

05;12

Управление степенью композиционного дальнего порядка в керамиках сложных перовскитов $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ с помощью рекристаллизации

© В.Ю. Шонов, И.П. Раевский

Ростовский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 22 января 1997 г. В окончательной редакции 7 апреля 1998 г.)

Установлено, что в $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ образование упорядоченного состояния происходит в области достаточно низких температур (650–800°C). Последующие высокотемпературные термообработки керамики без добавок (при спекании или дополнительных отжигах) не приводят к существенному изменению степени композиционного дальнего порядка s из-за низкой скорости диффузии ионов Yb, Nb. Введение добавки Li_2CO_3 , образующей жидкую фазу, создает условия для растворения зерен с высоким значением s , зарождения новых центров кристаллизации и роста зерен с новой, равновесной при температуре спекания (отжига) величиной s .

Введение

Явление композиционного упорядочения, т.е. изменение дальнего порядка s в расположении ионов различного типа по одинаковым кристаллографическим положениям в сложных оксидах семейства перовскита (ОСП), ранее наблюдалось в сегнетоэлектриках $\text{Pb}(\text{B}'''_{1/2}\text{B}^V_{1/2})\text{O}_3$, где B''' — Sc, In; B^V — Nb, Ta [1–5]. Недавно эффекты упорядочения были обнаружены нами в ОСП, у которых B''' — Lu, Yb, Tm, Er [6–8]. Для всех этих соединений возможность изменения s обусловлена наличием при температуре T_{0D} , превышающей 1000°C, фазового перехода порядок–беспорядок (ФППБ). Изменение величины s оказывает чрезвычайно сильное влияние на сегнетоэлектрические свойства, в частности на температуру Кюри T_C . Так, ОСП $\text{Pb}(\text{B}'''_{1/2}\text{B}^V_{1/2})\text{O}_3$ (B''' — Lu, Yb, Tm, Er; B^V — Nb, Ta) в упорядоченном состоянии являются антисегнетоэлектриками с высоким значением точки Кюри, в разупорядоченном — сегнетоэлектриками с точкой Кюри на 150–220°C ниже. Количественно величина s определяется с помощью рентгеноструктурных исследований.

Обычный путь, приводящий к достижению разных значений s , основан на получении оксидов при различных температурах в районе T_{0D} , в то время как для изменения величины s используется дополнительный высокотемпературный отжиг [1–3]. При получении различной величины s в результате спекания керамики ОСП при различных температурах фактически объединяются два процесса — образование упорядоченного или разупорядоченного состояния при синтезе ОСП и изменение s в результате последующего отжига при температуре спекания T_s . Однако высокотемпературный отжиг часто неэффективен, так как малое время выдержки не приводит к изменению s , а увеличение длительности отжига ведет к трансформации перовскитной фазы в несегнетоэлектрическую пироклорную [9, 10].

Использование указанных методов не позволило добиться существенных изменений s у керамик сложных оксидов $\text{Pb}(\text{B}'''_{1/2}\text{B}^V_{1/2})\text{O}_3$, где B''' — Lu, Yb, Tm, Er; B^V — Nb, Ta. Спекание этих керамик при различных T_s приводит лишь к незначительным отклонениям s от значений, соответствующих упорядоченным состояниям и небольшим смещениям T_C в область низких температур. В то же время формирование сильно разупорядоченного состояния этих ОСП удалось достичь [6–8] посредством спекания керамических образцов с добавкой Li_2CO_3 в том же самом температурном диапазоне, что и без добавки (рис. 1).

В данной работе на примере $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ($T_{0D} = 1125^\circ\text{C}$ [10]) исследуется механизм формирования состояний с равновесным значением s при термообработке (спекании и последующем отжиге) керамики $\text{Pb}(\text{B}'''_{1/2}\text{B}^V_{1/2})\text{O}_3$ с небольшой добавкой Li_2CO_3 .

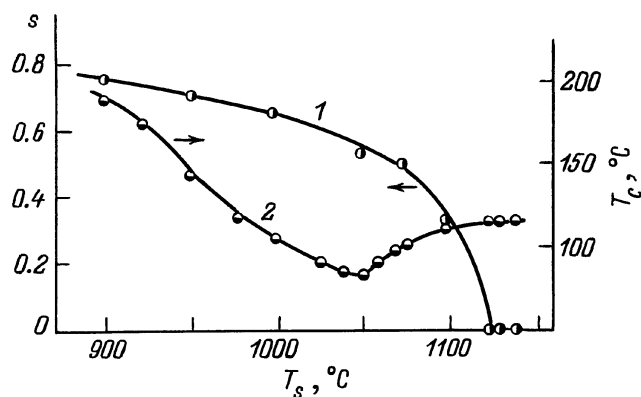


Рис. 1. Зависимость от температуры спекания T_s степени дальнего порядка s (1) и точки Кюри T_C (2) керамики PYN(L).

Приготовление образцов и методика измерений

Поликристаллические образцы $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ были получены по обычной керамической технологии двухстадийным (предварительный синтез $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 4–6 h; спекание $850\text{--}1200^\circ\text{C}$, 20 min-6 h) или одностадийным (спекание $850\text{--}1200^\circ\text{C}$, 20 min-6 h) способом как с добавкой (2–15 mol.%) Li_2CO_3 , так и без нее. Добавка Li_2CO_3 вводилась перед спеканием. В качестве исходных материалов использовались оксиды PbO , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 марки ОСЧ. В некоторых случаях для увеличения содержания перовскитной фазы вместо оксидов Yb_2O_3 , Nb_2O_5 использовалось предварительно синтезированное при 1000°C в течение 4 h соединение YbNbO_4 [11], а также вводился избыток PbO до 20 wt%, который в процессе обжига полностью испарялся.

Образцы, спрессованные при давлении $3\text{--}4 \cdot 10^7$ Па в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1–2 mm, спекались в закрытом алундовом тигле. В качестве атмосферообразующей засыпки использовался порошок $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Для проведения измерений образцы шлифовались и на них наносились электроды вжиганием серебряной пасты.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на установке Дрон-2.0 с использованием $\text{Cu } k_\alpha$ -излучения. Величина s определялась по методике [12] сравнением определенного экспериментально и рассчитанного для случая полностью упорядоченной структуры отношения интенсивности сверхструктурных и основных рефлексов

$$s^2 = (I_{111}/I_{200})_{\text{observed}} (I_{111}/I_{200})_{\text{calc}}^{-1}.$$

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε исследовались с помощью моста емкостей Tesla VM-484 на частоте 1.6 kHz при скорости нагрева (охлаждения) образцов $2\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Исследования микроструктуры керамик проводились с помощью оптического микроскопа CARLZEISS JENA NU-2E.

Экспериментальные результаты

Исходными объектами исследований были образцы $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ с добавкой Li_2CO_3 –PYN(L) и без добавки PYN, спеченные при разных температурах $T_S = 850\text{--}1200^\circ\text{C}$. Все они дополнительно отжигались в интервале $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ при температурах как выше, так и ниже T_S . До и после отжига проводились рентгеноструктурные исследования, определялась s , исследовались микроструктура и зависимость $\varepsilon(T)$.

Образцы PYN, спеченные при $T_S = 900\text{--}1200^\circ\text{C}$, имели высокие значения s (около 0.8) и T_C ($260\text{--}290^\circ\text{C}$). Дополнительный высокотемпературный отжиг этих образцов в районе ФППБ не оказывал существенного влияния на сформированную при синтезе и спекании упорядоченную структуру. Увеличение времени отжига приводило

Средний размер зерна керамик PYN и PYN(L) в зависимости от температуры спекания T_S и дополнительного отжига T_{AN}

Керамика	$T_S, ^\circ\text{C}$	t_S, h	$T_{AN}, ^\circ\text{C}$	t_{AN}, h	$d, \mu\text{m}$
PYN	900	2	—	—	1.6
	900	2	1100	1/4	2.9
PYN(L)	900	3	—	—	4.2
	900	3	1100	3/4	0.9
	1050	2.5	—	—	2.4
	1075	3	—	—	1.1
	1075	3	950	5	1.4
	1110	2	—	—	1.0

к уменьшению содержания перовскитной фазы при одновременном увеличении содержания пироклорной. Для отожженных образцов PYN максимум $\varepsilon(T)$, соответствующий T_C , не смещался, а его величина уменьшалась с ростом содержания пироклорной фазы. Во всех случаях рентгеноструктурный анализ образцов PYN показал моноклинное искажение перовскитной подъячейки и присутствие сверхструктурных рефлексов двух типов, обусловленных антипараллельным смещением катионов Yb, Nb и их композиционным упорядочением.

Керамика PYN, спеченная при низких температурах, была мелкозернистой. Увеличение T_S (T_{AN}) и времени выдержки при высокой температуре приводило к увеличению среднего размера зерна d (рис. 2, см. таблицу).

Спекание керамики PYN(L) в интервале $T_S = 850\text{--}1200^\circ\text{C}$ дало возможность получать образцы с разной величиной s (рис. 1) в зависимости от близости T_S к температуре ФППБ. При дополнительном отжиге образцов PYN(L) изменение величины s и T_C имело место лишь в том случае, если T_S не превышала $\sim 1020^\circ\text{C}$, а время выдержки при спекании 5–6 h.

Рис. 3 показывает температурные зависимости ε керамик PYN(L) спеченных и отожженных при различных температурах. Смещение максимума $\varepsilon(T)$ соответствует изменению величины s . Изменение s и T_C при дополнительных отжигах происходило за сравнительно небольшое время (от нескольких десятков минут до нескольких часов в зависимости от T_{AN}). При этом не наблюдалось увеличения содержания пироклорной фазы, которое для разных образцов не превышало 15%. Попытки изменения s керамик PYN(L) с помощью второго или последующих отжигов были, как правило, безуспешными. Изменение в результате отжига s керамик уже подвергавшихся отжигу, так же как и образцов PYN(L), спеченных при $T_S \geq 1020^\circ\text{C}$, достигалось лишь при введении в объем образца дополнительного количества добавки (2–15 mol.%) Li_2CO_3 . Для этого керамика измельчалась, в полученный порошок вводилась добавка Li_2CO_3 и отпрессовывался новый образец, который и подвергался дальнейшему отжигам.

Рис. 4 показывает зависимости $\varepsilon(T)$ для керамики PYN(L), полученной при $T_S = 1110^\circ\text{C}$ и отожженной

при $T_{AN} = 900^\circ\text{C}$ после указанных операций. Отжиг приводит к переходу от разупорядоченного состояния к более упорядоченному, что проявляется в появлении высокотемпературного максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ (кривая 3). Уже после первого такого отжига в течение 2.5 h кривая $\varepsilon(T)$ начинает напоминать вид зависимости $\varepsilon(T)$ керамики PYN(L), полученной после спекания при $T_S = T_{AN}$. Отжиг приготовленных таким же образом образцов, в которые дополнительно не вводился Li_2CO_3 не приводил к изменению вида $\varepsilon(T)$, если не считать повышения максимума ε за счет увеличения плотности керамики (кривые 1, 2).

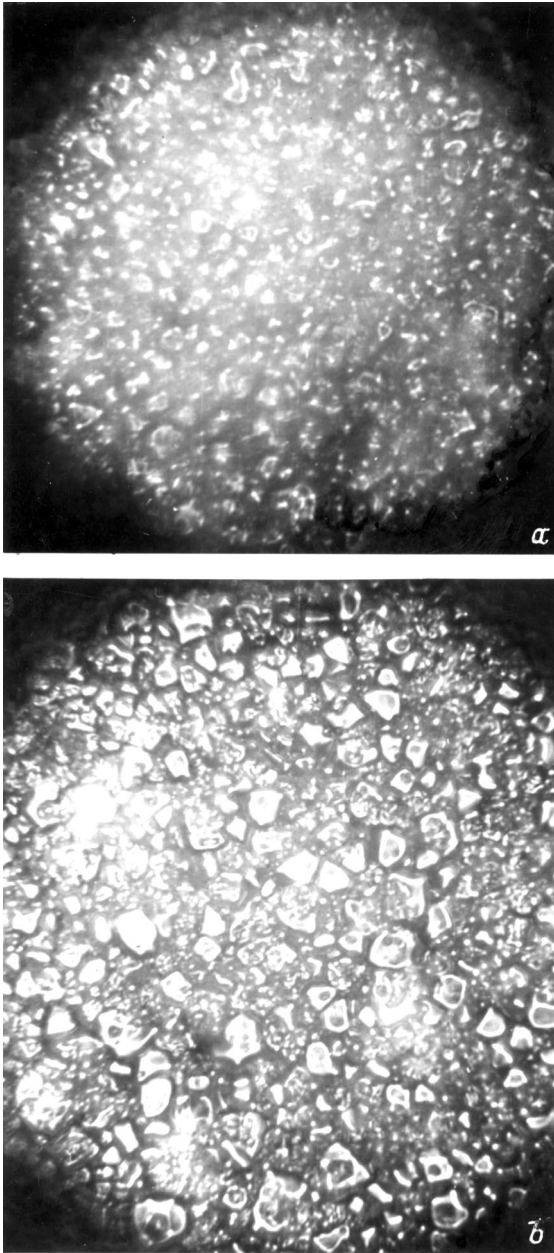


Рис. 2. Влияние отжига при 1100°C в течение 15 min на микроструктуру PYN: *a* — синтезированного при 800°C , 3 h; *b* — спекленного при 900°C , 2 h. Увеличение $\times 1000$.

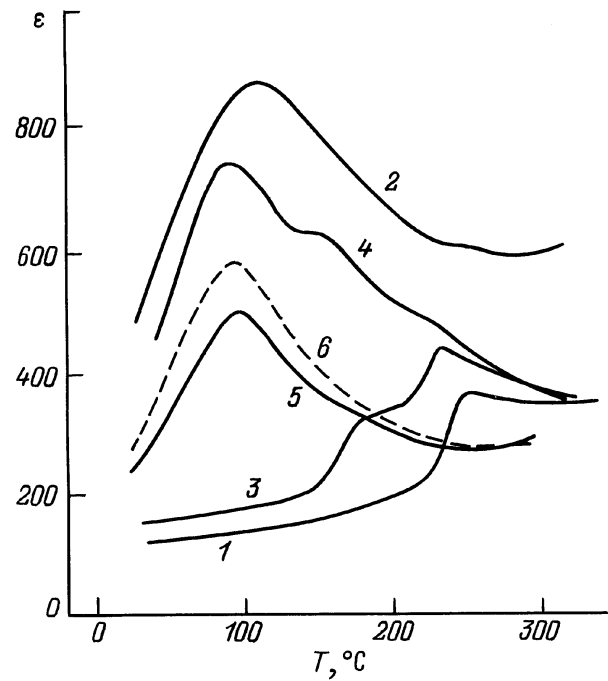


Рис. 3. Влияние отжига без разрушения образца на вид $\varepsilon(T)$ образцов PYN(L) с добавкой 7.5 mol.% Li_2CO_3 : 1, 3, 5 — до отжига; 2, 4, 6 — после отжига; 1 — $T_S = 900^\circ\text{C}$, 20 min; 2 — $T_{AN} = 1050^\circ\text{C}$, 2 h; 3 — $T_{SN} = 750^\circ\text{C}$, 3 h; $T_S = 900^\circ\text{C}$, 3 h; 4 — $T_{AN} = 1100^\circ\text{C}$, 1.5 h; 5 — $T_S = 1050^\circ\text{C}$, 3 h; 6 — $T_{AN} = 950^\circ\text{C}$, 5 h.

При высокотемпературных отжигах керамик PYN(L) кроме основного максимума $\varepsilon(T)$ иногда наблюдались дополнительные аномалии, которые уменьшались или вообще исчезали при увеличении времени выдержки при первом отжиге либо при повторных отжигах после введения добавки Li_2CO_3 .

В отличие от керамик PYN увеличение T_S или температуры отжига T_{AN} образцов PYN(L) приводило к уменьшению среднего размера зерен D (см. таблицу, рис. 5, *a-e*). Для образцов, спекленных при T_S более 1020°C , в которые дополнительно не вводилась добавка Li_2CO_3 , наблюдалось отсутствие существенного изменения D при отжигах в течение 2–5 h. Дальнейшее увеличение длительности отжига приводило к повышению их пористости и увеличению содержания пирохлорной фазы. Для образцов PYN(L), спекленных при $T_S \leq 1020^\circ\text{C}$ и отожженных при $T_{AN} > T_S$, в зависимости от длительности отжига наблюдается корреляция между уменьшением d , а также появлением и ростом новых аномалий на зависимости $\varepsilon(T)$ (рис. 5, *f*).

Дополнительный высокотемпературный отжиг ($900 < T_{AN} < 1120^\circ\text{C}$) керамик PYN, в которые после спекания была введена добавка Li_2CO_3 , позволяет получить такие же значения s и T_C , что и при спекании керамики PYN(L), при условии $T_{AN} = T_S$.

Обсуждение результатов

Согласно полученным нами данным, наличие в объеме керамики PYN добавки Li_2CO_3 играет определяющую роль при формировании разупорядоченных состояний при спекании или изменении уже имеющейся степени композиционного порядка в результате дополнительного высокотемпературного отжига в районе T_{0D} . Для выяснения конкретного механизма действия добавки на процесс упорядочения из ряда возможных механизмов рассмотрим, на наш взгляд, наиболее вероятных два.

1. Добавка повышает скорость (раз)упорядочения в результате увеличения коэффициента диффузии ионов Yb, Nb. Такое увеличение может, например, быть обусловлено появлением дополнительного количества вакансий в узлах Yb, Nb за счет распада какого-то твердого раствора, формирующегося в начальный момент синтеза и содержащего литий в узлах Yb, Nb, вследствие интенсивного испарения Li при высоких температурах.

2. Добавка обеспечивает кристаллизацию новых зерен керамики с равновесной при температуре $T_S(T_{AN})$ величиной композиционного порядка s_e и растворение зерен с неравновесной s . Благоприятные условия формирования состояний с равновесным при температуре спекания (или отжига) значением s_e являются результатом образования добавкой-минерализатором жидкой фазы, с

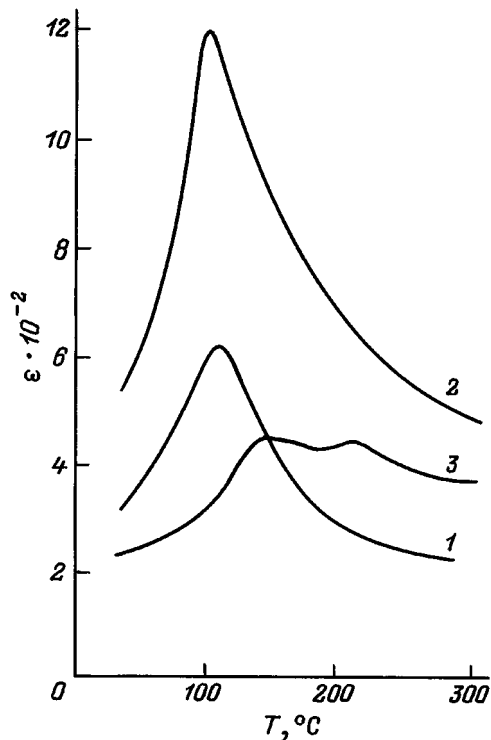


Рис. 4. Влияние отжига при $T_{AN} = 900^\circ\text{C}$, $t = 2.5$ h на вид $\varepsilon(T)$ образцов PYN(L) с добавкой 7.5 mol.% Li_2CO_3 , спеченного при $T_S = 1100^\circ\text{C}$, $t = 50$ min: 1 — до отжига, 2 — после отжига с промежуточным измельчением, 3 — после отжига с промежуточным измельчением и добавлением Li_2CO_3 .

помощью которой образование новых зерен ($s \rightarrow s_e$) может протекать, не преодолевая энергетический барьер твердофазовых процессов.

Следует отметить, что влияние лития на свойства PYN, по-видимому, не связано с образованием и/или распадом твердых растворов, как это имеет место, например, в случае BaTiO_3 . Известно [13, 14], что введение в BaTiO_3 солей лития позволяет существенно снизить температуру обжига и T_C за счет образования твердого раствора, где Li располагается на месте Ti. Однако вследствие испарения Li T_C таких твердых растворов сильно зависит от количества добавки и времени обжига τ . С ростом τ за счет испарения Li и распада твердого раствора T_C монотонно увеличивается до значений, характерных для BaTiO_3 без добавок. В случае PYN(L) исследование влияния количества добавки Li_2CO_3 и времени выдержки при обжиге позволило сделать заключение, что изменение T_C не связано с образованием или распадом твердых растворов с участием лития, а обусловлено изменением величины s [8, 10]. Поэтому, по-нашему мнению, доминирующее значение имеет второй механизм.

Как было показано в [8, 10], при твердофазном синтезе PYN образуется структура с высоким значением s , которое является равновесным при достаточно низких температурах 700–800°C, где происходит образование перовскитной модификации PYN. В области более высоких температур при спекании или дополнительном отжиге упорядоченная структура остается в неравновесном состоянии, так как скорость ее перехода в более стабильное состояние с меньшим значением s мала. Такая низкая скорость превращения есть результат высокого значения энергии активации диффузии ионов B. С большой уверенностью можно утверждать, что спекание или дополнительный отжиг керамики PYN не приводит к образованию и росту областей новой разупорядоченной фазы. В противном случае уменьшалась бы интенсивность сверхструктурных рефлексов, обусловленных композиционным и антисегнетоэлектрическим упорядочением и появлялись бы дополнительные аномалии на зависимостях $\varepsilon(T)$, что противоречит экспериментальным данным. Повышение T_S , T_{AN} или времени выдержки при высоких температурах приводит к росту среднего размера зерен d керамики PYN (см. таблицу, рис. 2), что является обычным для керамик ОСП [15]. Рост небольшого числа крупных зерен из тонкозернистой массы поликристаллических образцов осуществляется за счет вторичной рекристаллизации.

Кристаллические фазы, не являющиеся равновесными при конкретных условиях — температуре, давлении и составе, довольно часто имеют место в керамических системах. Примером может служить кварц [16], наличие которого в фарфоровой массе при отжигах 1200–1400°C не приводит к образованию стабильных тридимитовых или кристобалитовых форм. Быстрому достижению равновесного состояния в этом случае способствует введение образующего жидкую фазу минерализатора — оксида кальция. Кварц растворяется в жидкой фазе и

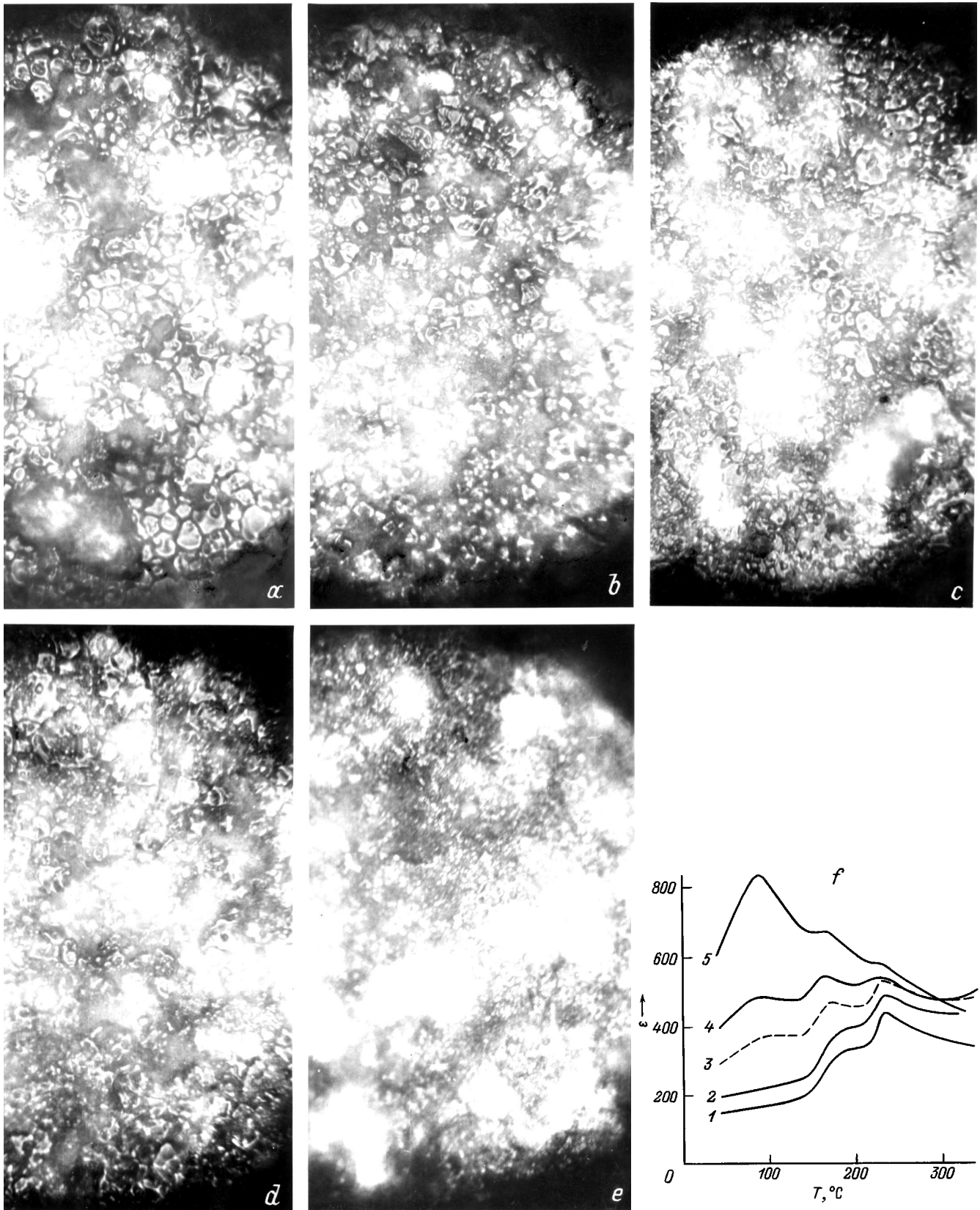


Рис. 5. Влияние длительности t отжига при 1100°C на микроструктуру ($a-e$) и температурную зависимость $\epsilon(T)$ (f) керамики PYN(L), синтезированной при 700°C , 6 h и спеченной при 900°C , 3 h; t_{AN} , min: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 40. Увеличение $\times 1000$.

затем кристаллизуется в виде новой фазы. Минерализатор обеспечивает возможность переноса вещества за счет растворения и, таким образом, преодоления энергетического барьера, имеющегося при прямом фазовом превращении [16].

Добавка Li_2CO_3 , имеющего низкую температуру плавления (730°C [17]), вероятно, также играет роль минерализатора, образующего жидкую фазу при спекании керамики PYN. При получении керамики PYN(L), по-видимому, происходит следующее. В процессе подъема температуры в области $\sim 600\text{--}750^\circ\text{C}$ осуществляются твердофазный синтез и рост зерен перовскитной фазы с высокой степенью порядка s_0 , равновесной в этом диапазоне температур. Затем при более высоких температурах образуется жидкая фаза, обеспечивающая условия для зарождения новых центров кристаллизации и роста зерен со степенью порядка s_e , равновесной при температуре спекания T_S . Движущая сила процесса образования новых зерен с s_e соответствует разности между величинами свободной энергии зерен с s_0 (неравновесной при T_S) и s_e (равновесной при T_S). При этом зерна с неравновесной при T_S степенью порядка s_0 постепенно растворяются жидкой фазой. В соответствии со сказанным отметим, что не любая добавка, ведущая к появлению жидкой фазы и не образующая твердых растворов с PYN, является минерализатором. Использование, например, добавок GeO_2 , SiO_2 вместо Li_2CO_3 при спекании или отжиге PYN в районе T_{0D} не позволило нам получить разупорядоченных состояний. Образцы всегда имели высокую степень композиционного дальнего порядка s , были антисегнетоэлектриками с точкой Кюри $T_C = 230\text{--}285^\circ\text{C}$.

В случае отжига керамики PYN(L) процесс образования стабильной для T_{AN} фазы с s_e зависит от содержания в объеме образца лития, который интенсивно испаряется при температурах выше 950°C . В образцах PYN(L), спекавшихся при $T_S \geq 1020^\circ\text{C}$, оставшееся после спекания количество лития, по-видимому, недостаточно для образования жидкой фазы, чем и объясняется невозможность изменения s такой керамики дополнительным отжигом (рис. 3, 4). При этом увеличение времени отжига не приводит и к существенному изменению величины среднего размера зерна (см. таблицу). Одну и ту же степень композиционного порядка s керамики PYN можно получить либо непосредственно при спекании образцов с добавкой Li_2CO_3 , либо с помощью отжига уже ранее спеченных образцов. В последнем случае для формирования равновесного при T_{AN} значения s_e иногда требуется проводить отжиг несколько раз, вводя каждый раз перед отжигом в образец дополнительно добавку Li_2CO_3 . Равновесное значение s_e у керамики PYN считается достигнутым: при спекании, если увеличение времени выдержки не приводит к изменениям s и T_S ; при дополнительном отжиге, если последующие отжижки также не влияют на s и T_S . Наличие на температурных зависимостях ε керамики PYN кроме максимума дополнительных аномалий, по нашему мнению, является следствием существования в объеме образца зерен с разными значениями s и разной струк-

турой. Кинетика растворения одних зерен (например, с высокой степенью порядка s) и образование других хорошо видна из рис. 5, *a–e*. Крупные ($d > 4\ \mu\text{m}$) зерна наблюдаются у образцов PYN(L), синтезированных при низких температурах $T_S \sim 900^\circ\text{C}$. Высокотемпературный отжиг при $T_{AN} = 1100^\circ\text{C}$ образцов PYN(L), спеченных при $T_S = 900^\circ\text{C}$, обеспечивает постепенное растворение крупных зерен, образование и рост зерен новой фазы, которые не превышают $d < 1\ \mu\text{m}$. Пространственные неоднородности степени порядка, таким образом, проявляются в одновременном существовании зерен с различной s , что приводит к наличию нескольких аномалий на температурных зависимостях ε . Это согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований, согласно которым образцы PYN(L) с высокой степенью порядка обладали ромбической сингонией, с низкой — ромбоэдрической, а находящиеся в промежуточном состоянии $0.35 < s < 0.65$ представляли собой смесь двух этих фаз. При этом увеличение общего объема одних и уменьшение других изменяют вид кривой $\varepsilon(T)$, рис. 5, *f*. Наличие большого количества жидкой фазы при спекании при низких температурах $\sim 900^\circ\text{C}$ ускоряет вторичную рекристаллизацию и вызывает ускоренный рост зерен. Этим объясняется больший размер зерен у образцов PYN(L) по сравнению PYN (рис. 2, 5, *a–e*; см. таблицу). Напротив, влияние жидкой фазы на рост зерен при высоких $T_S(T_{AN})$ незначительно в связи с быстрым уменьшением ее количества за счет интенсивного испарения Li из образца. Еще одной причиной, сдерживающей рост равновесных при $T_S(T_{AN})$ зерен, может являться наличие пирохлорной фазы, содержание которой, как было показано в работе [10], в образцах PYN(L) увеличивается с ростом T_S . Эти причины приводят к тому, что керамика PYN(L), полученная или отожженная при высоких температурах, является мелкозернистой.

Как уже было отмечено во Введении, значительные изменения степени композиционного порядка при спекании с добавкой Li_2CO_3 имеют место и для целого ряда соединений $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{\text{III}}\text{B}_{1/2}^{\text{V}})\text{O}_3$ (B^{III} — Lu, Yb, Tm, Er; B^{V} — Nb, Ta). По-видимому, описанный механизм формирования равновесной s при температуре спекания или отжига в результате процесса рекристаллизации реализуется и в этих соединениях. Сущность нового принципа управления степенью композиционного порядка в сложных ОСП заключается в иницировании процесса рекристаллизации, который, по-видимому, наряду с использованием минерализатора может быть вызван и другими способами.

Заключение

В $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ образование упорядоченного состояния происходит в области достаточно низких температур ($650\text{--}800^\circ\text{C}$). Последующие высокотемпературные термообработки керамики без добавок (при спекании или дополнительных отжиге) не приводят к суще-

ственному изменению s из-за низкой скорости диффузии ионов Yb, Nb. Введение добавки Li_2CO_3 , образующей жидкую фазу, создает условия для растворения зерен с неравновесным высоким значением s , зарождения новых центров кристаллизации и роста зерен с новой, равновесной при температуре спекания (отжига) величиной s . Таким образом, инициирование процесса рекристаллизации, в ходе которого формируются зерна с равновесным при температуре спекания (отжига) значением s , является сущностью нового способа управления величиной s сложных композиционно-упорядочивающихся соединений.

Список литературы

- [1] *Stenger C.G.F., Sholten F.L., Burggraaf A.J.* // Sol. St. Commun. 1979. Vol. 32. N 11. P. 989–992.
- [2] *Stenger C.G.F., Burggraaf A.J.* // Phys. St. Sol. (a, b). 1980. Vol. 61. N 1, 2. P. 257–285, 653–664.
- [3] *Бокв А.А., Раевский И.П., Смотраков В.Г.* // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 9. С. 2824–2828.
- [4] *Kania A.* // Ferroelectric Lett. 1990. Vol. 11. P. 107–111.
- [5] *Yasuda N., Imamura S.* // Abstract of 7th Europ. Meeting on Ferroelectricity. Dijon, 1991. P. 354.
- [6] *Shonov V.V., Bokov A.A., Raevski I.P.* et al. // Intern. Conf. on Electron. ceram.–produc., properties. Riga, 1990. P. 116–118.
- [7] *Bokov A.A., Shonov V.V., Raevski I.P.* et al. // Abstract of 7th European Meeting on Ferroelectricity. Dijon, 1991. P. 128.
- [8] *Шонов В.Ю.* Канд. дис. Ростов-на-Дону, 1992. 155 с.
- [9] *Yaohiko N., Inagaki H., Inamura S.* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 31. P. 574–575.
- [10] *Bokov A.A., Shonov V.V., Raevsky I.P.* et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1993. Vol. 5. P. 5491–5504.
- [11] *Shrout T.R., Swartz S.L., Haun M.J.* // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1984. Vol. 63. N 6. P. 808–810, 820.
- [12] *Setter N., Cross L.E.* // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. N 10. P. 2478–2482.
- [13] *Haussonne J.M., Desgardin G., Bajolet Ph., Raveau B.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. Vol. 66. N 11. P. 801–807.
- [14] *Haussonne J.M., Lostec J., Regreny O.* et al. // Solicates Industries. 1984. N 11–12. P. 231–236.
- [15] *Окадзаки.* Технология керамических диэлектриков. Пер. с яп. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [16] *Кингери У.Д.* Введение в керамику. М.: Изд-во лит. по строительству, 1964. 534 с.
- [17] *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.