструктуру керамических образцов LiTaO_3 изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420, а механические характеристики образцов исследовали кон-

тактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NANOSKAN. Микротвердость (H , ГПа) керамик определяли методом сравнительной склерометрии при нагрузках на индентор 10–20 мН [20], а модуль Юнга (E , ГПа) – по кривым подвода [21].

Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса керамики ТЛ. Для этого на образцы диаметром ~10 мм и толщиной ~1.5 мм магнетронным напылением наносили платиновые электроды. Измерения выполняли на приборе Solartron 1260 в диапазоне частот 0.1 Гц–10 МГц в режиме ступенчатого нагрева. Используемая методика позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости [22–24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты термического анализа литий-танталсодержащего цитратного прекурсора, высушенного при 90°C. Видно, что первоначально при нагревании происходит процесс дегидратации и при ~210°C наблюдается эндотермический эффект, связанный, по-видимому, с плавлением цитрата лития. При дальнейшем термоллизе на термограмме фиксируется несколько экзотермических эффектов, которые можно объяснить протеканием сложных процессов, связанных с разложением цитратных комплексов металлов и горением выделяющихся цитраконового и изомерного ему итаконового ангидридов [25]. При этом возможно образование пентаоксида тантала и карбоната лития. При температурах до ~600°C происходит основная потеря массы, составляющая ~32%. В области ~600–1100°C снижение массы незначительно (~3.45%) и связано с удалением CO_2 в результате протекающих химических реакций.

По данным РФА, при 620°C продуктами термоллиза являются LiTaO_3 и Ta_2O_5 , которые определяются также при 800 и 870°C. Образование монофазного танталата лития фиксируется только при 1100°C. В то же время при 1000°C отмечается присутствие следов фазы LiTa_3O_8 , которая, вероятно, образуется при взаимодействии LiTaO_3 с Ta_2O_5 при более низких температурах, о чем может свидетельствовать эндотермический эффект, фиксируемый на термограмме при ~848°C (рис. 1). Однако рентгенофазовый анализ в этой области температур фазу LiTa_3O_8 не фиксирует, что связано с его пределом обнаружения фаз (до ~5%).

При выдержке прекурсора при 380°C в ИК-спектре наблюдаются полосы в области 1300–1400 и 1550–1610 cm^{-1} , относящиеся, соответственно, к симметричным и асимметричным валентным коле-

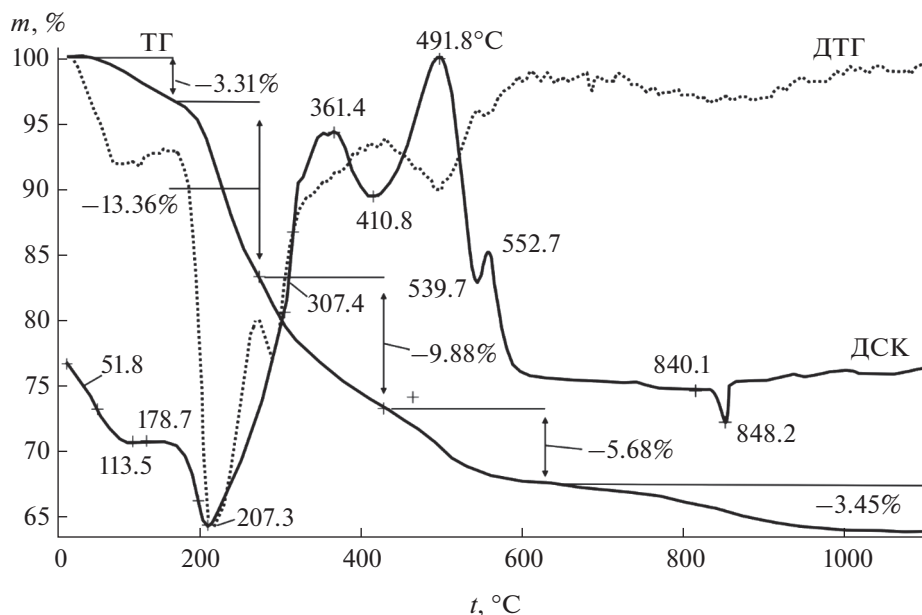


Рис. 1. Кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) цитратного литий-танталсодержащего прекурсора.

баниям ионизированных групп $-\text{COO}^-$ [26, 27]. Эти полосы сохраняются и при 500°C , но при этом фиксируется полоса поглощения при $\sim 1434\text{ см}^{-1}$, отвечающая группе CO_3^{2-} [28], что, в свою очередь, свидетельствует об образовании карбоната лития в диапазоне температур $\sim 380\text{--}500^\circ\text{C}$. С увеличением температуры доля карбонат-ионов увеличивается, а карбоксила значительно уменьшается. Анализ ИК-спектров свидетельствует о том, что определенное количество Li_2CO_3 сохраняется в реакционной смеси до $\sim 900^\circ\text{C}$.

По данным химического анализа, содержание тантала в различных образцах танталата лития составляет от 76.37 до 76.94 мас. %, лития – от 2.9 до 3.3 мас. %, что соответствует заданному мольному отношению $[\text{Li}]/[\text{Ta}]$. Содержание фтора в образцах $\text{LiTaO}_3 < 0.001$ мас. %, т.е. находится ниже предела чувствительности используемого метода пиролизиса. По данным спектрального анализа, концентрация катионных примесей в LiTaO_3 составляет, мас. %: $\text{Mo}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Co} < 5 \times 10^{-4}$; $\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{V} < 2 \times 10^{-4}$; $\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Pb}, \text{Sn} < 3 \times 10^{-4}$; $\text{Nb} < 2 \times 10^{-3}$; $\text{Ca} \leq 1 \times 10^{-3}$; $\text{Si} \leq 2 \times 10^{-3}$.

Частицы синтезированных порошков ТЛ представляют собой трудноразделимые конгломераты из более мелких зерен с нечетким проявлением габитуса. После размол в шаровой мельнице удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) порошка составляла $2.46\text{ м}^2/\text{г}$. Однако даже после размол некоторые частицы представляют собой агломераты из зерен размером $< \sim 200\text{ нм}$ (рис. 2).

С помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420 и программы Scan Master для анализа и математической обработки изображений исследована микроструктура образцов керамики LiTaO_3 , полученных из синтезированного золь-гель методом микрокристаллического порошка (рис. 3).

Керамика ТЛ достаточно однородна, ее микроструктура состоит из зерен от ~ 1 до 10 мкм (рис. 3). Средний размер зерен указан в табл. 1.

Результаты определения механических характеристик керамики ТЛ представлены в табл. 1.

Микротвердость определяли методом сравнительной склерометрии [20], модуля Юнга – по кривым подвода [21]. Результаты, полученные при изучении размеров зоны хрупкой повреждае-

Таблица 1. Механические характеристики керамики ТЛ

$S_{\text{уд}}$ частиц шихты ТЛ, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер зерен в керамике ТЛ, мкм	H , микротвердость, ГПа, среднее значение	E , модуль Юнга, ГПа	Трещиностойкость K_{IC} , $\text{МПа м}^{0.5}$	Эффективная энергия разрушения, $\text{Дж}/\text{м}^2$
2.46	3.36	4.8 ± 1.0	158.0 ± 1.3	1.24	49.2

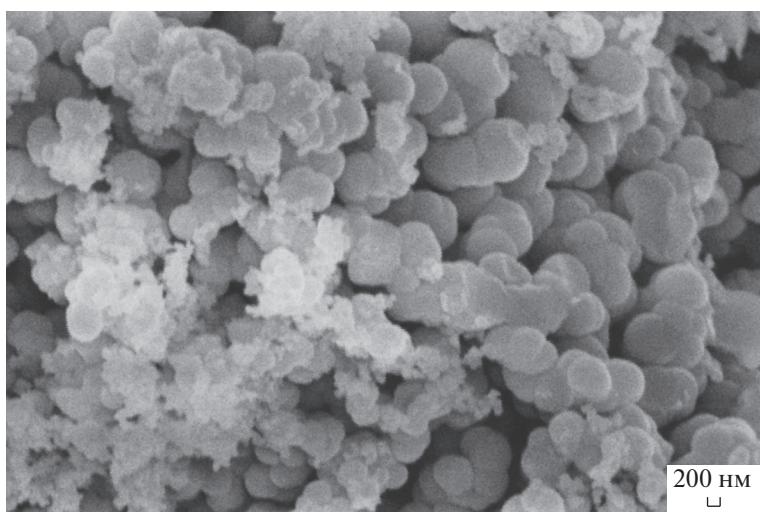


Рис. 2. Микрофотография порошка ТЛ.

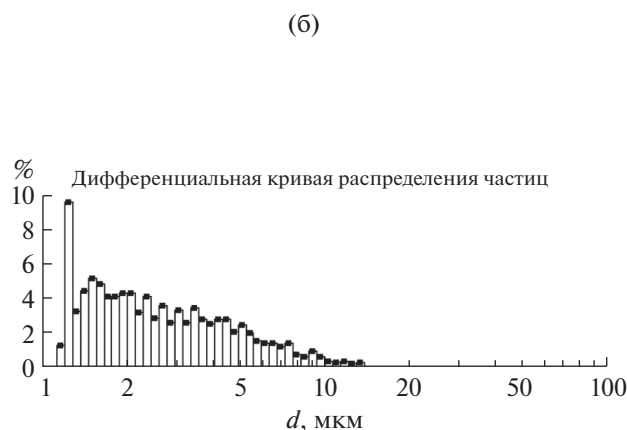
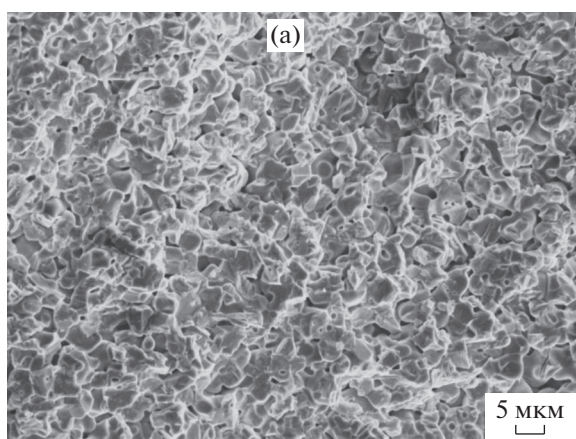


Рис. 3. Микроструктура керамики ТЛ (а), размерный состав керамики ТЛ (б).

мости в районе царапины (сколы, трещины) при склерометрии, позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{IC} , являющийся критерием трещиностойкости материала [29, 30]. Трещиностойкость определяли по формуле:

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}, \quad (1)$$

где P — давление индентора в контакте с исследуемым материалом, E — модуль Юнга, H — микротвердость, c — среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины. Для уменьшения стандартной ошибки данных полученные значения микротвердости и трещиностойкости усредняли по десяти измерениям. На основании анализа зоны разрушения и полученных данных в условиях

квазистатических экспериментов произведена оценка эффективной энергии разрушения [30]:

$$\gamma = K_{IC}^2 / 2E. \quad (2)$$

Диаграммы импеданса ($Z''-Z'$) для керамики ТЛ во всем исследованном температурном диапазоне качественно подобны (рис. 4). На комплексных диаграммах импеданса обнаруживается единственный релаксационный процесс дебаевского типа в виде дуги полуокружности. С увеличением температуры происходит уменьшение величины импеданса.

В результате анализа диаграммы комплексного импеданса (в приближении $\omega \rightarrow 0$) были определены значения удельной статической проводимости в исследованном диапазоне температур. Температурные зависимости удельной статической проводимости представлены на рис. 5. Зависимость $\sigma_{sv}(T)$ в высокотемпературной области

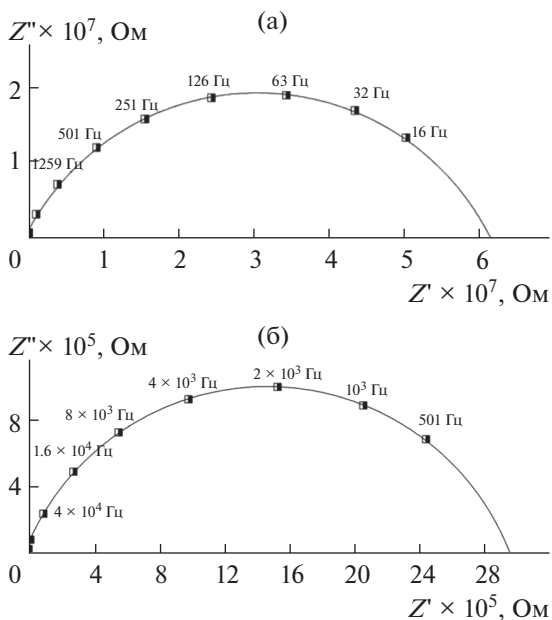


Рис. 4. Диаграммы комплексного импеданса керамики LiTaO₃ (обр. 5), полученные при 565 (а), 704 К (б).

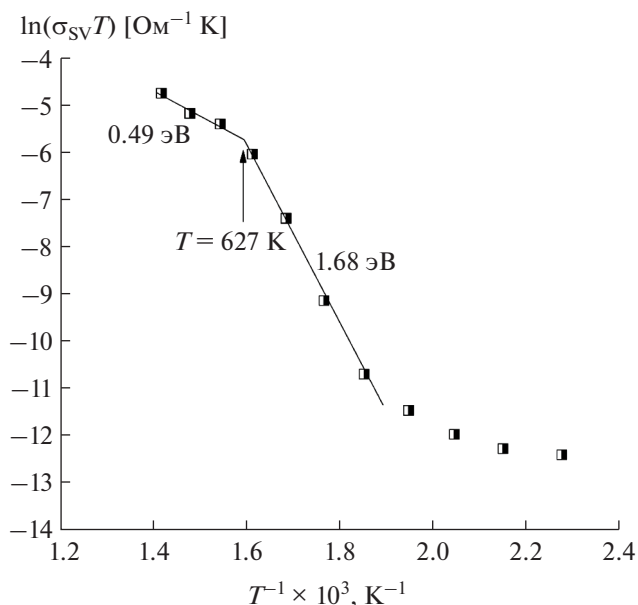


Рис. 5. Температурная зависимость статической удельной проводимости объема керамики LiTaO₃. Энтальпия активации указана около кривых.

удовлетворяет закону Аррениуса (3) и имеет монотонный вид.

$$\sigma T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана. По температурной зависимости удельной статической проводимости были определены энтальпии активации носителей заряда (рис. 5). Видно, что в керамике ТЛ обнаруживается аномалия при $T \approx 627$ К в виде излома прямой с изменением величины энтальпии активации носителей заряда. Эта температурная аномалия проводимости, сопровождаемая столь радикальным уменьшением энтальпии активации, по-видимому, связана с изменением характера проводимости от объемной к поверхностной по границам зерен. Энтальпия активации керамики ТЛ в интервале температур ~ 500 – 630 К равна $H_a = 1.68$ эВ, а при температурах > 630 К $H_a = 0.49$ эВ. Значение $H_a = 1.68$ эВ свойственно объемной ионной проводимости по литию [31], тогда как величина $H_a = 0.49$ эВ характерна для поверхностной проводимости по границам зерен [32]. Кроме того, из анализа диаграмм комплексного импеданса были определены значения времен релаксации τ . Температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$ приведена на рис. 6. Анализ зависимости

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \quad (4)$$

позволил установить с помощью закона Аррениуса значения транспортной энтальпии H_m [24]. Ее значения приведены на рис. 6.

На рис. 6 видна также аномалия в виде излома прямой с изменением величины транспортной энтальпии H_m при $T \approx 630$ К. Температуры аномалий на рис. 5 и 6 хорошо соотносятся. Используя значения H_a и H_m , можно найти энтальпию образования френкелевской пары H_f :

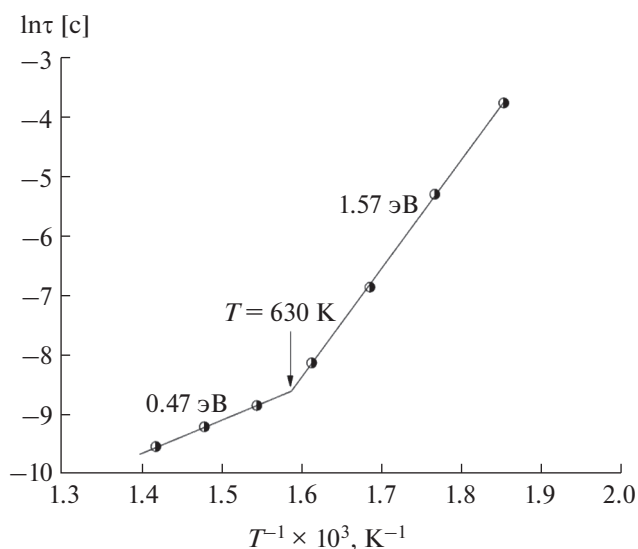


Рис. 6. Температурная зависимость времени релаксации τ керамики LiTaO₃.

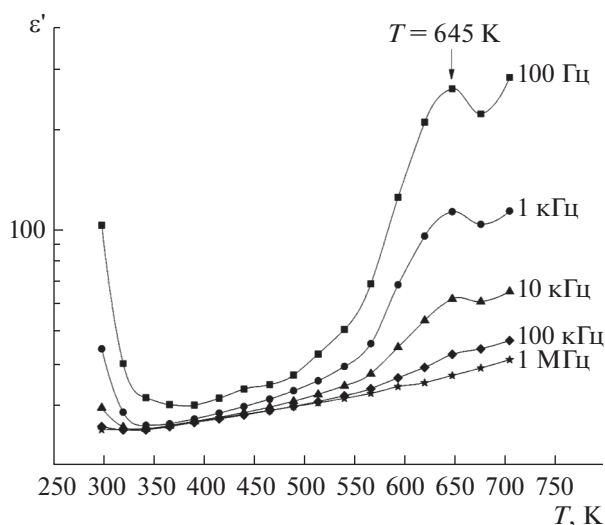


Рис. 7. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости ϵ' керамики LiTaO_3 . По оси ординат данные представлены в логарифмических координатах.

$$H_a = H_m + 1/2H_F. \quad (5)$$

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Малое значение энтальпии образования дефектов по Френкелю при температурах >630 К подтверждает поверхностный характер проводимости, поскольку в этом случае для осуществления ионного транспорта нет необходимости в образовании дефектов по Френкелю.

Изучена дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости, реальная часть температурной зависимости которой представлена на рис. 7. На температурной зависимости реальной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ обнаружена аномалия в виде максимума. Релаксационная аномалия в высокотемпературной области связана с изменением характера проводимости в керамике ТЛ.

Температурные зависимости проводимости, времени релаксации и реальной части диэлектрической проницаемости хорошо коррелируют между собой с небольшими различиями в установлении температуры аномалий, что, по-видимому, связано с методическими погрешностями измерений и погрешностями в обработке данных.

Таблица 2. Значения энтальпии активации носителей заряда H_a , транспортной энтальпии H_m и энтальпии образования дефектов по Френкелю H_F

Температурный интервал, К	H_a	H_m	H_F
500–630	1.68	1.57	0.22
>630	0.49	0.47	0.04

В области температур 300–350 К у керамики ТЛ из-за наличия в образце адсорбированной воды наблюдаются аномально высокие значения реальной части диэлектрической проницаемости, которая по мере роста температуры заметно снижается (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы процессы получения микроструктурных порошков LiTaO_3 золь-гель методом. Предложенный метод синтеза с применением цитратного Li, Ta -содержащего прекурсора достаточно прост в осуществлении, не требует специального оборудования, более дешевый по сравнению с методами, использующими органические прекурсоры (например, метанол), экологически безопасен и позволяет получать нано- и микроразмерные порошки LiTaO_3 узких гранулометрических классов. В работе проведено комплексное исследование микроструктуры, механических характеристик, диэлектрических свойств и проводимости керамики ТЛ, приготовленной на основе синтезированных микроструктурных порошков. Установлены параметры объемной проводимости и проводимости по границам зерен керамики, а также величины удельной статической проводимости керамики ТЛ в широком температурном диапазоне, что чрезвычайно важно для проведения эффективной поляризации акустоэлектронного материала.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lines M.E., Glass A.M. Principles and application of ferroelectrics and related materials Clarendon Press. Oxford, 1977. 680 p.
2. Chen C.F., Llobet A., Brennecke G.L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 2820. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05267.x>
3. Moulson A.J., Herbert J.M. Electroceramics: Materials, Properties and Applications. London: Chapman and Hall, 1990. 464 p.
4. Ming D., Reau J.M., Ravez J. et al. // J. Solid State Chem. 1995. V. 116. P. 185. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1200>
5. Findakly T., Suchoski P., Leonberger F. // Opt. Lett. 1988. V. 13. P. 797.
6. Lange K., Rapp B.E., Rapp M. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 1509. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1911-5>
7. Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gus'kov V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1599. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120215>

8. *Kato H., Kudo A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4285.
<https://doi.org/10.1021/jp004386b>
9. *Zheng F.F., Liu H., Liu D. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 477. P. 688.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.159>
10. *Takasugi Soichi, Tomita Koji, Iwaoka Michio et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 5638.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.121>
11. *Muthurajan H., Kumar H.H., Natarajan N. et al.* // Ceram. Int. 2008. V. 34. P. 669.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.11.003>
12. *Navale S.C., Samuel V., Ravi V.* // Bull. Mater. Sci. 2005. V. 28. P. 391.
<https://doi.org/10.1007/BF02711224>
13. *Navale S.C., Gaikwad A.B., Ravi V.* // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 1047.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.074>
14. *Liu Y.G., Hu J.H., Huang Z.H. et al.* // J. Sol–Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. P. 664.
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2442-7>
15. *Szaniacs J., Okubo T., Kakihana M.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 281. P. 206.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00804-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00804-4)
16. *Zielinska B., Mijowska E., Kalenczuk R.J.* // Mater. Character. 2012. V. 68. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.03.008>
17. *Yang Tao, Liu Yan-gai, Zhang Lei et al.* // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.01.011>
18. *Иваненко В.И., Локишин Э.П., Громов О.Г. и др.* Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2009. 154 с.
19. *Маслобоева С.М., Дубошин Г.Н., Арутюнян Л.Г.* // Вестн. МГТУ. 2009. Т. 12. № 2. С. 279.
20. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. V. 6. P. 1564.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
21. *Усейнов А.С.* // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 1. С. 134.
22. *Tsai Y.-T., Whitmore D.H.* // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 129.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90006-6)
23. *Jonscher A.K.* // London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. V. 16. P. 380.
24. *Хладик Дж.* Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах. М.: Мир, 1978. 557 с.
25. *Фарбун И.А., Романова И.В., Териковская Т.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 11. С. 1773.
26. *Werde K.V., Mondelaers D., Vanhoyland G. et al.* // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. № 1. P. 81.
27. *Харитонов Ю.Я., Алиханова З.М.* // Радиохимия. 1964. Т. 6. № 6. С. 702.
28. *Nyquist R.A.* Infrared Spectra of Inorganic Compounds. N.Y.: Academic Press, 1971. 496 p.
29. *Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. P. 533.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
30. *Панасюк В.В., Андрейкив А.Е., Ковчик С.Е.* Методы оценки трещиностойкости конструкционных материалов. Киев: Наук. думка, 1977. 278 с.
31. *Palatnikov M.N., Sandler V.A., Yatsenko A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 685.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515070122>
32. *Huanosta A., West A.R.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. P. 5386.