

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТА БАРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**А.В. Агафонов, К.В. Иванов, О.В. Алексеева**

Александр Викторович Агафонов*, Константин Викторович Иванов, Ольга Владимировна Алексеева
Лаборатория «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Академическая ул., 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: ava@isc-ras.ru*, ivk@isc-ras.ru, ova@isc-ras.ru

Низкотемпературным синтезом был получен порошок титаната бария со средним размером частиц порядка 300 нм в диаметре. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что в процессе обжига с ростом температуры происходит последовательное уменьшение частиц с формированием полидисперсных агрегатов. На основании данных термогравиметрического анализа синтезированного порошка, выдержанного на воздухе в течение 4 мес., показано, что наряду с низкотемпературной фазой образец содержит высокотемпературную фазу карбонатов, удаление которой происходит при ~900 °С. Сорбционные характеристики термически обработанного при различных температурах титаната бария были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота. Удельная площадь поверхности порошка BaTiO₃ составила 76 м²/г. Обнаружено, что дальнейшая термическая обработка приводит к уменьшению удельной площади поверхности. Методом рентгенофазового анализа гидроксотитанила бария, отожженного при температурах от 120 °С до 800 °С, показано, что термическая обработка образца приводит к образованию полностью сформированной фазы титаната бария. Методом ДСК определены температуры Кюри для порошка ГТБ, термически обработанного в диапазоне температур 120 - 800 °С. Получены диэлектрические спектры суспензий синтезированного порошка в процессе термической обработки. Выявлено влияние температуры обжига на диэлектрическую проницаемость суспензий. Установлено, что при предельно высоких частотах максимальное значение диэлектрической проницаемости наблюдается для суспензии с дисперсной фазой, отожженной при 800 °С, тогда как при предельно малых частотах наблюдается у суспензии с дисперсной фазой, отожженной при 600 °С.

Ключевые слова: титанат бария, низкотемпературный синтез, исследования, суспензия, термическая обработка

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF BARIUM TITANITE IN AQUEOUS SOLUTION

A.V. Agafonov, K.V. Ivanov, O.V. Alekseeva

Alexandr V. Agafonov*, Konstantin V. Ivanov, Olga V. Alekseeva

Laboratory «Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems», G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: ava@isc-ras.ru*, ivk@isc-ras.ru, ova@isc-ras.ru

Barium titanate powder with average particle size near 300 nm was produced using the low-temperature synthesis. It was established using scanning electron microscopy that at the thermal treatment, the particles gradually decrease with the formation of polydisperse aggregates. Based on the thermogravimetric analysis of the synthesized powder held in air for 4 months, it was shown that along with the low-temperature phase, the sample contains a high-temperature phase of carbonates, which removes at ~ 900 °C. Sorption characteristics of barium titanate thermally treated at various temperatures were obtained from the results of adsorption-desorption of nitrogen vapors. The specific surface area of the BaTiO₃ powder was 76 m²/g. It was found that further heat treatment leads to a decrease in the specific surface area. The X-ray diffraction analysis of barium hydroxotitanate annealed at temperatures from 120 °C to 800 °C showed that the thermal treatment of the sample leads to the formation of a completely formed phase of barium titanate. The DSC temperature was used to determine the Curie temperatures for a HTB powder thermally treated in the temperature range from 120 to 800 °C. Dielectric spectra of suspensions of the synthesized powder were obtained during the heat treatment.

Key words: barium titanate, low-temperature synthesis, research, suspension, heat treatment

Для цитирования:

Агафонов А.В., Иванов К.В., Алексеева О.В. Низкотемпературный синтез титаната бария в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 56–62

For citation:

Agafonov A.V., Ivanov K.V., Alekseeva O.V. Low-temperature synthesis of barium titanate in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 12. P. 56–62

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие титанат бария находит широкое применение в микроэлектронике для создания твердотельных конденсаторов, карт памяти, жестких дисков, оперативно-запоминающих устройств, используемых в компьютерной технике, радиотехнике и т.д. Перспективы миниатюризации данных устройств определяются возможностями получения наноразмерных порошков. Улучшение параметров устройств при использовании наноразмерного BaTiO₃ повышает требования к чистоте, дефектности, величине диэлектрических свойств материала. [1, 2]

Синтезу ультрадисперсного порошка титаната бария различными способами, такими как гидротермальный, метод осаждения, золь-гель, посвящено большое количество работ. [3-5] Традиционно титанат бария получают спеканием BaCO₃ и TiO₂ при температуре выше 1000 °C. Однако, частицы титаната бария, полученные данным способом, имеют микрометровые размеры, неконтролируемую и нерегулярную морфологию, а также характеризуются наличием примесей.

Особый интерес представляют низкотемпературные методы синтеза титанатов, протекающие при температуре, не превышающей 100 °C, что позволяет снизить энергозатраты на производство материала, избежать агломерации частиц в процессе высокотемпературной обработки и получать наноразмерные порошки. [6-15]

Цель работы заключалась в получении титаната бария низкотемпературным методом, исследовании его структуры и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза гидроксотитанила бария (ГТБ) заключалась в следующем. Изопропиловый спирт смешивали с бутаоксидом титана и выдерживали в течение 4 ч при непрерывном перемешивании и температуре 85 °C. В другой колбе кристаллогидрат гидроксид бария растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли NaOH. Полученный раствор выдерживали 1 ч при перемешивании и 85 °C. По истечении времени раствор бутаоксида титана постепенно приливали к щелочному раствору. При этом образовывалась

мутная суспензия белого цвета, которую выдерживали при непрерывном перемешивании и нагревании в течение 8 ч. Затем проводили седиментацию суспензии в течение 12 ч, при этом формировался рыхлый осадок белого цвета. С целью удаления гидроксида натрия осадок многократно промывали водой с последующей декантацией. Декантированный осадок высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при 120 °С. Полученный материал обжигали при различных температурах от 200 °С до 800 °С с шагом 200 °С.

Образцы термически обработанных порошков были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss NVision 40 SEM) при 800 °С и напряжении 15 кВ. Удельную поверхность титаната бария определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции. Общий объем пор композита, распределение пор по размерам определяли с применением модели ВЈН. Рентгеноструктурный анализ синтезированных порошков был выполнен на дифрактометре (ДРОН-2) с источником излучения Cu K α и напряжением 40 кВ. Размер кристаллитов полученных порошков рассчитан в соответствии с уравнением Шеррера:

$$D = 0,94\lambda / (V \cos\theta), \quad (1)$$

где λ – 0,154 нм – длина волны медного излучения, V – ширина полувысоты пика, θ – угол дифракции.

Термический анализ исследуемых порошков был проведен на NETZSCH STA 409 C/CD. ИК спектры порошков синтезированных соединений в виде таблеток с KBr регистрировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 80v. Исследования ДСК материалов произведены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором фирмы NETZSCH. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов измеряли в интервале частот от 25 Гц до 10^6 Гц с помощью RCL – метра E7-20 в ячейке конденсаторного типа. Необходимые количества твердой фазы и силиконового масла ПМС-20 (компания ПЕНТА) тщательно растирались в агатовой ступке в течение 2 ч до получения однородной устойчивой суспензии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

По данным СЭМ (рис. 1), в процессе термической деструкции ГТБ с ростом температуры происходит последовательное уменьшение частиц

с формированием полидисперсных агрегатов, образованных частицами с размерами около 300 нм.

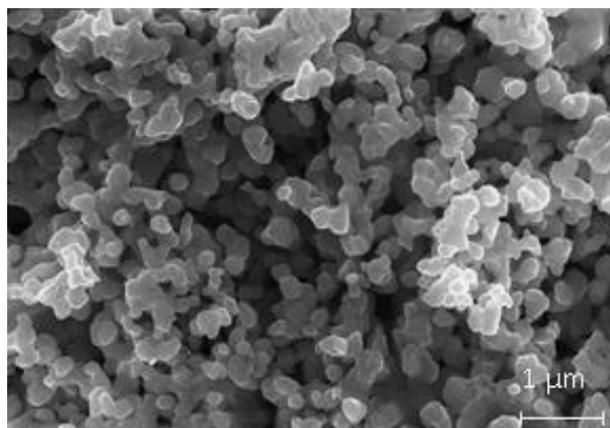


Рис. 1. СЭМ порошка при температуре отжига 800 °С
Fig. 1 SEM of powder calcinated at 800 °С

Результаты термогравиметрического анализа, синтезированного ГТБ представлены на рис. 2. Термическая эволюция порошков титаната бария связана с процессами дегидратации, дегидроксилирования и изменениями структурных параметров кристаллической решетки. Присутствие карбонатных групп в материале связано, по-видимому, со взаимодействием гидроксида бария с CO₂ воздуха в растворе. Общая потеря массы в образце составила 17,83%.

Для проверки предположения о возможном взаимодействии гидроксидированного продукта с CO₂ воздуха при комнатной температуре проведена длительная выдержка синтезированного порошка на воздухе. Обнаружено, что при длительной выдержке синтезированного материала на воздухе в нем происходит трансформация карбонатной фазы на две, которые разлагаются при разных температурах. Результаты термогравиметрического анализа порошка ГТБ, выдержанного в течение 4 мес. на воздухе, приведены на рис. 2 б. Из данных видно, что наряду с низкотемпературной фазой, термическое поведение которой аналогично приведенной на рис. 2 а, образец содержит высокотемпературную фазу карбонатов, удаление которой происходит при температуре ~900 °С. Общая потеря массы в материале составила 16,59%. Суммарное содержание карбонатных включений в образцах, анализ которых приведен на рис. 2 а и 2 б, составляет около 10%, по-видимому, при хранении порошка не происходит дополнительного поглощения CO₂ из воздуха.

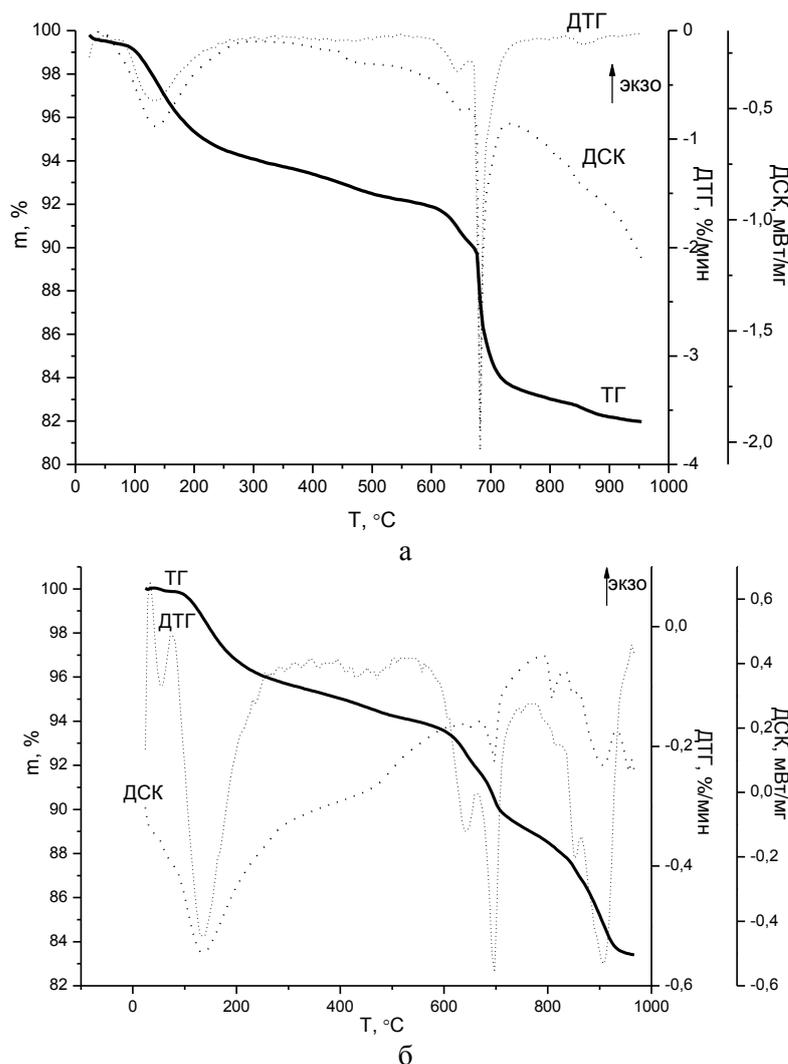


Рис. 2. ТГ/ДТГ/ДСК, а - ГТБ полученного низкотемпературным методом, б - ГТБ после длительной выдержки на воздухе
 Fig. 2. TG/DTG/DSC, а - GTB obtained by low-temperature method, б - GTB after long exposure to air

Методом рентгенофазового анализа ГТБ, отожженного при температурах от 120 °С до 800 °С (рис. 3), установлено, что термическая обработка образца приводит к образованию полностью сформированной фазы титаната бария. Следует отметить, что в свежеприготовленном материале, подвергнутом нагреву в интервале температур 120-600 °С, наблюдаются рефлексы от примеси в виде BaCO₃, исчезающие при термообработке при 800 °С.

Как видно из рис. 3, на дифрактограмме прокаленного при 800 °С порошка BaTiO₃ присутствуют рефлексы при углах $2\theta = 45,31^\circ$ и $2\theta = 65,84^\circ$; $66,01^\circ$ характерные для кубической, и тетрагональной фаз (табл. 1).

Представление о рефлексах, отвечающих той или иной сингонии, основано на литературных данных [16-18]. В табл. 1 представлены реф-

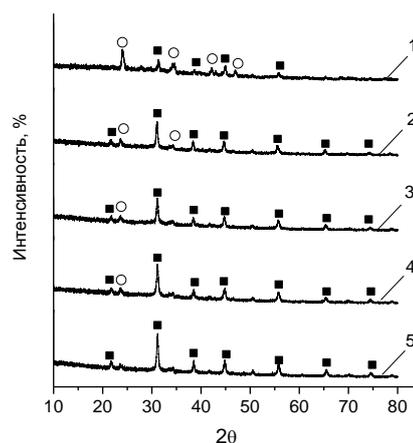


Рис. 3. РФА термической эволюции синтезированного ГТБ: ■ -BaTiO₃, ● - BaCO₃. Температура, °С: 1 – 120, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 600, 5 – 800
 Fig. 3. X-ray phase analysis of thermal evolution of synthesized GTB. ■ -BaTiO₃, ● - BaCO₃. Temperature, °С: 1 – 120, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 600, 5 – 800

лексы, которые отвечают тетрагональной и кубической сингонии материала, прокаленного при 800 °С.

Таблица 1

Сингония полученного материала

Table 1. The syngony of the obtained material

Образец	Т, °С	2θ		Сингония
		Эксп.	Теор.	
BaTiO ₃	800	22,11	22,105	тетрагональная
		22,21	22,207	
		65,84	65,840	
		66,01	66,008	
		31,54	31,535	кубическая
		38,91	38,909	
		45,31	45,307	
		50,97	50,685	
		56,25	56,246	
		70,54	70,543	
		74,99	74,993	
		79,32	79,353	

Рассчитанный по уравнению Шеррера размер кристаллитов составил: при 120 °С – 26 нм, 200 °С – 26 нм, 400 °С – 24 нм, 600 °С – 22 нм и 800 °С – 32 нм.

По данным ИК-спектроскопии, формирование титаната бария происходит в процессе взаимодействия в жидкофазной системе. В качестве примера по результатам ИК-спектроскопии порошка, полученного при синтезе, был идентифицирован ряд полос. Широкая полоса ~3420 см⁻¹, обусловленная колебанием ОН-групп, свидетельствует о наличии H₂O в материале. Колебания при ~1690 см⁻¹ и ~1450 см⁻¹ связаны с примесями карбонатов. Обнаруженные полосы поглощения в интервале 800-400 см⁻¹ относятся к связи Ti-O и свидетельствуют о наличии кубической модификации BaTiO₃. Полоса поглощения при 539 см⁻¹ характеризует колебания Ва-Ti-O.

Сорбционные характеристики термически обработанного при различных температурах титаната бария были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота при 77 К (табл. 2). Анализ экспериментальных данных показал, что в процессе отжига площадь поверхности ГТБ уменьшается, что обусловлено спеканием частиц порошка. Диаметр пор полученных образцов позволяет отнести их к мезопористым материалам.

На основании данных дифференциально-сканирующей калориметрии порошка ГТБ, термически обработанного в диапазоне температур 120-800 °С ГТБ, определены температуры Кюри для каждого образца.

Исследования ДСК показали, что температура Кюри синтезированного порошка составляет

120 °С. Полученный результат согласуется с литературными данными [19] и характеризует фазовый переход из тетрагональной сингонии в кубическую в титанате бария.

Таблица 2

Результаты низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Table 2. Results of low-temperature adsorption / desorption of nitrogen

ГТБ	120 °С	200 °С	400 °С	600 °С	800 °С
S (БЭТ) (м ² /г)	76	52	61	49	31
D _{пор.} (нм)	4	3	3	4	3
V _{пор.} (см ³ /г)	0,05	0,04	0,04	0,05	0,03

В связи с перспективами использования титаната бария в микроэлектронике представляло интерес исследование его диэлектрических характеристик. Изучение диэлектрических свойств таких материалов возможно как в виде суспензий, так и виде порошка, спрессованного в таблетки.

На рис. 4 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости 30% по массе суспензий полученных порошков титаната бария в силиконовом масле. Обнаружено, что с увеличением частоты от 25 Гц до 1 МГц диэлектрическая проницаемость суспензий уменьшается. Следует отметить, что диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь от частоты в зависимости от температуры обжига дисперсной фазы суспензии увеличивается. Нелинейный рост ε и тангенса угла диэлектрических потерь суспензии с дисперсной фазой, отожженной при 600 °С, может быть связан с изменениями структуры материала, что способствует усилению межфазной поляризации, а также фазовыми изменениями в материале.

Диэлектрическая проницаемость и время межфазной релаксации и исследуемых суспензий при предельно низких и высоких частотах были рассчитаны по уравнению Гаврильяка-Негами [20] (табл. 3).

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{(1 + (\tau_p \omega)^{\alpha})^{\beta}}, \quad (2)$$

где ε_∞ – высокочастотное значение диэлектрической проницаемости, ε₀ – низкочастотное значение диэлектрической проницаемости, ω = 2πf – циклическая частота, τ_p – время в максимуме распределения времен диэлектрической релаксации, α, β – параметры, отвечающие за распределение времен диэлектрической релаксации, определяе-

мые экспериментальным путем и принимающие значения $0 < \alpha, \beta < 1$.

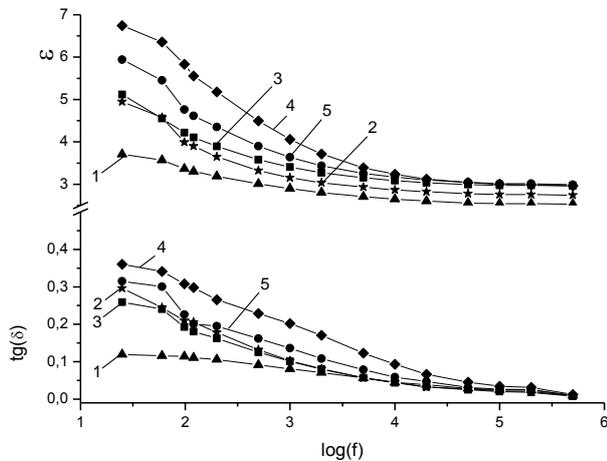


Рис. 4. Диэлектрические измерения 30% суспензий в ПМС-20 (1-120 °С, 2-200 °С, 3-400 °С, 4-600 °С, 5-800 °С)

Fig. 4. Dielectric parameters of 30% suspensions in PMS-20 (1-120 °C, 2-200 °C, 3-400 °C, 4-600 °C, 5-800 °C)

Таблица 3

Коэффициенты уравнения Гаврильяка-Негами для суспензий наноматериалов в силиконовом масле ПМС-20

Table 3. The coefficients of the equation Havriliak-Negami for suspensions of nanomaterials in silicone oil PMS-20

T, °C	ϵ_∞	ϵ_0	$\tau_{\text{релакс}}, \text{с}$	α	β
120	2,52	1,38	0,2816	3,1	2,8
200	2,75	3	0,278	2,66	3,9
400	2,95	3,25	0,299	2,4	3,5
600	2,92	4,7	0,235	2,75	4,3
800	2,97	3,85	0,26	2,67	4,1

Наибольшая диэлектрическая проницаемость при предельно малых частотах наблюдается у суспензии с дисперсной фазой, отожженной при 600 °С. При предельно высоких частотах максимальное значение ϵ проявляется для суспензии с дисперсной фазой, отожженной при 800 °С. Повидимому, такой ход зависимости диэлектрической проницаемости изученных суспензий связан со структурными изменениями, происходящими в дисперсной фазе, что хорошо согласуется с результатами термогравиметрии, указывающей на удаление карбонатных групп в интервале температур 600-900 °С.

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что предложенный нами низкотемпературный метод синтеза гидроксотитанила бария позволяет получать порошок с размером частиц в диаметре порядка 300 нм, а также фазу титаната бария уже при 120 °С. На

основании термического анализа и рентгенофазового анализа выявлены механизмы изменения структуры материала в процессе отжига. Полученные данные свидетельствуют о том, что при синтезе в щелочной среде образуется высокорреакционная система, содержащая фазы кубического и тетрагонального титаната бария, фиксирующаяся при отжиге. Синтезированный продукт содержит в качестве примеси фазу карбоната бария, которая переходит в титанат бария при отжиге в течение 1 ч при 800 °С. Обнаружено явление формирования высокотемпературной фазы карбонатов в порошке синтезированного гидроксотитаната бария, при длительном хранении продукта синтеза на воздухе, что необходимо учитывать при разработке технологии получения титаната бария.

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Kobayashi Y., Odo A. Fabrication of barium titanate nanoparticles/poly (methylmethacrylate) composite films by a combination of deposition process and spin-coating technique. *J. Matt. Technol.* 2014. V. 3. N 4. P. 290-295. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.06.006.
2. Upadhyay R.H., Deshmukh R.R. A new low dielectric constant barium titanate - poly (methyl methacrylate) nanocomposite films. *Advanc. Mater. Res.* 2013. V. 2. N 2. P. 99-109. DOI: 10.12989/amr.2013.2.2.099.
3. Li R.J., Wei W.X., Hai J.L., Gao L.X., Gao Z.W., Fan Y.Y. Preparation and electric-field response of novel tetragonal barium titanate. *J. Alloys Comp.* 2013. V. 574. P. 212-216. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.04.203.
4. Cai W., Rao T., Wang A. Hu J., Wang J., Zhong J., Xiang W. A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals. *J. Ceram. Internat.* 2015. V. 41. N 3. P. 4514-4522. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.11.146.
5. Mochizukia Y., Tsubouchi N., Sugawara K. Synthesis of BaTiO₃ nanoparticles from TiO₂-coated BaCO₃ particles deriving a wet-chemical method. *J. Asian Ceram. Soc.* 2014. V. 2. N 1. P. 68-76. DOI: 10.1016/j.jascer.2014.01.007.
6. Qi J.Q., Sun L., Wang Y., Chen W.P., Du P., Xu Y.G., Li L.T., Nan C.W., Chan H.L.W. Low-temperature synthesis and analysis of barium titanate nanoparticles with excess barium. *J. Advanc. Powd. Technol.* 2011. V. 22. N 3. P. 401-404. DOI: 10.1016/j.appt.2010.06.007.
7. Sreekantan S., Noor A.F.M., Ahmad Z.A., Othman R. Structural and electrical characteristic of crystalline barium titanate synthesized by low temperature aqueous method. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. V. 195. N 1. P. 171-177. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.120.
8. He P., Cheng H.-R., Le Y., Chen J.F. Preparation and characterization of nano-sized Sr_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ crystallines by low temperature aqueous synthesis method. *J. Mater. Lett.* 2008. V. 62. N 14. P. 2157-2160. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.11.040.

9. **Paula M.A.W., Gonzalez V.M.** Synthesis and characterization of barium strontium titanate nano powders by low temperature ambient pressure sol process. *J. Nanopart. Res.* 2010. V. 12. N 6. P. 2221-2231. DOI: 10.1007/s11051-009-9788-6.
10. **Kobayashi Y., Saito H., Kinoshita T., Konno M.** Low temperature fabrication of barium titanate hybrid films and their dielectric properties. *J. Thin Solid Films.* 2011. V. 519. N 6. P. 1971-1975. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.037.
11. **Olmos D., González-Gaitano G., Kholkin A. L., González-Benito J.** Flexible PVDF-BaTiO₃ nanocomposites as potential materials for pressure sensors. *Ferroelectrics.* 2013. V. 447. P. 9-18. DOI: 10.1080/00150193.2013.821834.
12. **Zhang S., Winter W.T., Stipanovic A.J.** Water-activated cellulose-based electrorheological fluids. *J. Cellulose.* 2005. V. 12. N 2. P. 135-144. DOI: 10.1007/s10570-004-0345-2.
13. **Bansal V., Poddar P., Ahmad A., Sastry M.** Room-temperature biosynthesis of ferroelectric barium titanate nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. N 36. P. 11958-11963. DOI: 10.1021/ja063011m.
14. **Zheng H.J., Zhu K.J., Wu Q.L., Liu J.S., Qiu J.H.** Preparation and characterization of monodispersed BaTiO₃ nanocrystal by sol-hydrothermal method. *J. Cryst. Growth.* 2013. V. 363. P. 300-307. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.019.
15. **Wang W.W., Cao L.X., Liu W., Su G., Zhang W.X.** Low-temperature synthesis of BaTiO₃ powders by the sol-gel-hydrothermal method. *J. Ceram. Int.* 2013. V. 39. N 6. P. 7127-7134. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.02.055.
16. **Wada S., Narahara M., Hoshina T., Kakemoto H., Tsurumi T.** Preparation of nm-sized BaTiO₃ particles using a new 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate. *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. N 12. P. 2655-2660. DOI: 10.1023/a:1024438703449.
17. **Lazarevic Z., Romcevic N., Vijatovic M., Paunovic N., Dohcevic-Mitrovic Z.** Characterization of barium titanate ceramic powders by raman spectroscopy. *J. Acta Physica Polonica A.* 2009. V. 115. N 4. P. 808-810. DOI: 10.12693/APhysPolA.115.808.
18. **Wang L., Liu L., Xue D., Kang H., Liu C.** Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders. *J. Alloys Comp.* 2007. V. 440. N 1-2. P. 78-83. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.09.023.
19. **Baeten F., Derks B., Coppens W., Kleef E.V.** Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. N 4-5. P. 589-592. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.029.
20. **Schafer H., Sternin E., Stannarius R., Arndt M., Kremer F.** Novel Approach to the Analysis of Broadband Dielectric Spectra. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. N 12. P. 2177-2180. DOI: 10.1103/physrevlett.76.2177.

Поступила в редакцию 16.01.2018

Принята к опубликованию 19.10.2018

Received 16.01.2018

Accepted 19.10.2018