

# Исследование теплового расширения твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$

© М.В. Горев<sup>\*,\*\*</sup>, И.Н. Флёров<sup>\*,\*\*</sup>, Ph. Sciau<sup>\*\*\*</sup>, S. Guillemet-Fritsch<sup>\*\*\*\*</sup>

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

\*\* Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

\*\*\* CEMES-CNRS, Universite de Toulouse, Toulouse, France

\*\*\*\* CIRIMAT CNRS/UPS/INPT, Universite de Toulouse, Toulouse, France

E-mail: gorev@iph.krasn.ru, flerov@iph.krasn.ru, sciau@cemes.fr

(Поступила в Редакцию 10 июня 2008 г.)

Выполнены исследования деформации и коэффициента теплового расширения керамических образцов твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  с  $x = 0, 0.026, 0.036, 0.054$  в температурном диапазоне 120–700 К. На основе анализа полученных данных уточнена фазовая диаграмма температура–состав и рассчитаны зависимости поляризации от температуры. Результаты обсуждаются совместно с данными диэлектрических измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00069) и гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-1011.2008.2).

PACS: 64.70.-p, 65.40.De, 77.84.Dy

## 1. Введение

Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  является одним из наиболее изученных и широко используемых материалов. В области комнатных температур он является сегнетоэлектриком с большой диэлектрической проницаемостью, а при нагреве выше температуры Кюри  $T_C \approx 400$  К претерпевает фазовый переход в параэлектрическую кубическую фазу  $Pm\bar{3}m$ . Для модификации электрических свойств  $\text{BaTiO}_3$  используется катионное допирование как по положениям  $A$ , так и по положениям  $B$  решетки перовскита [1–5].

Изовалентное допирование по положениям  $B$  обычно применяется для изменения температуры  $T_C$  и более низких температур фазовых переходов из тетрагональной в орторомбическую фазу ( $T_1$ ) и из орторомбической в ромбоэдрическую фазу ( $T_2$ ). Так, допирование несегнетоактивными ионами  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к линейному уменьшению температуры  $T_C$  и возрастанию температур  $T_1$  и  $T_2$  [4,6]. При увеличении концентрации допирующего иона во многих таких системах наблюдаются сначала выклинивание тетрагональной и орторомбической фаз, а затем кроссовер от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному [6]. Изовалентное допирование не влияет существенным образом на состояние зарядов и не приводит к возникновению случайных электрических полей. Однако размер иона  $\text{Zr}^{4+}$  на  $\sim 20\%$  больше размера иона  $\text{Ti}^{4+}$  в шестикоординированном окружении; такое замещение должно приводить к образованию случайных упругих полей и,

вероятно, должно быть ответственным за возникновение релаксорных свойств в  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  при  $x > 0.25$  [6].

Гетеровалентное замещение  $\text{Ba}^{2+}$  трехвалентным висмутом практически не влияет на температуру  $T_C$  до концентрации  $\sim 10\%$ , однако аномалии диэлектрической проницаемости при  $T_1$  и  $T_2$  при 2% висмута сливаются в одну аномалию, которая возникает внутри сегнетоэлектрического состояния и характеризуется существенной частотной дисперсией [7]. Считается, что именно разница валентностей  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  ответственна за образование случайных электрических полей, разрушение сегнетоэлектрического порядка и возникновение релаксорного состояния при больших концентрациях  $\text{Bi}$ .

В противоположность висмуту добавка трехвалентного лантана вызывает быстрое понижение температур  $T_C$ ,  $T_1$  и  $T_2$  [8,9]. При гетеровалентном замещении бария компенсация заряда может осуществляться или за счет образования вакансий по барию, как в случае добавок висмута (формула соединений  $\text{Ba}_{1-x}\square_{x/3}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ) [7], или за счет образования вакансий по титану, как в случае добавок лантана (формула соединений  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ ) [9]. В последнем случае допирование приводит к изменениям в сегнетоактивных положениях  $B$  решетки, как и в случае допирования цирконием, и, следовательно, к существенному изменению температур сегнетоэлектрических фазовых переходов. При концентрации  $\text{La} \sim 4\text{--}10\%$  наблюдаются релаксорные явления, которые связывают с образованием кластеров  $\text{La}^{3+}$  и вакансий по  $\text{Ti}$  и возникновением сильных случайных электрических полей, разрушающих однородное сегнетоэлектрическое состояние [9].

Многие аспекты происходящих в этих материалах явлений остаются неясными до сих пор и требуют дополнительных исследований. Тепловое расширение является одним из основных свойств, которое связано со многими важными свойствами материалов (сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими). Кроме того, в титанате бария и его производных первичным параметром порядка является поляризация, вызванная смещением ионов, и фазовые переходы можно фиксировать при измерениях теплового расширения, поскольку макроскопическая деформация связана с микроскопической деформацией решетки. Знание теплового расширения необходимо как при создании различных технологических устройств, так и для выяснения физической природы явлений, происходящих в твердых растворах, в частности, кроссовера от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному.

В этой работе проведены исследования теплового расширения керамических образцов  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  с  $x = 0, 0.026, 0.036, 0.054$  с целью уточнения фазовой диаграммы температура–состав. Кроме того, мы попытались определить поведение среднеквадратичной поляризации и его трансформацию при изменении концентрации лантана из данных по тепловому расширению, поскольку прямое определение поляризации традиционными методами на керамических материалах часто затруднительно.

## 2. Образцы и методы измерений

Соединения  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  с  $x = 0, 0.026, 0.036$  и  $0.054$  были приготовлены по методике, описанной в [10,11], из  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $TiCl_3$  и  $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ . В водный раствор исходных реактивов добавлялся раствор щавелевой кислоты в этаноле. Реакция проводилась в течение 2 h, после чего выпавший осадок отделялся на центрифуге. Для получения оксидов промежуточные соединения в течение 4 h подвергались гидролизу при  $850^\circ C$ . Образцы в виде таблеток диаметром 6 mm и толщиной 2–4 mm были приготовлены прессованием при 250 MPa порошков с добавлением органической связки [10].

Химический состав образцов и их структура определялись с помощью плазменного спектрометра (ICP AES Thermo-Optec ARL 3580) и рентгенодифракционного анализа (дифрактометр SEIFERT XRD-3003-TT,

$CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.15418$  nm). Результаты представлены в таблице. Чистый  $BaTiO_3$ , полученный совместным осаждением при комантной температуре, является тетрагональным, тогда как соединения, допированные  $La^{3+}$  ( $x \geq 0.026$ ), имеют кубическую структуру.

Измерения теплового расширения проводились на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 120–700 K в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 K/min. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца и корунда.

Для различных образцов одного и того же состава (см. таблицу) проводилось несколько серий измерений. Результаты, как правило, совпадали с точностью до ошибки измерений.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1.  $BaTiO_3$ . Результаты исследований деформации ( $\Delta L/L(T)$ ) и коэффициента теплового расширения ( $\alpha(T)$ ) для керамического образца чистого  $BaTiO_3$  представлены на рис. 1. Аномалии  $\alpha(T)$ , связанные с фазовыми переходами  $Pm3m \rightarrow P4mm \rightarrow C2mm \rightarrow R3m$ , обнаружены при температурах  $T_C = 401.8$  K,  $T_1 = 299.5$  K,  $T_2 = 216.1$  K. Аномалии при  $T_1$  и  $T_2$  расщеплены, что может быть связано с неоднородностью и керамической природой образца. Полученные значения коэффициента теплового расширения хорошо согласуются с данными [12,13], особенно в области выше температуры перехода между кубической и тетрагональной фазами.

Из термодинамической теории фазовых переходов следует, что деформация в  $BaTiO_3$  в основном определяется квадратом поляризации

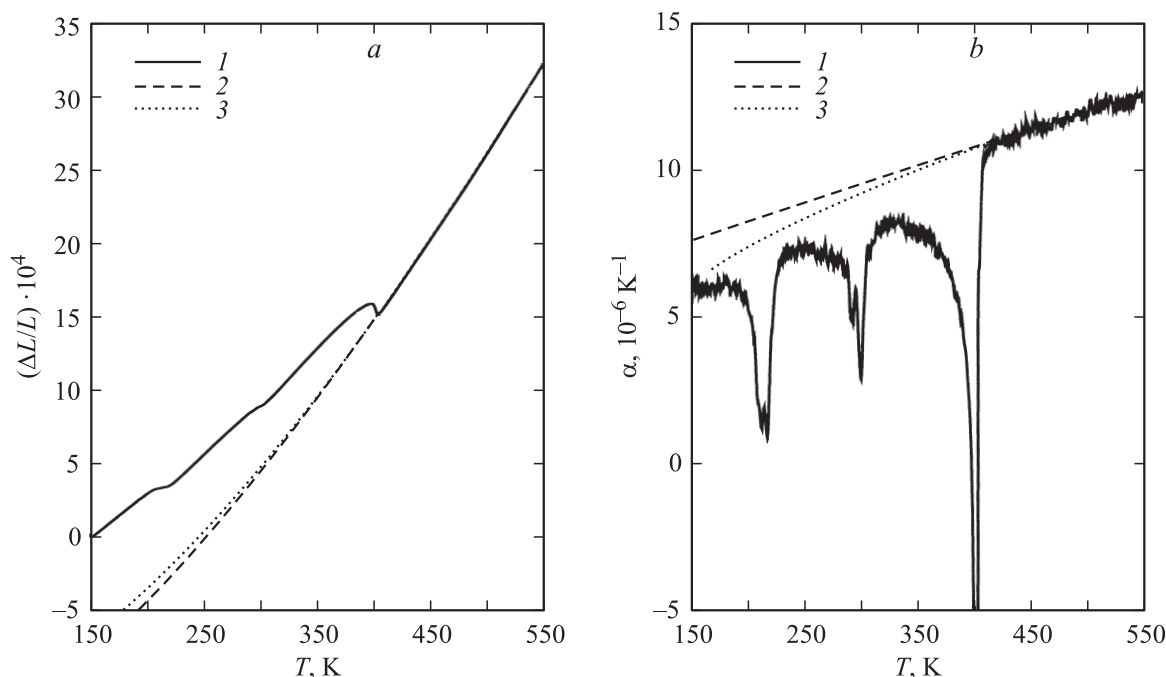
$$\frac{\Delta L}{L} = \int \alpha_L(T) dT + (Q_{11} + 2Q_{12}) \langle P^2 \rangle, \quad (1)$$

где  $\alpha_L(T)$  — коэффициент теплового расширения решетки (не аномальный),  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  — электрострикционные коэффициенты, и может быть использована для оценки как спонтанной макроскопической поляризации сегнетоэлектриков, так и динамической поляризации в сегнетоэлектриках-релаксорах. Эта зависимость часто используется и для определения температуры Бернса  $T_d$  [12,14–16].

Для выделения аномального вклада в деформацию ( $Q_{11} + 2Q_{12}) \langle P^2 \rangle$  и определения поляризации  $P$  необходимы корректное описание неаномального вклада в деформацию и коэффициент теплового расширения  $\alpha_L(T)$ . Мы выполнили оценку среднеквадратичной поляризации, используя три метода аппроксимации „решеточной“ деформации и выделения аномального вклада. Результаты представлены на рис. 2. Здесь же приведены данные [17], полученные в тетрагональной фазе на кристалле из петель диэлектрического гистерезиса, и оценка поляризации из данных по теплоемкости пленки  $BaTiO_3$  толщиной 100 nm [18]. При вычислении поля-

Параметры образцов

$x$	Формула соединения	Плотность, %	Структура при 300 K
0	$BaTiO_3$	95.5	Тетрагональная
0.026	$Ba_{0.974}La_{0.026}Ti_{0.993}O_3$	90.0	Кубическая
0.036	$Ba_{0.964}La_{0.036}Ti_{0.991}O_3$	90.7	« «
0.054	$Ba_{0.946}La_{0.054}Ti_{0.986}O_3$	92.1	« «



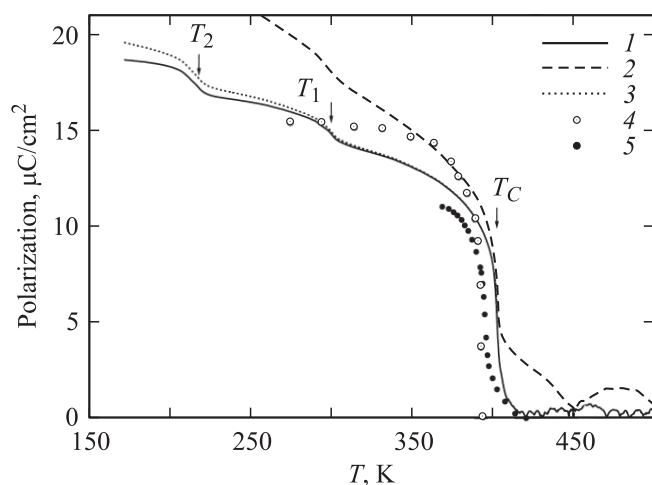
**Рис. 1.** Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (б)  $\text{BaTiO}_3$ . 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимация неаномального вклада на основе уравнения (3); 3 — аппроксимация на основе уравнения (4).

ризации предполагалось, что значения электрострикционных постоянных  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  [19,20] не зависят от температуры.

В первом случае использовался традиционный подход [14–16], при котором удлинение  $\Delta L/L(T)$  при высоких температурах аппроксимируется линейной зависимостью

$$\Delta L/L(T) = a + bT, \quad (2)$$

и считается, что температура отклонения от этой зависимости соответствует температуре Бернса  $T_d$ , при



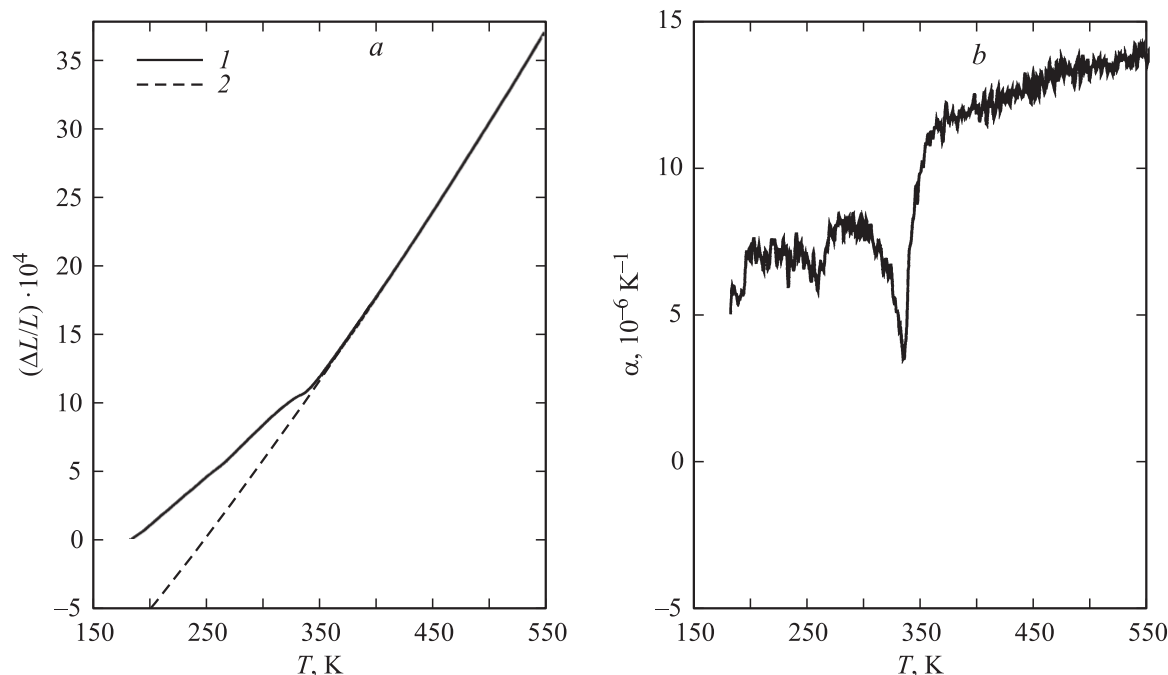
**Рис. 2.** Температурные зависимости поляризации  $\text{BaTiO}_3$ , полученные при аппроксимации деформации на основе различных уравнений. 1 — (4), 2 — (3), 3 — линейная зависимость (2). 4 — данные [18], 5 — [17].

которой в образце начинают возникать полярные нанодомены. Однако определенные таким образом величины  $T_d$ , аномального вклада в деформацию и среднеквадратичной поляризации бывают, как правило, завышены и зависят от температурного диапазона, в котором осуществляется аппроксимация [12]. Кроме того, даже в соединениях, в которых полярная фаза в принципе невозможна, температурная зависимость  $\Delta L/L(T)$  явно нелинейная, следовательно, коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$  не является постоянным. При температурах  $T > T_C$  в случае  $\text{BaTiO}_3$  деформация плохо описывается линейной зависимостью, а среднеквадратичная поляризация явно завышается при удалении от  $T_C$  в низкотемпературную область (рис. 2, кривая 3).

Согласно теории теплового расширения Грюнаизена, коэффициент теплового расширения выше температуры Дебая хотя и слабо, но зависит от температуры, что приводит к нелинейности деформации. Кроме того, при высоких температурах существуют дополнительные вклады в деформацию, обусловленные термостимулируемыми дефектами, о чем свидетельствует и высокотемпературное поведение коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$ . При высоких температурах  $\alpha(T)$  в титанате бария практически линейно зависит от температуры [12]

$$\alpha(T) = a + bT. \quad (3)$$

Учет этих вкладов значительно улучшает аппроксимацию температурной зависимости  $\alpha(T)$  и деформации при  $T > T_C$  и понижает значение поляризации в низкотемпературной области (рис. 2, кривая 2). Однако и такой подход не является корректным. При уменьшении



**Рис. 3.** Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (б) для  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  при  $x = 0.026$ . 1, 2 — то же, что на рис. 1.

температуры коэффициент теплового расширения должен стремиться к нулю и для оценки поляризации в низкотемпературной области ( $T < T_C < \Theta_D$ ) необходимо учитывать связь теплового расширения и теплоемкости и ее температурную зависимость, хотя бы в рамках модели Дебая.

Поскольку коэффициент теплового расширения в кубической фазе ( $T > T_C \approx \Theta_D$ ) слабо зависит от температуры и определить температуру Дебая из аппроксимации экспериментальных данных практически невозможно, мы воспользовались усредненным значением  $\Theta_D \approx 432$  К [21]. Данные обрабатывались зависимостью

$$\alpha(T) = aT + bC_D(T), \quad (4)$$

где  $a, b$  — подгоночные параметры,

$$\begin{aligned} C_D(T) &= 9R \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} t^4 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) - 1)^2} dt \\ &= 3R \left[ 4D_3(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D) - 1} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

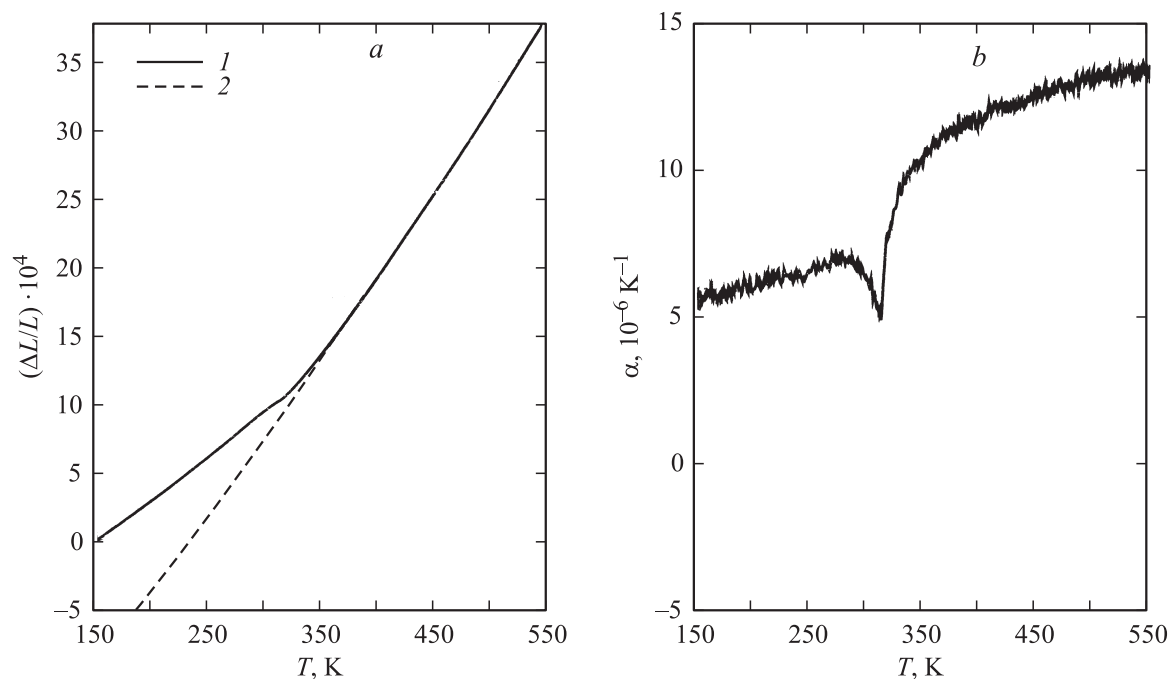
$x_D = \Theta_D/T$ ,  $D_3(x_D)$  — функция Дебая третьего порядка. Результаты обработки экспериментальных данных в рамках уравнения (5) для  $\text{BaTiO}_3$  показаны на рис. 1 (кривая 3), а результаты вычисления поляризации из соотношения (1) — на рис. 2 (кривая 1). На наш взгляд, такой метод выделения аномального вклада в деформацию и определения поляризации является более корректным.

В дальнейшем для всех твердых растворов выделение аномального вклада в деформацию и коэффициент теплового расширения и расчет поляризации выполнялись на основе такого подхода.

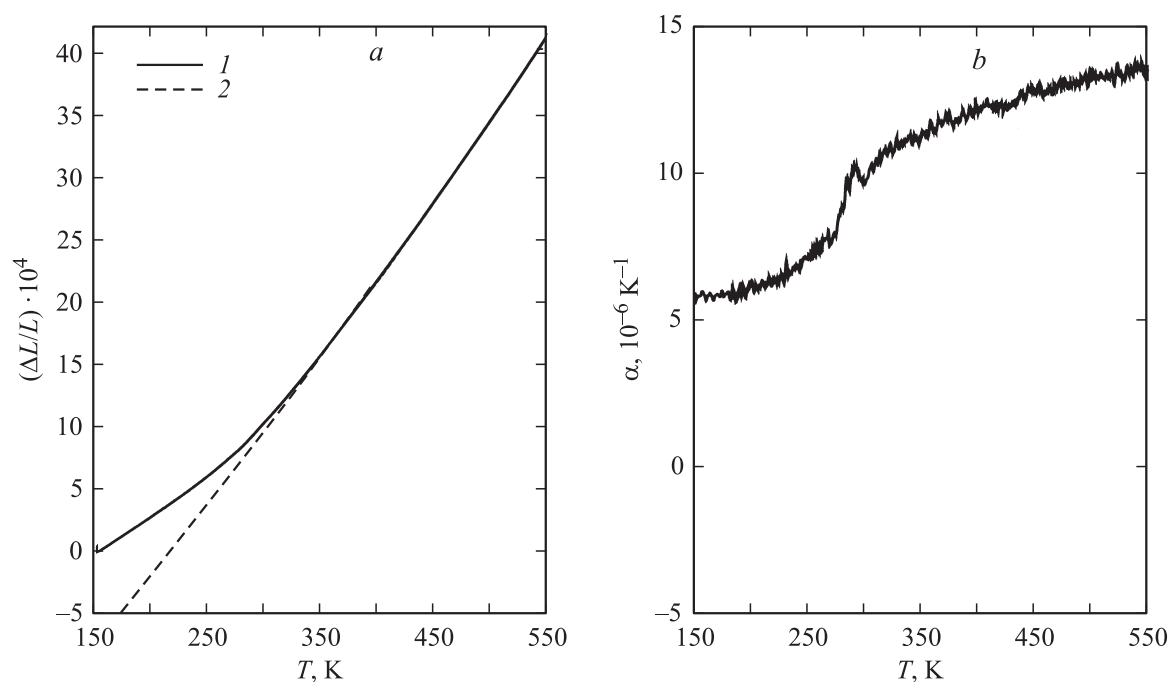
3.2. Твердые растворы  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ . Результаты исследования твердых растворов представлены на рис. 3–5. Аномалия  $\alpha(T)$  при  $T_C$  в результате увеличения концентрации лантана становится все меньше, но остается достаточно острой и легко фиксируется при  $x = 0.026$  и  $0.036$ . Предпереходные явления выше  $T_C$  выражены более ярко, что свидетельствует о структурной неоднородности и распределении температур перехода по объему образцов. Аномалии при  $T_1$  и  $T_2$  уменьшаются и размываются значительно быстрее. Уже при  $x = 0.036$  они практически сливаются и превращаются в плечо на низкотемпературном участке аномалии при  $T_C$ . Появление в кубической фазе аномальной составляющей в  $\alpha(T)$  для всех составов наблюдается примерно при одной температуре  $T_d \approx 400$ – $420$  К.

Поведение аномальной составляющей коэффициента теплового расширения  $\alpha$  коррелирует с поведением диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  [8,9].

3.3. Фазовая диаграмма системы  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ . Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 6, где помимо данных, полученных из теплового расширения, показаны результаты исследований диэлектрических свойств [8,9]. В изученном диапазоне концентраций данные для  $T_C$  и  $T_1$  хорошо совпадают. Однако в отличие от [8] мы не обнаружили явного возрастания  $T_2$  с концентрацией и выклинивания фазы  $C2mm$ .



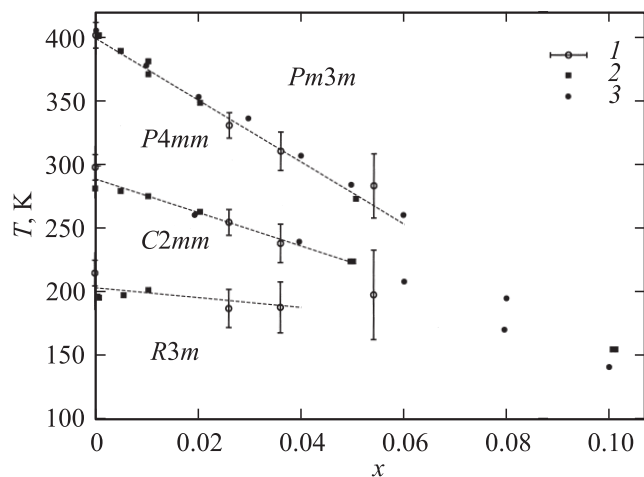
**Рис. 4.** Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (b) для  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  при  $x = 0.036$ . 1, 2 — то же, что на рис. 1.



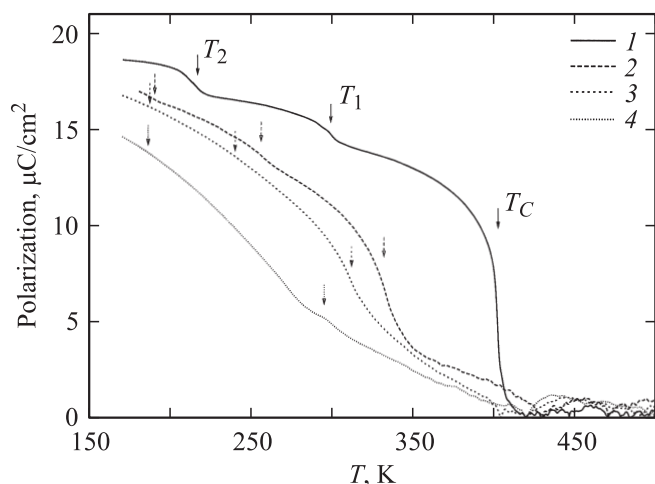
**Рис. 5.** Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (b) для  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  при  $x = 0.054$ . 1, 2 — то же, что на рис. 1.

Как уже отмечалось в разделе 1, фазовые диаграммы твердых растворов, основанных на замещении бария трехвалентным лантаном и трехвалентным висмутом, сильно различаются. Это обстоятельство может быть обусловлено различием механизмов компенсации заряда. В случае добавок висмута компенсация осуще-

ствляется за счет образования вакансий по барью, что приводит к формуле соединений  $\text{Ba}_{1-x}\square_{x/3}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  [6]. При замещении бария лантаном, как показано на основе расчетов энергии решетки, компенсация заряда осуществляется за счет образования вакансий по титану (формула соединений  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ ) [9,22]. В по-



**Рис. 6.** Фазовая диаграмма системы  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ . 1 — дилатометрические исследования, 2 — данные [8], 3 — [9].



**Рис. 7.** Температурные зависимости поляризации  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ .  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.026, 3 — 0.036, 4 — 0.054.

следнем случае допирование приводит к изменениям в сегнетоактивных положениях  $B$  решетки перовскита и, следовательно, к существенному изменению температур сегнетоэлектрических фазовых переходов, как в системах  $BaTi_{1-x}M_xO_3$  ( $M = Zr, Sn, \dots$ ) [4,6].

Допирование висмутом приводит, согласно [7], к выклиниванию фазы  $C2mm$  и возникновению достаточно необычных релаксорных явлений при  $T_m$  внутри сегнетоэлектрического состояния. Не исключено, что подобные явления происходят и при допировании лантаном, однако интервалы между температурами фазовых переходов в этом случае значительно меньше и локализовать  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_m$  намного труднее из-за существенного размытия и перекрытия аномалий в области концентраций  $x = 0.036-0.10$ . Тем не менее в [9] уже при концентрации La  $x \sim 0.04$  и температурах  $T < T_C$  наблюдались

заметная дисперсия  $\epsilon$  и релаксорные явления, которые нарастают по мере увеличения концентрации  $x$ .

Релаксорные явления в соединениях с гетеровалентным замещением бария, в частности лантаном, связывают с образованием кластеров  $La^{3+}$  и вакансий по Ti и возникновением сильных случайных электрических полей, разрушающих однородное сегнетоэлектрическое состояние [9].

3.4. Поляризация. Температурные зависимости поляризации, рассчитанные из деформации керамических образцов, показаны на рис. 7. Для твердых растворов  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  мы использовали те же самые значения электрострикционных коэффициентов, что и для  $BaTiO_3$ .

С увеличением концентрации лантана поляризация все больше размывается и существует в широком диапазоне температур выше  $T_C$ . Отклонение деформации от регулярного поведения и возникновение отличной от нуля поляризации в твердых растворах наблюдается при температурах, близких к  $\sim 420$  К, значительно превышающих температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу  $T_C$ . Такого рода отклонения ниже температуры Бернса  $T_d$  связаны с возникновением полярных нанообластей со случайной ориентацией поляризации внутри параэлектрической фазы и наблюдались как в сегнетоэлектриках  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ , так и в сегнетоэлектриках-релаксорах при исследованиях различных физических свойств [14]. Так, в твердых растворах  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  обнаружено увеличение температуры Бернса с ростом концентрации Sn [12]. В нашем случае температура Бернса практически постоянна, однако температура  $T_C$  уменьшается значительно быстрее, чем в  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ , так, что разность  $T_d - T_C$  линейно изменяется с ростом концентрации лантана от  $\sim 10$  К для  $x = 0$  до  $\sim 150$  К для  $x = 0.054$ .

## 4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено аномальное поведение деформации и коэффициента теплового расширения керамических материалов  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  и уточнена концентрационная  $T-x$ -фазовая диаграмма. Установлено, что зависимость теплового расширения (деформации) не описывается линейной зависимостью, и предложен метод определения среднеквадратичной поляризации из данных дилатометрии.

## Список литературы

- [1] D. Hennings, A. Schnell, G. Simon. J. Am. Ceram Soc. **65**, 539 (1982).
- [2] J. Ravez, A. Simon. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **34**, 1199 (1997).
- [3] R. Farhi, M.El. Marssi, A. Simon, J. Ravez. Eur. Phys. J. B **9**, 599 (1999).

- [4] C. Ang, Z. Jing, Z. Yu. *J. Mater. Sci.* **38**, 1057 (2003).
- [5] J. Ravez, A. Simon. *Phys. Status Solidi A* **178**, 793 (2000).
- [6] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 963 (2004).
- [7] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *Solid State Sci.* **7**, 925 (2005).
- [8] M. Kchikech, M. Maglione. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 10 159 (1994).
- [9] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **86**, 6355 (1999).
- [10] M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, Q. Nguyen, Z. Valdez-Nava, J. Farenc, B. Durand. *Silicates industriels*. In press.
- [11] K. Aliouane, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez. *Solid State Sci.* **7**, 1324 (2005).
- [12] V. Mueller, L. Jager, H. Beige, H.-P. Abicht, T. Muller. *Solid State Commun.* **129**, 757 (2004).
- [13] Y. He. *Thermochim. Acta* **419**, 135 (2004).
- [14] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
- [15] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross, G. Burns, F.H. Dacol, R.R. Neurgaonkar. *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987).
- [16] S. Wongsanmai, R. Yimnirun, S. Ananta, R. Guo, A.S. Bhalla. *Mater. Lett.* **62**, 352 (2008).
- [17] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
- [18] B.A. Strukov, S.T. Davitadze, S.N. Kravchuk, S.A. Taraskin, M. Goltzman, V.V. Lemanov, S.G. Shulman. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 4331 (2003).
- [19] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Юсупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [20] S. Nomura, K. Uchino. *Ferroelectrics* **41**, 117 (1982).
- [21] W.N. Lawless. *Phys. Rev. B* **17**, 1458 (1978).
- [22] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Electroceram.* **6**, 219 (2001).