———— КЕРАМИКА ——

УДК 548.02

КУБИЧЕСКАЯ И ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИИ В КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ВаТіО₃: РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА

© 2020 г. А. А. Буш¹, В. П. Сиротинкин^{2,*}, С. А. Иванов³

¹ МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия ² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия ³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *E-mail: sirotinkin.vladimir@mail.ru Поступила в редакцию 09.12.2019 г. После доработки 19.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Методом Ритвельда проведено структурное исследование измельченных керамических образцов ВаTiO₃, полученных твердофазным синтезом с максимальной температурой спекания 1350, 1400, 1410 и 1500°С. Показано, что в исследованных образцах наряду с тетрагональной формой присутствует кубическая форма BaTiO₃, эффективное содержание которой составляет около 30 об. %. Кубическая форма представляет собой тонкий слой на поверхности зерен керамики с тетрагональной структурой. Продемонстрирована эффективность предварительного исследования отдельных участков рентгеновских дифрактограмм с интенсивными пиками.

DOI: 10.31857/S0023476120050033

введение

Титанат бария (BaTiO₃) является одним из наиболее широко исследуемых и используемых в электронной технике сегнетоэлектриков [1-4]. В нем при 1432, 130, 5 и -90°С реализуются фазовые переходы с последовательным изменением симметрии кристаллической структуры от гексагональной до кубической, тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической соответственно. При комнатной температуре стабильна тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза BaTiO₃ со структурой типа перовскита с точкой Кюри 130°С. Высокая диэлектрическая проницаемость є и низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь tg\delta, особенности электрических, пьезо-, пироэлектрических и других свойств делают BaTiO₃ и множество твердых растворов на его основе перспективными для применения в современной технике: для создания конденсаторных материалов, в особенности материалов для многослойных керамических конденсаторов, варисторов, резисторов с положительным температурным коэффициентом, ультразвуковых преобразователей, пьезоэлектрических устройств, пироэлектрических детекторов, приборов накопления энергии и других устройств.

На диэлектрические и другие свойства порошков и керамики BaTiO₃ оказывают существенное влияние метод и режим их синтеза [5–24]. Такое влияние обусловлено целым рядом факторов: увеличением с ростом температуры спекания плотности керамики и соответственно уменьшением ее пористости; зависимостью размеров зерен керамики от температуры и длительности ее спекания, что, в свою очередь, влияет на размеры сегнетоэлектрических доменов в зернах и долю в керамике межзеренных прослоек с пониженной величиной диэлектрической проницаемости; летучестью ВаО при высоких температурах, вызывающей изменение стехиометрии [Ba]/[Ti] в образце титаната бария.

Диэлектрические и другие свойства порошкообразных и керамических образцов ВаТіО₃ во многом определяются размерами зерен, которые имеют композитную структуру и состоят из ядра и оболочки [7-9, 12, 13, 15-17, 19]. Ядро имеет при комнатной температуре тетрагональную симметрию и обладает сегнетоэлектрическими свойствами [7-9, 19, 25-30], в то время как структура оболочки отличается от тетрагональной и характеризуется пониженной величиной диэлектрической проницаемости. По данным рентгенодифракционного анализа структура оболочки зерен дефектная, с кубической симметрией [7, 8, 19, 25, 26]. Имеются и другие сведения, в частности в [29, 30] выявлено, что керамика с наноразмерными зернами (~50 нм) представляет собой при комнатной температуре смесь перовскитовых фаз тетрагональной и ромбической симметрии, а в [27] смесь тетрагональной и гексагональной фаз.

Интенсивность исследований, связанных с ВаТіО₃, значительно возросла в последнее десятилетие в связи с поиском новых керамических пьезоэлектрических материалов, не содержащих в своем составе токсичного свинца. Рассматривают различные многокомпонентные оксидные системы на основе BaTiO₃, например BaTiO₃-BaZrO₃ [31] или BaTiO₃-CaSnO₃ [32]. Спекание керамических образцов обычно проводят при температурах 1350-1500°С. Для определения влияния состава синтезируемых образцов многокомпонентных систем на электрофизические свойства недостаточно традиционного рентгенофазового анализа, требуется проведение рентгеноструктурного анализа методом Ритвельда. В случае керамических образцов с большим содержанием BaTiO₃, по-видимому, необходимо учитывать тот факт, что на поверхности зерен BaTiO₃ с тетрагональной структурой возможно присутствие кубической фазы.

Целью настоящей работы было определение по рентгенодифракционным данным методом Ритвельда структуры измельченных керамических образцов $BaTiO_3$, полученных по обычной керамической технологии при разных температурах спекания (в диапазоне 1350–1500°С). Также было важно установить микроструктурные характеристики кубической фазы, присутствующей в исследованных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы ВаТіО₃ получены из исходных веществ BaCO₃ (ч.д.а.) и TiO₂ (ч.д.а.) в форме рутила, которые были смешаны в стехиометрическом соотношении 1:1. а затем отожжены при 1000 и 1200°С в течение 4 ч. После этого из части шихты с добавлением поливинилового спирта были спрессованы таблетки в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм. Оставшуюся шихту и сформированные таблетки выдержали при 1350°С в течение 2 ч и охладили вместе с выключенной печью. Такой же процесс был повторен при температуре спекания 1400°С. После спекания часть таблеток выдержали в течение 2 ч при 1410°С и провели их закалку на воздухе. Другую часть таблеток выдержали 2 ч при 1500°С и охладили вместе с печью. Синтезированные указанным способом образцы обозначены как 1350, 1400, 1410 и 1500 соответственно.

Рентгенодифракционное исследование предварительно измельченных в агатовой ступке керамических образцов выполнено с использованием дифрактометра Ultima IV фирмы Rigaku (Япония). Экспериментальные данные получены

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 6 2020

в одинаковых условиях: рентгенооптическая схема Брэгга—Брентано, Си K_{α} -излучение, никелевый фильтр, высокоскоростной детектор D/teX, напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, ток 30 мА, диапазон углов 20 от 12° до 112°, непрерывный режим съемки, скорость сканирования 1 град/мин, шаг 0.01°. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием программного пакета PDXL фирмы Rigaku и базы порошковых рентгенометрических данных PDF2. Рентгеноструктурные исследования методом Ритвельда выполнены с помощью программных пакетов PowderCell [33] и Fullprof [34].

Контроль элементного состава образцов проведен с использованием рентгеновского флуоресцентного микроанализатора Orbis фирмы EDAX, позволяющего анализировать химические элементы от Na до U. Установлено, что помимо Ba и Ti в образцах в небольших количествах присутствуют Sr, Pb, Zr. Содержание Ba, Ti, Sr, Pb, Zr в образцах, определенное методом фундаментальных параметров без использования эталонов, составляло 51.07, 48.54, 0.23, 0.08 и 0.08 ат. % соответственно. Микроструктура полученных керамических образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа Mira-3 фирмы Tescan.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы всех изученных образцов. Видно, что они очень похожи друг на друга. Традиционный рентгенофазовый анализ показывает, что все образцы состоят из тетрагональной формы BaTiO₃. Образец, полученный при 1500°C, содержит также фазу $Ba_4Ti_{12}O_{27}$, что обусловлено, по всей видимости, летучестью BaO из образца при высоких температурах, вызывающей смещение его состава в сторону TiO₂. Поскольку содержание этой примесной фазы было низкое (менее 0.5 об. %), при дальнейшем исследовании эту фазу не рассматривали. Попытки моделирования дифрактограмм методом Ритвельда для одной фазы с тетрагональной симметрией не позволяли достичь значений факторов расходимости *R*_{wp} ниже 9%, что свидетельствовало о неоднофазности образцов.

Для того чтобы убедиться в присутствии кубической фазы, ориентировочно оценить количественное соотношение тетрагональной и кубической фаз, установить параметры элементарных ячеек и профильные характеристики дифракционных пиков, на первой стадии исследований использовали программный пакет PowderCell. Уточнение проводили не для полных дифрактограмм образцов, а для их отдельных участков. Подобный подход был применен в [8, 35]. В этом случае значительно уменьшается число уточняе-



Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов 1350 (1), 1400 (2), 1410 (3) и 1500 (4). На вставке показан участок дифрактограммы образца 1500 с наиболее интенсивными пиками примесной фазы $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ (отмечены звездочками), буквами *b* помечены пики основной фазы $BaTiO_3$ для CuK_{β} -излучения.

мых параметров. Координаты атомов тетрагональной формы BaTiO₃ были взяты из [36] и на первой стадии их не уточняли. Тепловые факторы для всех атомов были приняты равными 0.5 Å² и их также не уточняли. Уточняемыми параметрами были: фоновая составляющая, которую описывали прямой линией; параметры элементарных ячеек; объемное содержание фаз; профильные характеристики отдельных пиков, которые описывали функцией псевдо-Войта. На рис. 2 в качестве примера приведены графические результаты уточнения для четырех наиболее характерных участков дифрактограммы образца 1410 (угловые диапазоны 20: 30.5°-32.5°, 38°-40°, 43.5°-46.5° и 55°-57.7°). Низкие значения факторов расходимости R_{wp} (величины приведены в подписи к рис. 2) свидетельствуют о правильном выборе модели, содержащей тетрагональную и кубическую формы ВаТіО3. Рассчитанная из представленных на рис. 2 четырех участков дифраткограммы доля кубической фазы составила: 44, 21, 15 и 14 об. % соответственно. Тенденция к снижению содержания кубической фазы с ростом

угла скольжения свидетельствует о том, что в соответствии с результатами рентгенодифракционных исследований [7, 8] кубическая фаза находится на поверхности зерен тетрагональной фазы.

Для оценки толщины слоя кубической фазы использовали программу WinFit [37], которая позволяет по профильным характеристикам одного дифракционного пика определить размер областей когерентного рассеяния и величину микродеформации. В качестве эталона были взяты соответствующие пики тетрагональной фазы. Оценка проведена для пиков 200 и 311. В первом случае получен размер области когерентного рассеяния 55 нм, во втором – 27 нм. Поскольку размер областей когерентного рассеяния не может быть больше толщины поверхностного слоя, можно допустить, что эта величина близка к толщине слоя кубической фазы для выбранного направления. Величины микродеформаций оказались довольно существенными - 0.5 и 0.4% соответственно. Полученные толщины поверхностного слоя кубической фазы отличаются от приведенных в [7] (5 нм) и в [8] (240 и 150 нм для образцов после спе-



Рис. 2. Графические результаты уточнения структуры образца 1410 для отдельных участков дифрактограммы: а – 30.5°–32.5°, узкие пики 101 и 110 соответствуют тетрагональной фазе и широкий пик 110 – кубической форме, $R_{wp} = 5.27\%$; 6 – 38.0°–40.0°, узкий пик 111 соответствует тетрагональной фазе, широкий пик 111 – кубической форме, $R_{wp} = 4.72\%$; в – 43.5°–46.5°, узкие пики 002 и 200 соответствуют тетрагональной форме, широкий пик 200 – кубической форме, $R_{wp} = 6.89\%$; г – 55.0°–57.5°, узкие пики 112 и 211 соответствуют тетрагональной фазе, широкий пик 211 – кубической форме, $R_{wp} = 5.45\%$. Под экспериментальными и модельными дифрактограммами приведены разностные кривые.

кания при 1230 и 1350°С соответственно). Причин таких различий может быть несколько. В [7, 8] для оценки толщины слоя использовали интегральные интенсивности отдельных пиков и предположение о сферической форме зерен с равномерно распределенным поверхностным слоем. В настоящем исследовании расчет проведен по профильным характеристикам отдельных дифракционных пиков. В [7, 8] исследовали образцы с размерами зерен до 1.5 мкм, в данном случае считаем, что размер зерен больше. Измельчение керамики в ступке вручную позволяет получить частицы размером 2–5 мкм.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 6 2020

Электронно-микроскопическое исследование подтверждает сделанные выводы. На рис. 3 в качестве примера представлена микроструктура образца 1400. Из рисунка видно, что основная фаза (тетрагональная) присутствует в виде зерен изометрической формы размером 10—20 мкм. На поверхности зерен имеются области (наслоения) размером несколько десятков нанометров, которые, по-видимому, соответствуют кубической фазе. Тем не менее следует отметить, что вопрос о толщине и равномерности поверхностного слоя, состоящего из кубической фазы и присутствующего на зернах керамических образцов BaTiO₃,



Рис. 3. Микроструктура образца 1400: а, б – характерные зерна, в – увеличенное изображение одной из граней, г – увеличенный участок грани, показывающий размер наслоений.

полученных при разных режимах спекания, требует дальнейшего более глубокого изучения.

Для получения дополнительной информации о структуре спеченных керамических образцов ВаТіО₃ получили дифрактограмму поверхности таблетки образца 1400 (рис. 4). По данным рентгенофазового анализа на поверхности имеется тетрагональная фаза ВаТіО3 и в следовых количествах фаза состава Ва₆Ті₁₇О₄₀. Моделирование отдельных участков спектра по программе Powder-Cell показало отсутствие кубической фазы (вставка на рис. 4). Следует также отметить, что вследствие того, что поверхность содержит крупные зерна, относительные интенсивности дифракционных пиков поверхности (рис. 4) и измельченных образцов (рис. 1) сильно различаются. Особенно ярко это проявляется в случае отражений 111, 002, 200.

Результаты моделирования с помощью программного пакета PowderCell в случае измельченных керамических образцов 1350, 1400, 1410 и 1500 были в дальнейшем использованы при проведении рентгеноструктурного анализа методом

Ритвельда полных дифрактограмм с применением программного пакета FullProf. Фоновую составляющую описывали набором 65-80 точек с изменяемой интенсивностью и линейной интерполяцией между точками. Уточняли также значение нулевой точки, параметры элементарных ячеек, координаты атомов тетрагональной формы BaTiO₃, объемное соотношение фаз, значения изотропных тепловых факторов (*B*_{iso}) для всех атомов тетрагональной фазы, а также профильные характеристики пиков, которые описывали функцией псевдо-Войта. В качестве примера на рис. 5 приведены графические результаты уточнения структуры образца 1350. Окончательные числовые результаты для всех образцов представлены в сводной табл. 1. Из таблицы видно, что в случае модели сосуществования кубической и тетрагональной фаз заметно снижается фактор расходимости R_{wp} – на 1.5–2%, что свидетельствует о ее адекватности. Объемное содержание кубической фазы составляет 20-30%. Отметим, что эта величина является эффективной по следующим причинам. Кубическая фаза неравномерно



Рис. 4. Дифрактограмма поверхности образца 1400. На вставке приведены графические результаты уточнения структуры поверхности образца 1400 для участка $55.5^{\circ}-57^{\circ}$, отражения 112 и 211 (кружки — экспериментальные точки, сплошная линия — модельный спектр, внизу — разностный спектр, $R_{wp} = 5.8\%$).



Рис. 5. Графические результаты уточнения структуры образца 1350 методом Ритвельда.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 6 2020

распределена в образце, а присутствует на поверхности зерен тетрагональной фазы. Глубина проникновения рентгеновского излучения обычно [38] определяется выражением (μk)⁻¹, где μ – линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения, а *k* – геометрический фактор. Для ВаТіО₃ расчетная величина линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения меди составляет 1703 см⁻¹. Геометрический фактор для схемы Брэгга-Брентано вычисляют как 2/sin0. Таким образом, например, для сильнейшего отражения 110 ВаТіО₃ глубина проникновения составляет 0.8 мкм. Поскольку измельчение керамики в ступке вручную позволяет получить частицы размером 2-5 мкм, отражение рентгеновских лучей происходит только с поверхности этих частиц, и объемная доля присутствующей именно на поверхности кубической фазы практически одинаковая и для керамики с крупными зернами (до 20 мкм), полученной при температуре спекания выше 1400°С (рис. 3), и для керамики

Керамика	1350	1400	1410	1500
$R_{wp}, \%$	7.31	6.55	7.39	7.26
Тетрагональная фаза				
<i>R</i> _B , %	4.38	4.62	5.68	5.09
Содержание, об. %	67.8(4)	72.7(8)	79.6(4)	67.8(4)
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	3.99280(2), 4.03492(2)	3.99268(4), 4.03567(2)	3.99272(2), 4.03623(3)	3.99333(2), 4.03643(2)
<i>z/c</i> (Ti)	0.513(2)	0.509(3)	0.478(1)	0.477(1)
<i>z/c</i> (O1)	-0.019(7)	-0.01(1)	0.003(1)	-0.006(8)
<i>z/c</i> (O2)	0.484(6)	0.49(1)	0.500(7)	0.479(4)
$B, Å^2$				
Ba	0.60(1)	0.02(1)	0.85(1)	0.80(2)
Ti	0.74(3)	0.48(4)	0.88(3)	0.67(4)
01	0.9(2)	1.0(2)	0.3(1)	0.9(1)
O2	0.8(1)	0.8(1)	0.65(7)	0.5(1)
Кубическая фаза				
<i>R</i> _B , %	4.56	4.40	3.01	3.62
Содержание, об. %	32.2(6)	28.3(4)	20.4(3)	32.1(4)
<i>a</i> , Å	4.00956(8)	4.0101(1)	4.0133(2)	4.0111(1)

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа методом Ритвельда образцов 1350, 1400, 1410 и 1500

Примечание. В случае кубической фазы были взяты одинаковые значения тепловых факторов для всех атомов *B_{overall}*, равные 0.5 Å², которые в дальнейшем не уточняли.

с более мелкими зернами, полученной при температуре 1350°C.

Различные режимы отжигов мало сказываются на значениях параметров элементарных ячеек фаз и координатах атомов. Вычисленные значения (c/a - 1) составляют 1.05, 1.07, 1.08 и 1.08% для образцов 1350, 1400, 1410 и 1500 соответственно, что, согласно [6], говорит о том, что размер зерен превышает 1.5 мкм. Следует отметить, что весьма вероятно присутствие аналогичной кубической формы и в керамических образцах различных твердых растворов на основе тетрагональной формы BaTiO₃.

выводы

Выполненное методом Ритвельда структурное исследование измельченных керамических образцов $BaTiO_3$ четырех серий, полученных твердофазным синтезом с максимальной температурой спекания, равной 1350, 1400, 1410 и 1500°С, показывает наличие в образцах наряду с тетрагональной формой заметного количества (эффективное содержание около 30 об. %) кубической формы $BaTiO_3$. Эта форма присутствует в виде тонкого слоя в несколько десятков нанометров на поверхности зерен керамики. Успешному проведению анализа полной дифрактограммы способствует предварительное исследование отдельных ее участков с интенсивными пиками. Наиболее информативными являются участки, содержа-

щие дифракционные пики тетрагональной фазы 002, 200, 112 и 211. Модель сосуществования тетрагональной и кубической фаз приводит к лучшему соответствию рассчитанных дифрактограмм и экспериментальных данных по сравнению с моделью одной тетрагональной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Титанат бария. Сб. докладов семинара по сегнетоэлектричеству. ФИАН, 1970 / Ред. Белов Н.В. М.: Наука, 1973. 264 с.
- 2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- 3. *Haertling G.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 4. P. 797.
- Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. СПб.: Типография ОАО НИИ "Гириконд", 2000. 246 с.
- Kinoshita K., Yamaji A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 1. P. 371.
- Arlt G., Hennings D., De With G. // J. Appl. Phys. 1985.
 V. 58. № 4. P. 1619.
- Takeuchi T., Ado R., Asai T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 6. P. 1665.
- Miot C., Proust C., Husson E. // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. P. 1163.
- Frey M.H., Xu Z., Han P., Payne D.A. // Ferroelectrics. 1998. V. 206–207. P. 337.
- McNeal M.P., Jang S.-J., Newnham R.E. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 6. P. 3288.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 6 2020

2001. V. 84. № 9. P. 2001. Jpn. 2002. V. 71. № 5
12. Chen R., Wang X., Li L., Gui Z. // Key Eng. Mater. 2002. V. 224–226. P. 37. 2004. V. 39. P. 1045.

КУБИЧЕСКАЯ И ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИИ

Polotai A.V., Ragulya A.V., Randall C.A. // Ferroelectrics. 2003. V. 288. P. 93.

11. Lee J.-K., Hong K.-S., Jang J.-W. // J. Am. Ceram. Soc.

- 14. Kim H.T., Han Y.H. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1719.
- 15. Curecheriu L., Buscaglia M.T., Buscaglia V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 242909.
- Choi Y.-K., Hoshina T., Takeda T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 21. P. 212907.
- 17. Petzelt J. // Ferroelectrics. 2010. V. 400. P. 117.
- Fujii I., Ugorek M., Mc Kinstry S.T. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 104116.
- Hoshina T. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2013. V. 121. № 2. P. 156.
- Li Y., Dong G., Zhu B. et al. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 750-752. P. 506.
- 21. Rahman M.K., Hossain M.F., Shorowordi K.M., Matin M.A. // Appl. Mechan. Mater. 2016. V. 860. P. 129.
- Sandi D.K., Supriyanto A., Jamaluddin A., Iriani Y. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2006. V. 107. P. 012069.
- Sareecha N., Shah W.A., Anis-ur-Rehman M. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 303. P. 16.
- Lu D., Gao X., Fu Y. // Topics Chem. Mater. Eng. 2018.
 V. 1. № 1. P. 79.

- Aoyagi S., Kuroiwa Y., Sawada A. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. № 5. P. 1218.
- 26. *Kim Y.-I., Jung J.K., Ryu K.-S.* // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 1045.
- Yashima M., Hoshina T., Ishimura D. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 8. P. 014313.
- Smith M.B., Page K., Siegrist T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 6955.
- 29. Xiao C.J., Jin C.Q., Wang X.H. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 111. P. 209.
- Wang L.M., Deng X.Y., Li J.B. et al. // Mater. Res. Innovations. 2013. V. 17. S. 1. P. 190.
- 31. *Maiti T., Guo R., Bhalla A.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 6. P. 1769.
- Yang Y., Zhou Y., Ren J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101(6). P. 2594.
- 33. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301.
- 34. *Rodriguez-Carvajal J.* FullProf Suite Program (1.0) Version Feb. 2007.
- 35. Сиротинкин В.П., Буш А.А., Каменцев К.Е. и др. // Российский технологический журнал. 2017. Т. 5. № 1. С. 15.
- Buttner R.H., Malsen E.N. // Acta Cryst. B. 1992. V. 48. P. 764.
- Krumm S. // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 228–231. P. 183.
- Delhez R., De Keijser Th.H., Mittemeijer E.J. // Surf. Eng. 1987. V. 3. № 4. P. 331.