

УДК 535.361:548.4:535.226'4

©1995

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$

Н.В.Сидоров, Н.Н.Мельник, М.Н.Палатников, Ю.А.Серебряков

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Российской академии наук,
184200, Апатиты, Мурманская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 13 апреля 1994 г.
В окончательной редакции 16 мая 1995 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света и генерация второй гармоники в системе твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$. Показано, что разупорядочение структуры с возрастанием x начинается в первую очередь в катионной подрешетке и происходит вследствие нарушения порядка чередования катионов вдоль полярной оси. Дальнейшее увеличение x приводит к усилению этого беспорядка и к деформации кислородного каркаса кристалла. Поведение основных параметров линий спектра и величины спонтанной поляризации указывает на наличие в системе $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ областей сравнительно устойчивого существования твердых растворов ($x < 0.2$, $x > 0.8$) и области повышенной разупорядоченности структуры ($0.2 < x < 0.8$) с максимальными значениями деформации элементарной ячейки кристалла.

Система $\text{LiNbO}_3\text{--LiTaO}_3$ образует непрерывный ряд твердых растворов со структурой псевдоильменита [1]. Их исследование представляет интерес в связи с возможностью получения материалов, сочетающих свойства двух крайних членов этого ряда: ниобата и танталата лития, являющихся известными сегнетоэлектриками, широко применяемыми в промышленности. Эти кристаллы изоморфны, в сегнетоэлектрической (низкотемпературной) фазе их элементарные ячейки характеризуются пространственной группой $C_{3v}^6(R3C)$, $z = 2$ [2].

В данной работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения исследованы особенности упорядочения структуры и их влияние на сегнетоэлектрические свойства в системе твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$. Спектры фундаментальных колебаний кристаллов ниобата и танталата лития к настоящему времени подробно изучены на монокристаллических образцах в поляризованном излучении и достаточно надежно интерпретированы [3-11]. В спектре КР и ИК-поглощения активны четыре колебания типа A_1 и девять колебаний типа E . Вследствие полярной природы колебаний происходит их расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO). ГВГ в микрокристаллических порошках ниобата и танталата лития исследовалась в [12]. Данные о колебательных спектрах и о ГВГ для промежуточных значений x в литературе отсутствуют.

1. Методика эксперимента

Исследовались образцы $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.1, 0.2, \dots, 1.0$ в виде микрокристаллической керамики и образцы с $x = 0.01-0.05$ в виде монокристаллов конгруэнтного состава. Выращивание монокристаллов осуществлялось методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Методика роста подробно описана в [13]. Порошки твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$, предназначенные для измерений интенсивности ГВГ, для обеспечения одинаковой дисперсности были отмочены в воде. Средний размер частиц составлял 4–5 μm . Все порошки перед измерениями отжигались при 600°C в течение 3 часов с целью удаления адсорбированных паров воды, которые могли бы исказить результаты измерений. Керамические образцы твердых растворов для исследований спектров КР готовили по обычной методике путем двукратного отжига смеси карбоната лития, пятиокси ниобия и тантала. Спектры КР регистрировались спектрометрами ДФС-24 и Ramalog-U1000 при возбуждении линией 514.5 нм мощностью 0.1 W ионного аргонового лазера ИЛМ-120. Все измерения выполнены при комнатной температуре. Обработка спектров (определение частот, интенсивностей, ширины и параметров формы линий) осуществлялась с использованием программ, описанных в [14]. Регистрация спектров в режиме счета фотонов осуществлялась с шагом 0.5 cm^{-1} . Одновременно обрабатывался массив из ~1000 экспериментальных точек, при этом площадь суммарного теоретического контура отличалась от площади экспериментального контура не более чем на 0.5%. Ошибки в определении параметров спектральных линий составляли для частот $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, ширины $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, для параметра формы ~5%.

Интенсивность ГВГ регистрировалась на микрокристаллических порошках по схеме на отражение при комнатной температуре [12]. Был использован YAG:Nd-лазер с длиной волны излучения $\lambda_\omega = 1064 \text{ nm}$. При облучении в тестируемом твердом растворе возникает излучение на длине волны второй гармоники ($\lambda_{2\omega} = 532 \text{ nm}$), интенсивность которого для микрокристаллических порошков (при условии, что размер частиц $L \ll l_{\text{coh}}$, где l_{coh} — длина когерентного взаимодействия) определяется формулой $I_{2\omega} \sim I_\omega^2 L^2 \delta^2 (n-1)^6$, где I_ω — интенсивность лазерного излучения, n — показатель преломления вещества, δ — эффективная квадратичная оптическая поляризуемость [15]. Поскольку для сегнетоэлектриков величина δ пропорциональна спонтанной поляризации P_s , то выполняется соотношение $I_{2\omega} \sim P_s^2$. Коэффициент пропорциональности не является абсолютной константой, но для веществ одного структурного типа и близкого химического состава (это имеет место в ряду твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$) он изменяется незначительно [12,15]. Приведенные выше соотношения позволяют на основании данных ГВГ (при условии обеспечения постоянства размеров кристаллических зерен в образцах) сопоставлять величины спонтанной поляризации отдельных составов твердых растворов.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости спектров КР от состава твердого раствора. В колебательном спектре кристаллов ниобата и танталата лития можно выделить две группы линий, соответствующих фундаментальным колебаниям ионов: в области $100-300\text{ см}^{-1}$ расположены линии, относящиеся к трансляционным колебаниям ионов Li^+ , Nb^{5+} , Ta^{5+} ; в области $500-900\text{ см}^{-1}$ — линии, относящиеся к деформационным колебаниям кислородного каркаса кристалла. Спектры керамических образцов ниобата и танталата лития характеризуются более

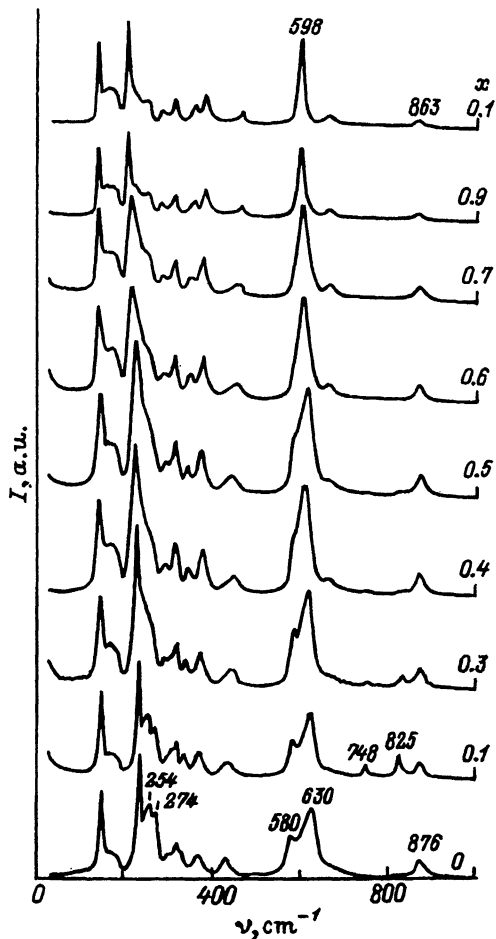


Рис. 1. Спектры КР системы твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$.

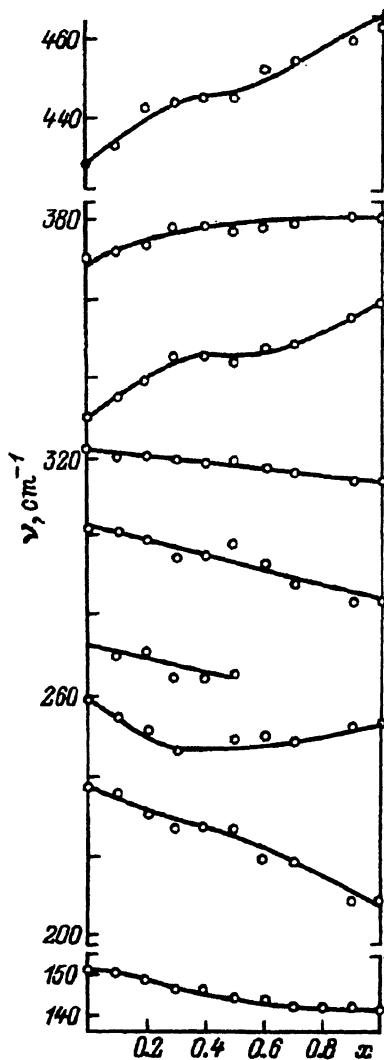


Рис. 2. Концентрационные зависимости частот некоторых линий спектра КР твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$.

узкими линиями по сравнению со спектрами соединений промежуточного состава и хорошо совпадают с литературными данными [16,17]. Для промежуточных концентраций ряд линий существенно трансформируется (рис. 1), а частоты некоторых линий испытывают нелинейную зависимость, особенно заметную в области средних концентраций (рис. 2). Линий, частоты которых немонотонно зависят от концентрации примеси, обнаружено не было. Это подтверждает хорошую непрерывную взаиморастворимость компонентов в системе $\text{LiNbO}_3 - \text{LiTaO}_3$.

Чувствительными в первую очередь к изменению состава системы оказались параметры линий, соответствующих полносимметричным (A_{1TO}) колебаниям ионов Nb^{5+} (Ta^{5+}), Li^+ вдоль полярной оси (для ниобата лития это линии 254 ($1A_{1TO}$) и 274 cm^{-1} ($2A_{1TO}$) соответственно), и линии E_{TO} -типа симметрии, соответствующие колебаниям кислородного каркаса кристалла [18,19]. С возрастанием x линии $1A_{1TO}$ и $2A_{1TO}$ заметно уширяются. При $x = 0.3$ они практически не разрешены и сливаются в одну полосу (рис. 1). Параметры остальных линий спектра, в том числе соответствующих полносимметричным (A_1) колебаниям кислородного каркаса, при этом изменяются не столь существенно. Проследить подробно за изменением параметров линий $1A_{1TO}$ и $2A_{1TO}$ в спектре КР керамических образцов во всем диапазоне x нам не удалось из-за значительного перекрывания в неполяризованном излучении этих линий между собой и с другими линиями спектра.

Поведение основных параметров линий $1A_{1TO}$ и $2A_{1TO}$ с увеличением x при малых значениях x (до 0.05) было изучено нами на монокристаллах в поляризованном излучении. На рис. 3 представлены спектры ниобата лития, легированного танталом в поляризационной геометрии $A(ZZ)Y$, выделяющей линии, соответствующие колебаниям A_{1TO} -симметрии, и в геометрии $A(XZ)Y$, выделяющей линии, соответствующие колебаниям E_{TO} -типа. В геометрии рассеяния $X(ZZ)Y$ с увеличением x в спектре не появляются новые линии, а параметры линий $1A_{1TO}$ и $2A_{1TO}$ (частота и ширина) изменяются практически линейно. Причем частота линии $2A_{1TO}$, соответствующей колебаниям ионов Li^+ , изменяется более существенно [18-20]. При этом параметры

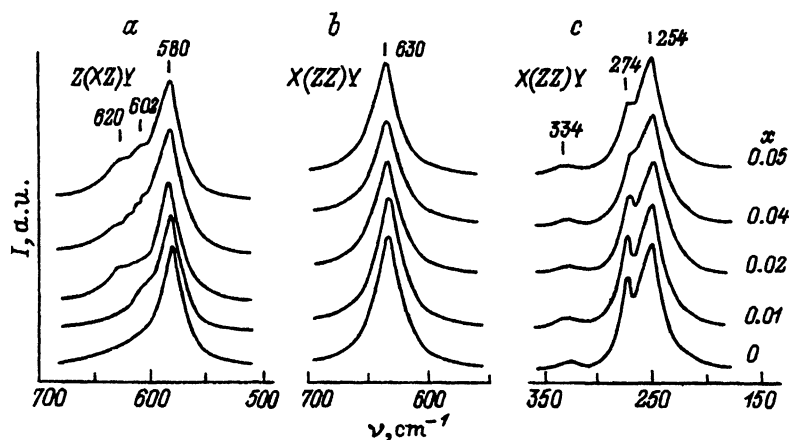


Рис. 3. Фрагменты спектров КР монокристаллов ниобата лития, легированных танталом, в области частот колебаний кислородной и катионной подрешеток.

линии 630 см^{-1} ($4A_{1TO}$), соответствующей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров кристалла, в пределах ошибок эксперимента не испытывают изменений. В то же время появление в геометрии рассеяния $Z(XZ)Y$ малоинтенсивных поляризованных линий 602 и 620 см^{-1} , расположенных на крыле интенсивной линии 580 см^{-1} ($7E_{TO}$) (рис. 3), свидетельствует о незначительном искажении примесными ионами Ta^{5+} кислородного каркаса кристалла уже в области малых концентраций примесей. Более подробные исследования спектров КР монокристаллов ниобата лития, легированных танталом, представлены в [18-20].

В твердых растворах $LiTa_xNb_{1-x}O_3$, относящихся к типу $A(B' B'')O_3$, определенному числу идентичных с кристаллохимической точки зрения позиций в структуре соответствует такое же суммарное число ионов различного сорта (Nb^{5+} и Ta^{5+}). Однако в реальных кристаллах всегда существует некоторая вероятность нахождения определенного количества катионов B' и B'' в кристаллохимически неидентичных позициях: катионы Nb^{5+} и Ta^{5+} могут занимать позиции катионов Li^+ либо вакантные октаэдры.

Упорядочение в подрешетках может происходить под действием электростатических сил как вследствие различия зарядов ионов B' и B'' , так и вследствие различия их ионных радиусов. Поскольку в кристаллах $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ заполнение идентичных позиций в структуре осуществляется изовалентными и близкими по размеру ионами Nb^{5+} и Ta^{5+} , то образуется непрерывный ряд твердых растворов с невысокой степенью композиционного дальнего порядка.

Полученные данные подтверждают, что разупорядочение структуры $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ с возрастанием x происходит в первую очередь в катионной подрешетке кристалла: к определенным нарушениям правильности чередования ионов Li^+ , Nb^{5+} и октаэдрических пустот (в идеальной структуре стехиометрического состава: Li^+ , Nb^{5+} , пустой октаэдр) добавляются нарушения композиционного порядка в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} . При этом происходит незначительное искажение кислородного каркаса системы, по-видимому, вследствие неравноценности межатомных связей $Nb-O$ и $Ta-O$. Внедрение в структуру более высоких концентраций ионов Ta^{5+} приводит к практически полному нарушению композиционного дальнего порядка в расположении катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} и более существенному искажению кислородной подрешетки кристалла. Причем композиционный порядок достигает минимума в области средних концентраций [21]. При идеальном дальнем порядке B -подрешетка была бы разбита на две подрешетки, каждая из которых состояла бы из катионов только одного вида (B' или B''). Как бы не был нарушен дальний порядок в системе $LiTa_xNb_{1-x}O_3$, степень его будет отлична от нуля до тех пор, пока количество ионов B' будет превышать количество ионов B'' ; и только при $x = 0.5$ ($B' = B''$) будет достигнуто полное разупорядочение. Это подтверждается, в частности, существенно нелинейной зависимостью частот некоторых линий спектра КР, особенно заметной в области средних концентраций (рис. 2). При этом линии $1A_{1TO}$ и $2A_{1TO}$, соответствующие полносимметричным колебаниям катионов в кислородных октаэдрах, значительно уширяются и сливаются в широкую полосу [18-20].

Нам не удалось вырастить и исследовать достаточно совершенные монокристаллы $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ с $x > 0.05$. При $x \sim 0.05$ в кристаллах появляется значительное количество микронеоднородностей, вызывающих существенное увеличение интенсивности деполяризованного релеевского рассеяния света, что свидетельствует об изменении микроструктуры кристалла и делает поляризационные измерения некорректными.

С дальнейшим увеличением x в спектрах КР керамических образцов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ начинают проявляться изменения, говорящие об увеличении искажения примесными ионами кислородной подрешетки кристалла ниобата лития. Колебания кислородных октаэдров проявляются в спектре КР в области $500-1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). В этом диапазоне частот в спектре монокристалла ниобата лития в поляризованном излучении в различных ориентациях присутствуют две интенсивные линии $580 (7E_{TO})$ и $630\text{ см}^{-1} (4A_{1TO})$ и ряд малоинтенсивных линий ($E_{TO,LO}$, A_{1TO}) $640, 690, 748$ и 825 см^{-1} , расположенных на высокочастотном крыле линии 630 см^{-1} . Причем появление этих линий в спектре наблюдалось не всеми авторами и интерпретация их противоречива [2-11].

Наличие некоторых из них может быть обусловлено особенностями синтеза кристаллов, например присутствием в структуре примесных кристаллических фаз. В частности, линии 748 и 825 см^{-1} , особенно заметно проявляющиеся в спектре $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ в области колебаний кислородного каркаса при $x = 0.1$ и 0.3 (рис. 1), как показывают наши измерения, соответствуют фазе Li_3NbO_4 , обладающей таким же интенсивным спектром, как и спектр метаниобата лития. Фазы, подобные Li_3NbO_4 , могут появляться из-за распада фазы переменного состава метаниобата лития, поскольку область гомогенности ниже 900°C резко сужается, вследствие чего фаза LiNbO_3 конгруэнтного состава со структурой псевдоильменита является при комнатной температуре термодинамически неустойчивой [22]. Присутствие очень незначительных количеств фазы Li_3NbO_4 в кристалле сопровождается появлением линий 748 и 825 см^{-1} . В этой связи отнесение другой малоинтенсивной линии 690 см^{-1} к фундаментальному колебанию A_{1TO} -симметрии кристаллической решетки ниобата лития, предложенное в [8,9], может быть ошибочным. Наличие этой линии в спектре может быть обусловлено присутствием в структуре метаниобата лития микроколичеств одной из фаз системы $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5$, например LiNb_3O_8 , в спектре которой имеются очень интенсивные линии 677 и 698 см^{-1} .

Из рис. 1,4 видно, что с увеличением x происходит постепенная трансформация дублета $580 (7E_{TO})-630 (4A_{1TO})\text{ см}^{-1}$, характерного для спектра ниобата лития, в дублет $598 (7E_{TO})-597 (4A_{1TO})\text{ см}^{-1}$, характерный для спектра танталата лития, сопровождающаяся существенным перераспределением интенсивностей, изменением частот, ширин и формы линий (рис. 4).¹ При этом частоты линий, соответствующих колебаниям кислородного каркаса A_{1TO} - и E_{TO} -типа симметрии,

¹ В спектре КР поликристаллического танталата лития линии с частотами 598 и 597 см^{-1} не разрешены и сливаются в одну линию с частотой 597 см^{-1} . Но эти линии, отвечающие колебаниям разной симметрии, хорошо разрешаются в спектрах монокристалла в поляризованном излучении [3-7].

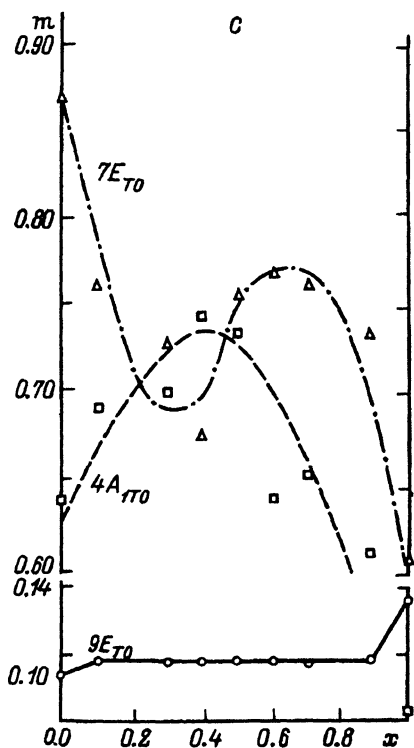
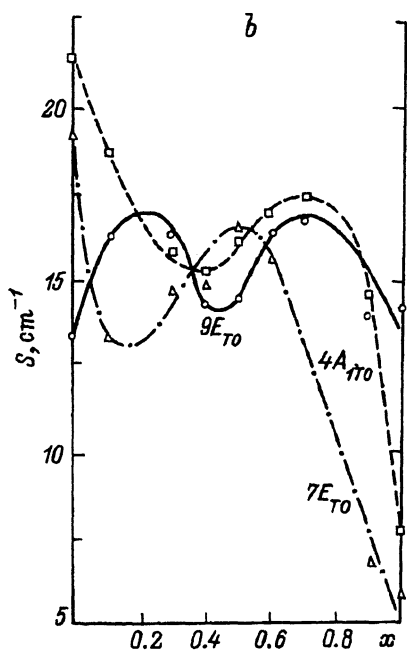
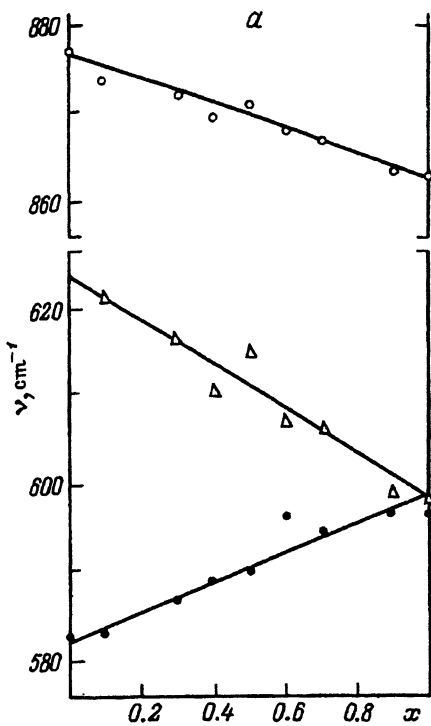


Рис. 4. Концентрационные зависимости частот ν (a), ширины S (b) и параметров формы некоторых линий m (c), соответствующих колебаниям кислородной подрешетки $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$.

m — параметр, характеризующий форму линии [14]. Для гауссова контура $m = 1$, для лоренцева $m = 0$, для промежуточных контуров $0 < m < 1$.

изменяются линейно и не испытывают аномалий (рис. 4). Интересно отметить, что линейное уменьшение частот линий 878 и 630 см^{-1} при возрастании x хорошо коррелирует с линейным уменьшением параметра c элементарной ячейки и температуры Кюри системы, определенными в [1]. Эти изменения в спектре $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ свидетельствуют, на наш взгляд, о серьезной деформации кислородной подрешетки системы в области средних значений x по сравнению с кислородными подрешетками ниобата и танталата лития.

Необычным является поведение ширин и параметров формы некоторых линий (рис. 4). Экспериментальные данные показывают, что контуры линий 580 ($7E_{TO}$) и 630 см^{-1} ($4A_{1TO}$) в спектре КР керамических образцов ниобата лития сложные и являются суперпозицией контуров нескольких линий. Малоинтенсивные линии $640, 690, 748, 825\text{ см}^{-1}$ (LiNbO_3) и $648, 660, 751\text{ см}^{-1}$ (LiTaO_3) могут вносить свой определенный вклад в контуры линий 580 и 630 см^{-1} . Наши исследования влияния различных примесей на колебательный спектр монокристалла ниобата лития показывают, что в ориентации $Z(XZ)Y$ в примесных кристаллах в области малых концентраций примесей (независимо от вида примесей) проявляются еще и дополнительные линии 602 и 620 см^{-1} (рис. 3). Положение этих линий не зависит от вида примесей, а их интенсивности невелики и определяются только концентрацией примеси [18-20].

Анализ контуров линий 580 и 630 см^{-1} , выполненный с учетом всех дополнительных линий по методике, описанной в [14], показал, что их контуры в области средних значений x характеризуются экстремальным поведением основных параметров (рис. 4). При этом частоты линий 580 ($7E_{TO}$) и 630 см^{-1} ($4A_{1TO}$) практически линейно изменяются с изменением x (рис. 4). Необычным является поведение ширин и параметра, характеризующего форму линий (рис. 4). Форма линии 630 см^{-1} , соответствующей полносимметричным A_{1TO} -колебаниям кислородного каркаса кристалла, при средних x не только испытывает экстремальное значение, но и становится более гауссовой, что дополнительно может указывать на максимальное возрастание беспорядка при этих значениях x в кислородной подрешетке системы $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ [23]. Такое поведение параметров может быть связано с максимальным значением в этом диапазоне концентраций примеси деформации элементарной ячейки кристалла и, особенно, его кислородного каркаса.

Известно, что критерием величины спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках является величина такой деформации структуры, при которой происходит или смещение подрешеток ионов, или изменение упорядочения структуры, сопровождающиеся изменением дипольного момента элементарной ячейки. Чем выше эта деформация решетки, тем больше спонтанная поляризация [24]. Из полученных экспериментальных данных видно, что наибольшее искажение кристаллической решетки в системе $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ (а следовательно, и максимальное значение спонтанной поляризации) наблюдается в концентрационной области максимального разупорядочения катионной подрешетки (области средних концентраций). Это подтверждает и характер зави-

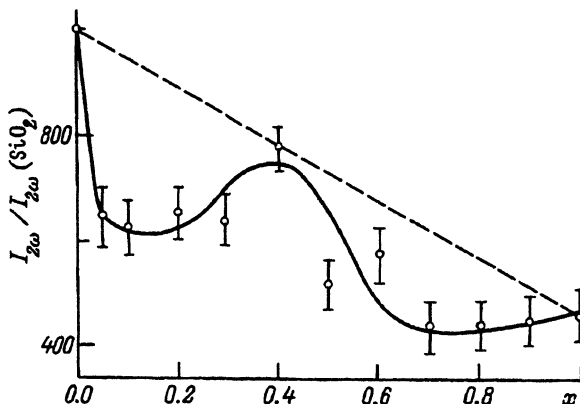


Рис. 5. Концентрационная зависимость интенсивности ГВГ твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$.

Штриховой линией показана теоретическая кривая, соответствующая закону Вегарда.

симости $I_{2\omega}(x)$, на которой наблюдается максимум в области средних концентраций (рис. 5). Поскольку $I_{2\omega} \sim P_s^2$, то можно утверждать, что система $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ в этой области концентраций характеризуется повышенной величиной спонтанной поляризации. Незначительное смещение максимума $I_{2\omega}(x)$ от значения $x = 0.5$, по-видимому, связано с распределением некоторой части катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} по кристаллохимически неидентичным позициям (по позициям ионов Li^+ и вакантным кислородным октаэдрам).

Искажение кислородных октаэдров в области средних значений концентраций также максимально, что может быть обусловлено неравноценностью атомных связей $\text{Nb}-\text{O}$ и $\text{Ta}-\text{O}$, а симметрия элементарной ячейки понижена (об этом свидетельствует появление в спектре в области частот колебаний кислородных октаэдров в геометрии рассеяния $Z(XZ)Y$ новых линий 602 и 620 cm^{-1} , которых нет в спектрах LiNbO_3 и LiTaO_3). Структура кристалла твердого раствора, таким образом, становится частично изоморфной структурам ниобата и танталата лития. Можно предположить, что трансформация структуры ниобата лития в структуру танталата лития в системе $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ с возрастанием x происходит через некоторые промежуточные структуры, незначительно отличающиеся от структур ниобата и танталата лития.

Авторы выражают глубокую благодарность С.Ю.Стефановичу за проведение измерений ГВГ системы твердых растворов $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$, постоянную помощь и внимание к работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Шапиро З.И., Федулов С.А., Веневцев Ю.Н., Ригерман Л.Г. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 6, 1047 (1965).
- [2] Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М. (1975). 223 с.
- [3] Barker A.S., Loundon R. Phys. Rev. **158**, 2, 433 (1967).
- [4] Johnston W.D., Kaminov I.P. Phys. Rev. **168**, 3, 1045 (1968).
- [5] Горелик В.С. Тр. ФИАН **132**, 15 (1982).

- [6] Okamoto Y., Ping-chu Wang, Scott J.F. Phys. Rev. **B32**, 10, 6787 (1985).
- [7] Penna A.F., Chaves A.S., Andrade P.Da.R., Porto P.S.P. Phys. Rev. **B13**, 11, 4907 (1976).
- [8] Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Соболев А.А., Осико В.В., Сорокин Е.В. ФТТ **29**, 5, 1348 (1987).
- [9] Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Соболев А.А., Сорокин Е.В. Тр. ИОФАН **29**, 3 (1991).
- [10] Yang X., Lan G., Li B., Wang H. Phys. Stat. Sol. (b) **141**, 287 (1987).
- [11] Raptis C. Phys. Rev. **B38**, 14, 10007 (1988).
- [12] Леонов А.П., Стефанович С.Ю. В кн.: Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. М. (1984). 21 с.
- [13] Серебряков Ю.А., Лебольд В.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Скиба В.И., Савченко Е.Э., Борман К.Я. В кн.: Проблемы эффективного использования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты (1993). С. 55-64.
- [14] Ракитин Ю.В., Митрофанов В.М., Сидоров Н.В. ЖПС **55**, 4, 693 (1991); Деп. в ВИНТИ 05.05.91, рег.№ 1802-B91. 121 с.
- [15] Стефанович С.Ю., Иванова Л.А., Астафьев А.В. Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках. М. (1989). 80 с.
- [16] Лудак И.А., Горелик В.С., Богатко В.В., Веневцев Ю.И. ЖПС **49**, 2, 324 (1988).
- [17] Вовкотруб Э.Г., Касимов Г.Г., Стрекаловский В.Н., Макурин Ю.И. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 2, 251 (1986).
- [18] Серебряков Ю.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Пахомовский Я.А., Лебольд В.В., Савченко Е.Э. Неорган. материалы **28**, 9, 1988 (1992).
- [19] Сидоров Н.В., Серебряков Ю.А., Лебольд В.В. ЖПС **56**, 2, 319 (1992).
- [20] Sidorov N.V., Serebryakov Yu.A. Vibrational Spectroscopy, **6**, 215 (1994).
- [21] Исупов В.А. Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 3, 559 (1983).
- [22] Svaasand L.O., Eiksrud M., Nakked G., Grandt A.P. J. Cryst. Growth **22**, 230 (1974).
- [23] Бурлаков В.М. Автореф. докт. дис. Троицк (1993). 33 с.
- [24] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. (1971). 476 с.