

Фазовая $x-T$ диаграмма реальных твердых растворов системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0.37 \leq x \leq 0.57$)

© Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина,
О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов*, А.А. Есис, И.Н. Андрияшина

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт),
346428 Новочеркасск, Россия

E-mail: sakh@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2007 г.
В окончательной редакции 13 декабря 2007 г.)

Проведено систематическое исследование керамик твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в интервале $0.37 \leq x \leq 0.57$. Построена фазовая $x-T$ ($25 \leq T \leq 650^\circ\text{C}$)-диаграмма системы, содержащая в окрестности перехода в неполярную кубическую фазу область нечеткой симметрии. Установлено, что твердые растворы из этой области характеризуются слабыми искажениями и температурно-временной нестабильностью кристаллической структуры. Выделены три концентрационные области, различающиеся значениями скачка объема ΔV элементарной ячейки на линии переходов из ромбоэдрической (тетрагональной) фазы в область нечеткой симметрии. Обнаружено возникновение трех температурных областей зависимостей обратной диэлектрической проницаемости, обусловленное существованием двух критических точек Кюри на границе сегнетоэлектрических фаз с кубической фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16916-а).

PACS: 61.10.-i, 64.60.-i, 77.22.-d, 77.84.Dy

1. Введение

Бинарные твердые растворы (ТР) состава $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС) сохранили до настоящего времени свою уникальность и практическую ценность, а многокомпонентные системы с их участием стали основой практически всех промышленно выпускаемых сегнетоэлектрических материалов [1]. Целенаправленное создание последних делало необходимым знание $x-T$ -диаграммы системы. Этот вопрос и сегодня не утратил свою значимость в связи с разработкой новых базовых композиций для промышленных сегнетоэлектрических материалов [2].

При огромном количестве экспериментальных работ, посвященных структурным исследованиям ТР ЦТС с избранными концентрациями компонентов (см., например, обзор [3] и ссылки в нем), результаты систематического изучения фазовых переходов (ФП) в системе в широком концентрационном и температурном интервалах изложены лишь в нескольких публикациях. Так, в [4] построена $x-T$ -диаграмма ТР вблизи $x = 0$. В [5,6] компонентный состав расширен до $x = 0.48$ и для $x < 0.04$ уточнена последовательность ФП. В [7] для $0 \leq x \leq 1.0$ на основе обобщения имеющихся в литературе сведений и оригинальных данных построена фазовая диаграмма (ФД) системы с практически вертикальной морфотропной фазовой границей. Представленная в [7] ФД системы оставалась общепринятой в течение почти четверти века, вплоть до момента экспериментального обнаружения в морфотропной области кроме известных ромбоэдри-

ческой (Rh) и тетрагональной (T) фаз промежуточной моноклинной (M) фазы [8]. В указанных работах в качестве объектов использованы поликристаллические (керамические) образцы ТР.

С целью уточнения ФД в [9–14] предприняты исследования выращенных авторами этих работ высоко совершенных (обладающих минимальной неоднородностью по составу) монокристаллов ТР с $0 \leq x \leq 1.0$ до температур $\sim 500^\circ\text{C}$. Общий характер ФД, построенный в [9–14] на основе анализа рентгеноструктурных данных и измерения оптических и диэлектрических характеристик ТР, а также ФД, представленный в [7], одинаков. Однако есть несколько различий, отмеченных в [11] и хорошо видных из рис. 1, на котором приведены обе ФД.

Появившиеся в последнее время публикации [15,16] показали, что для корректного описания ФП в системе недостаточно простой модели регулярных ТР. Необходим учет их реальной структуры, определяемой как когезионными свойствами, так и дефектным состоянием ТР. Существенное влияние первого фактора, связанного с межатомами и межмолекулярными взаимодействиями различной природы, на характер физических процессов, управляющих структурными переходами, установлено в [15,16].

В настоящей работе приводятся результаты изучения структуры и диэлектрических свойств керамик ТР ЦТС, анализ которых осуществляется с позиций их реальной структуры. Актуальность таких исследований обусловлена и тем, что современные высокоэффективные сегнетоэлектрические материалы на основе системы ЦТС

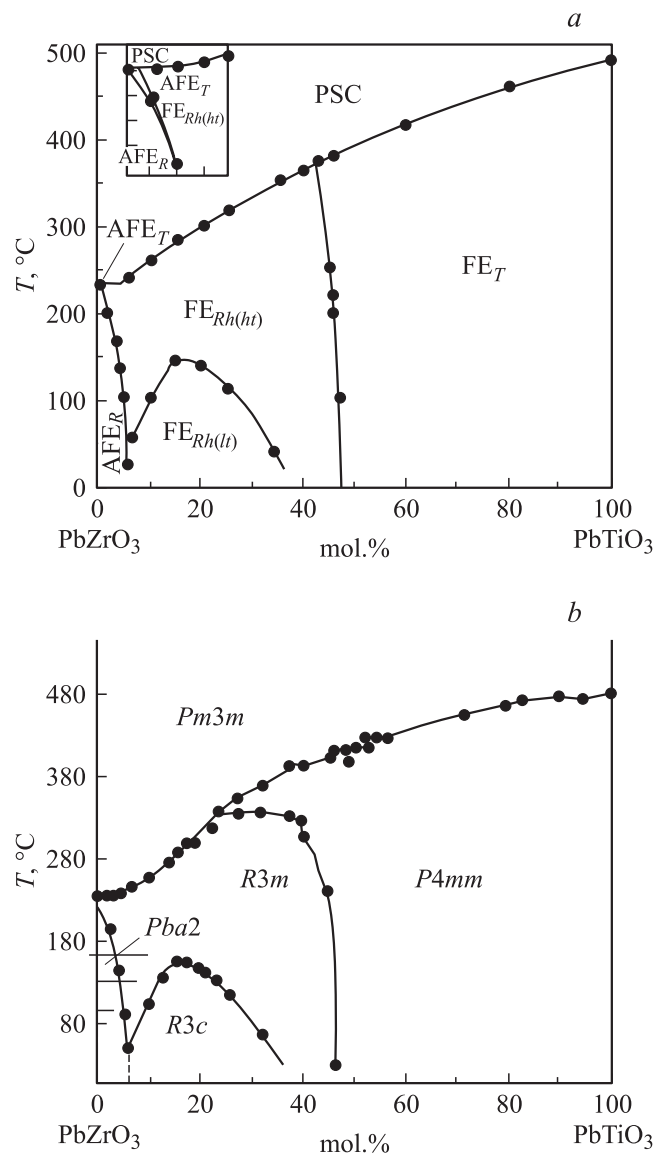


Рис. 1. Фазовые x - T -диаграммы системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ по данным [7] (а) и [14] (б).

изготавливаются в подавляющем большинстве случаев в виде керамик — объектов сложного иерархического строения, сочетающих различные типы несовершенств.

2. Методы получения и исследования образцов

Состав изученных ТР отвечает формуле $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0.37 \leq x \leq 0.57$). В интервалах $0.37 \leq x \leq 0.42$ и $0.52 \leq x \leq 0.57$ ТР исследовались с шагом по концентрации $\Delta x = 0.01$; в интервалах $0.42 \leq x \leq 0.52$ $\Delta x = 0.0025-0.005$. Образцы получены по обычной керамической технологии путем двухстадийного твердофазного синтеза при $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$ и $\tau_1 = \tau_2 = 7$ h с промежуточным помолом, гранулированием синтезированных порошков и спеканием при

$1220-1240^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава); время спекания 3 h. Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров Дрон-3 и АДП ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Исследовались измельченные объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам [17]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных — $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002-0.004) \text{ \AA}$; угловых — $\Delta \alpha = 0.05^\circ$; объема — $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$.

Высокотемпературные измерения относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) проводили при помощи моста переменного тока Е8-2 на частоте 1 kHz в интервале температур $25-650^\circ\text{C}$, отдельные образцы ТР исследовали на приборе „Измеритель иммитанса“ Е7-20.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены характерные для различных симметричных областей зависимости структурных характеристик ТР с $x = 0.425, 0.49, 0.55$ от температуры, построенные на основе анализа соответствующих дифрактограмм, а на рис. 3 представлена ФД системы в исследуемом интервале концентраций компонентов.

Во всех ТР при повышении температуры от комнатной до некоторой определенной (своей для каждого ТР) температуры T_L искажения некубических (Rh, T) ячеек, характерные для $T < T_L$, уменьшаются ($c/a - 1 \rightarrow 0$; $\alpha \rightarrow 90^\circ$), и ячейки при $T = T_L$ становятся практически кубическими (C) (дифракционные отражения близки к одиночным, без расщеплений, свойственных низкосимметричным фазам). Но максимумы ϵ/ϵ_0 при этой температуре не достигаются. При дальнейшем возрастании температуры практически одиночные дифракционные линии при $T = T_L$ начинают расщепляться (рис. 4, а).

В изотермических условиях в некотором интервале температур это расщепление может увеличиваться, уменьшаться, исчезать, опять восстанавливаться (рис. 4, б). При температуре $T = T_{UP}$ линии становятся одиночными, т.е. структура ТР кубическая. Таким образом возникает область, снизу ограниченная температурами T_L , а сверху — T_{UP} (рис. 3), в которой не удалось определить симметрию структуры из-за ее временной нестабильности. Назовем эту область областью нечеткой симметрии (ISR) (понятие, введенное в [8-20] для описания морфотропной области в системе цирконата-титаната свинца-лантана). По мере возрастания содержания PbTiO_3 область нечеткой симметрии сдвигается в сторону более высоких температур (рис. 3), при этом ее ширина $\Delta T_{ISR} = T_{UP} - T_L$ уменьшается, достигая минимума при $x = 0.53$ (рис. 5). Поведение T_L, T_{UP} ,

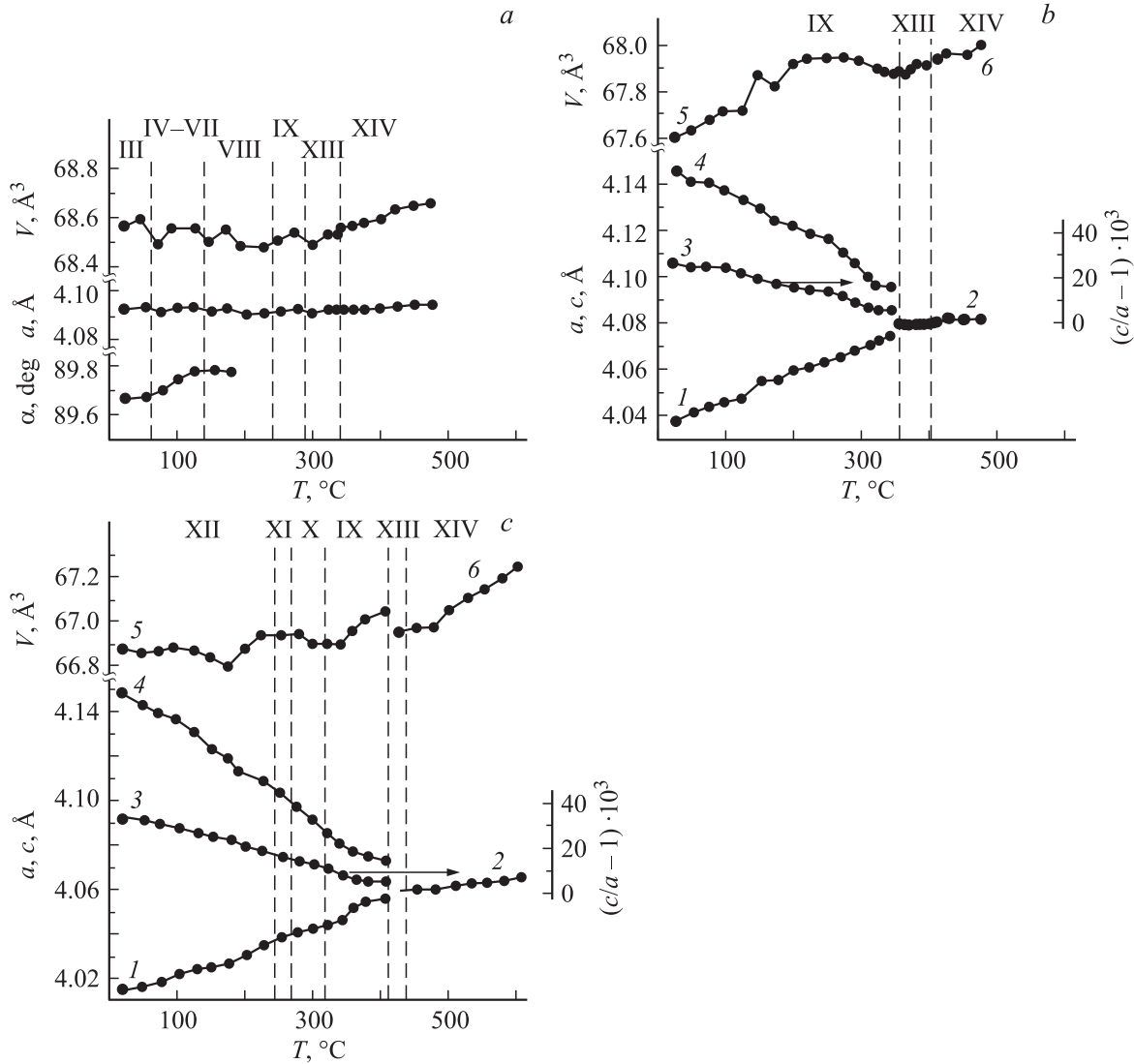


Рис. 2. Температурные зависимости параметров и объема ячейки твердых растворов. $x = 0.425$ (a), 0.49 (b) и 0.55 (c). 1 — a_T , 2 — a_C , 3 — c/a , 4 — c_T , 5 — V_T , 6 — V_C . Обозначение фаз дано в подписи к рис. 3.

ΔT_{ISR} немонотонно, их зависимости от x изрезаны за счет „скачков“ на границах между фазами и фазовыми состояниями (изосимметричными состояниями, разделенными на ФД областью постоянства параметров или объема ячейки [21]). На изотермическом ($T = 20^{\circ}C$) срезе фазовой $x-T$ диаграммы (рис. 3) выделяются три концентрационные области, которые различаются характером структурных изменений при повышении температуры: $0.37 \leq x \leq 0.485$; $0.485 \leq x \leq 0.495$; $0.495 \leq x \leq 0.57$. В первой области (ромбоэдрической) смена фаз с повышением температуры происходит в той же последовательности, что и при морфотропном ФП с увеличением x . Во второй области фазовый состав сохраняется вплоть до перехода в ISR, при этом с повышением температуры ширина области увеличивается. Наконец, в третьей (тетрагональной) области с повышением температуры фазовый состав изменяется

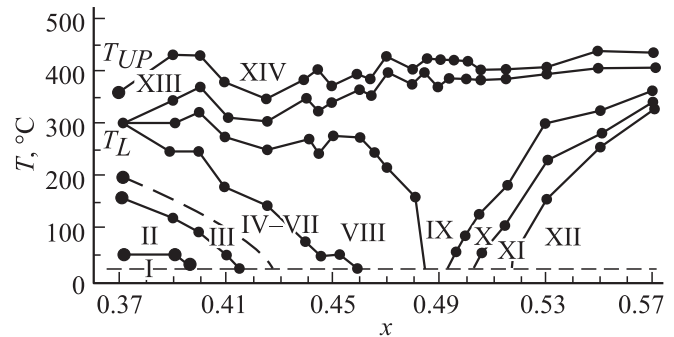


Рис. 3. Фазовая $x-T$ диаграмма системы в исследуемом интервале концентраций компонентов. Обозначение фаз: I — Rh_1 , II — $Rh_1 + Rh_2$, III — Rh_2 , IV — $Rh_2 + Rh_3$, V — Rh_3 , VI — $Rh_3 + PSC_1$, VII — $Rh_3 + PSC_1 + PSC_2$, VIII — $Rh_3 + PSC_1 + PSC_2 + T_1$, IX — $PSC_2 + T_1$, X — T_1 , XI — $T_1 + T_2$, XII — T_2 , XIII — ISR, XIV — C.

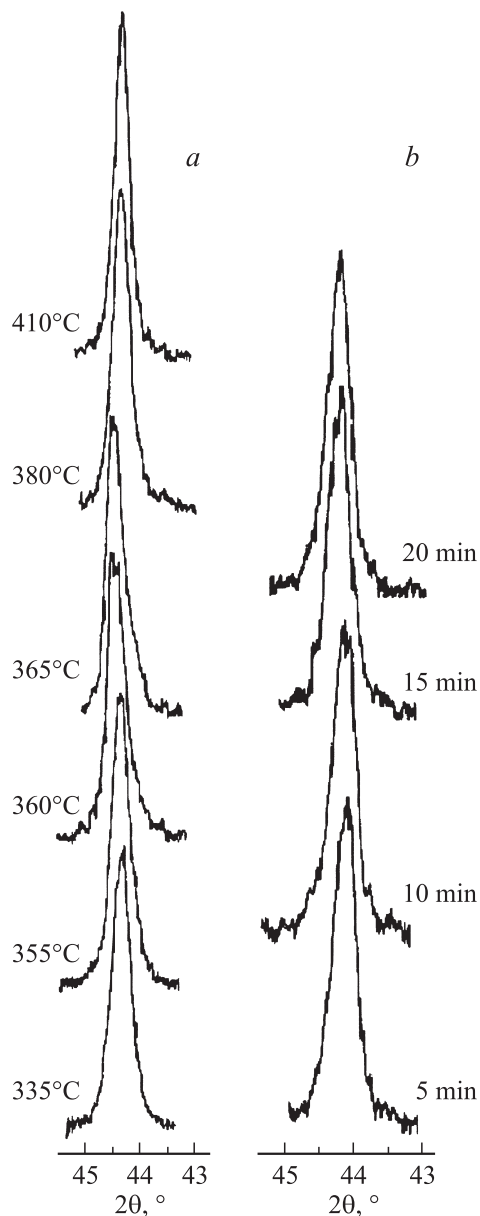


Рис. 4. Изменение профиля дифракционного отражения 200 твердого раствора с $x = 0.465$ в области нечеткой симметрии $335 \leq T \leq 410^\circ\text{C}$ (a) и изменение профиля дифракционного отражения 200 твердого раствора с $x = 0.445$ при увеличении времени изотермической выдержки в области нечеткой симметрии при $T = 390^\circ\text{C}$ (b).

так же, как при морфотропном ФП, но с уменьшением x . Это отражается и на поведении температурных зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}$, представленных на рис. 6. При $x = 0.425$ (область III) и $x = 0.55$ (область XII), где с ростом температуры происходит серия промежуточных ФП, максимумы на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0 = f(T)$ широкие, величина $\varepsilon/\varepsilon_0$ в максимуме равна 22 500. При $x = 0.49$ (область IX) зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры представляет собой острый пик с максимальными значениями 30 000.

Такая ФД может свидетельствовать о единой природе ФП, происходящих при изменении как концентрации ТР, так и температуры. И в том, и в другом случае, на наш взгляд, существенную роль играет изменение концентрации кислородных вакансий, формирующих дефектную структуру ТР [21]. При повышении температуры источником вакансий является изменение соотношения $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, при изменении концентрации компонентов — соотношения PbTiO_3 (дефектообразующего компонента) и PbZrO_3 , содержащего ион с устойчивой степенью окисления Zr^{4+} . На рис. 7 показана зависимость скачка объема ΔV при переходе $Rh(T) \rightarrow \text{ISR}$ от содержания PbTiO_3 . Выделяются три концентрационные области, различающиеся значениями ΔV : при $\sim 0.20^1 < x < 0.45$ величины ΔV не превышают погрешности измерений, т.е. практически отсутствуют, что свидетельствует о втором роде ФП в сегнетоэлектрическую фазу; в интервале $0.45 < x < 0.50$ наблюдаются колебания ΔV от 0 до -0.17 \AA^3 , что может говорить о некотором смешанном состоянии ТР, предвещающем реализующиеся при $x \sim 0.5$ ФП первого рода; выше $x \sim 0.5$ ΔV имеет значения от -0.1 до -0.22 \AA^3 , т.е. ФП — первого рода. Таким образом, полученные нами результаты в целом достаточно хорошо согласуются с данными работ [13,14], авторы которых обнаружили в системе ЦТС две критические точки при $x = 0.22$ и 0.55 , где происходит смена характера (рода) перехода. Отличие наших данных от приведенных в [13,14] заключается в сдвиге в сторону меньших x второй критической точки на $\Delta x = 0.05$ и образования смешанного состояния в интервале $0.45 < x < 0.50$, где наблюдаются ФП как первого, так и второго рода. Эти различия связаны с различным твердотельным состоянием объектов: у нас — керамика, у авторов [13,14] — монокристаллы, что определяет разную степень пространственной неоднородности ТР (значительно большую в объектах в керамическом исполнении). Появление смешанного состояния понятно, если учесть, что по данным [22] в системе ЦТС не образуется структуры с равномерным распределением атомов Ti и Zr по октаэдрическим позициям, а наличествуют области, обогащенные либо Zr, либо Ti. В первых сегнетоактивный Pb смещается вдоль направлений $\langle 110 \rangle_C$ (Rh- и M-фазы), во вторых — вдоль $\langle 100 \rangle_C$ (T-фаза). С изменением отношения Ti/Zr изменяется количество атомов Pb, смещенных в указанных направлениях. Очевидно, что характер ФП в морфотропной области зависит от размера и расположения в объеме образца областей, богатых Ti или Zr, что невозможно регламентировать в процессе приготовления сегнетоэлектрической керамики. С этим же связаны и скачки ΔT_{ISR} в морфотропной области.

При $x \geq 0.5$, где ширина ISR и ее скачки резко уменьшаются (рис. 5), а значения ΔV увеличиваются, группируясь около линии, соединяющей $\Delta V_{\text{PbZrO}_3}$ и $\Delta V_{\text{PbTiO}_3}$ (рис. 7), преобладают области, богатые тита-

¹ Значения x будут уточняться в дальнейшей работе.

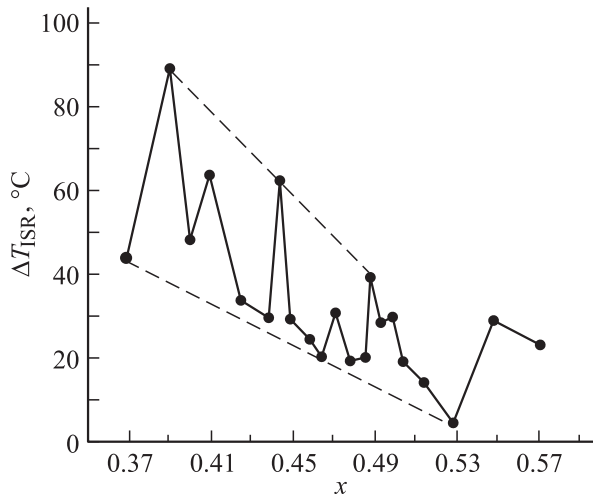


Рис. 5. Зависимость ширины области нечеткой симметрии ΔT_{ISR} от x .

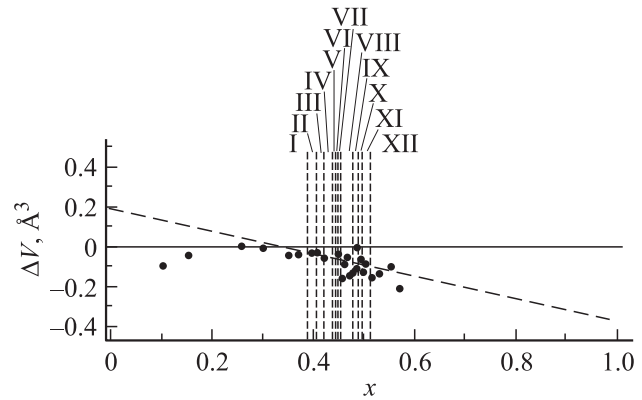


Рис. 7. Зависимость скачка объема ячейки ΔV от x . Обозначение фаз дано в подписи к рис. 3.

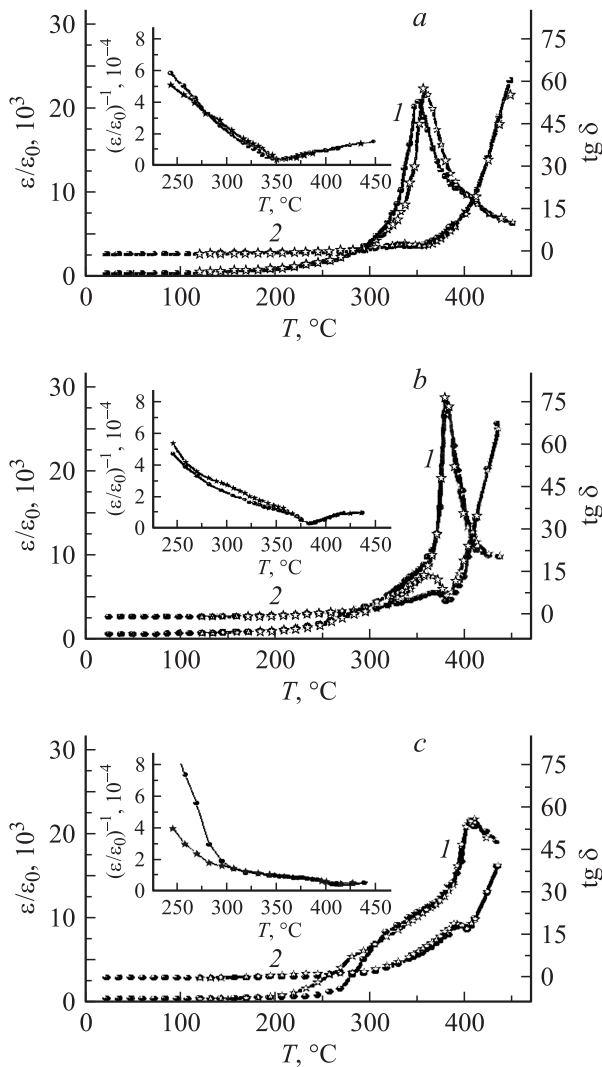


Рис. 6. Зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ (1), $\text{tg } \delta$ (2) и $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}$ (на вставках) от температуры. $x = 0.425$ (a), 0.49 (b) и 0.55 (c). Линии со звездочками — нагрев, линии с кружками — охлаждение.

ном, что и определяет смену рода ФП от второго к первому. Отсутствие гистерезисных явлений на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0 = f(T)$ (рис. 6) подтверждает, что ТР из этого концентрационного интервала испытывают ФП второго рода.

Начиная с $x = 0.435$ на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0 = f(T)$ вблизи 300°C появляется еще один сильно размытый ФП, ширина которого увеличивается по мере возрастания x , достигая $\sim 100^\circ\text{C}$ (рис. 6, $x = 0.55$). Исключение составляют составы из области IX (рис. 6, $x = 0.49$). Очевидно, что существование такого ФП (или, скорее, нескольких, налагающихся друг на друга и образующих широкую область размытия) связано с рядом изосимметричных превращений из одного фазового состояния в другое. Даже, казалось бы, в однофазных (при комнатной температуре) тетрагональных ТР при нагреве несомненно осуществляется серия фазовых превращений, о чем свидетельствуют аномалии параметров и объемов ячеек T -составов (рис. 2) при некоторых температурах — „следы“ таких превращений. Детальное (с малым шагом по температуре) исследование ТР системы ЦТС в интервале концентраций от $0 \leq x \leq 1.0$, которое будет проведено в дальнейшем, позволит уточнить фазовую $x-T$ диаграмму системы, выявить в ней фазовые состояния, переходы между которыми и являются ответственными за появление дополнительных ФП при $T < T_c$. То, что такие состояния будут выявлены, не вызывает сомнений, так как их природа обусловлена дефектной структурой ТР (в частности, наличием протяженных дефектов — плоскостей кристаллографического сдвига), которая зависит не только от их химического состава, но и от оказываемых на объекты внешних воздействий, в том числе термических.

На вставках к рис. 6 показаны зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}$ от температуры для ТР системы $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$. Как видно из рис. 6, наблюдаются три температурные ($25 \leq T \leq 270^\circ\text{C}$; $270 \leq T < 360^\circ\text{C}$, $360 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$) области зависимостей обратной диэлектрической проницаемости. Появление этих областей можно объяснить в рамках термодинамической теории.

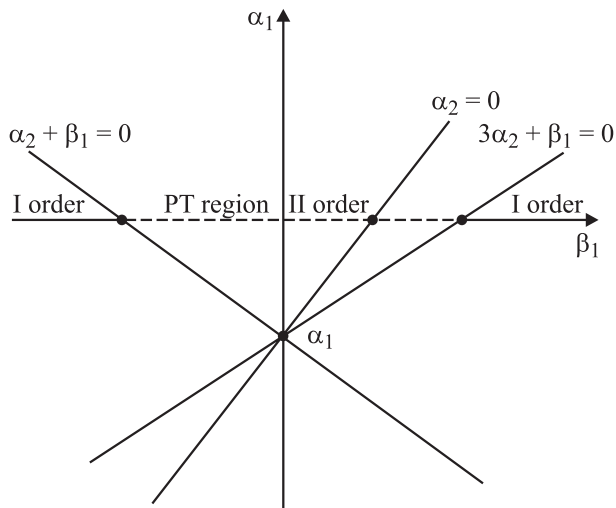


Рис. 8. Схематическая фазовая диаграмма системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ в плоскости α_1, β_1 .

Особенности исследованной нами системы ЦТС заключаются в наличии на $x-T$ -диаграмме лежащей на линии ФП второго рода трехфазной точки, в которой граничат высокосимметричная (кубическая) фаза с фазами более низкой симметрии — Rh и T , что отвечает выводам термодинамического анализа [23], а также двух критических точек ($x = 0.22, 0.55$), между которыми расположена трехфазная точка [13,14,24].

Анализ термодинамических условий существования Rh - и T -фаз, выполненный с помощью модельного потенциала, разложенного до шестой степени по компонентам вектора поляризации (P_i): $\Phi = 1/2\alpha_1 I_1 + 1/4\alpha_2 I_1^2 + 1/4\beta_1 I_2 + 1/6\alpha_3 I_1^3 + \delta I_3 + c_{12} I_1 I_2$, где

$$I_1 = \sum_{i=x,y,z} P_i^2, \quad I_2 = \sum_{i=x,y,z} P_i^4, \quad I_3 = P_x^2 P_y^2 P_z^2,$$

позволяет описать появление двух критических точек на фазовой $x-T$ -диаграмме и отразить на ней основные черты морфотропной области. В области тройной точки ($\alpha_1 \rightarrow 0, \beta_1 \rightarrow 0$) выполняются условия устойчивости для T - и Rh -фаз.

Координаты двух критических точек для рассматриваемого потенциала определяются равенствами $\beta_1 = -\alpha_2$, $\beta_1 = -1/3\alpha_2$. В T -области происходит ФП второго рода при выполнении условий $\alpha_2 + \beta_1 > 0, \beta_1 < 0$ либо ФП первого рода при выполнении условий $\alpha_2 + \beta_1 < 0, \beta_1 < 0$. В Rh -области происходит ФП второго рода при выполнении условий $3\alpha_2 + \beta_1 > 0, \beta_1 > 0$ либо ФП первого рода при выполнении условий $3\alpha_2 + \beta_1 < 0, \beta_1 > 0$. Вид фазовой $x-T$ -диаграммы системы ЦТС (рис. 1) позволяет при последующем полуколичественном анализе фазовых превращений и особенностей физических свойств системы ЦТС считать, что коэффициент α_1 зависит только от температуры (T), тогда как коэффициент β_1 является функцией только концентрации (x) компонент ТР. Наличие критической точки на линии ФП

из C - в Rh -фазу свидетельствует о том, что константа α_2 меняет знак в области положительных значений β_1 .

Особые точки и линии ФД системы ЦТС представлены на рис. 8.

Наличие особых линий $\alpha_2 + \beta_1 = 0$ и $3\alpha_2 + \beta_1 = 0$ в изучаемой области ФД, обусловленное существованием двух критических точек Кюри на границе сегнетоэлектрических фаз с кубической фазой, должно существенно сказаться на диэлектрических свойствах вещества. Рассмотрим, например, область T -фазы. Для спонтанной поляризации и обратной диэлектрической восприимчивости из потенциала получаем

$$\chi^{-1} = \alpha_1 + \alpha_2 P_z^2 + (\alpha_3 + 2c_{12}) P_z^{-4}.$$

Из записанных формул следует, что в области ФП второго рода имеют место стандартные температурные зависимости

$$P_z^2 \approx -\frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad \chi^{-1} = -2\alpha_1.$$

В области же линии $\alpha_2 + \beta_1 = 0$ имеем

$$P_z^2 \approx \sqrt{\frac{\alpha_1}{(\alpha_3 + 6c_{12})}},$$

$$\chi^{-1} = -4\alpha_1.$$

Таким образом, если линии $\alpha_2 + \beta_1 = 0$ и $3\alpha_2 + \beta_1 = 0$ действительно пересекаются при изменении температуры (точка α_1 на рис. 8), мы должны наблюдать в ее окрестности возрастание наклона в зависимости $\chi^{-1} = f(T)$. Аналогично должны вести себя диэлектрические характеристики в Rh -фазе вблизи линии $3\alpha_2 + \beta_1 = 0$. Именно такое поведение χ^{-1} как функции от температуры обнаружено нами в широкой области концентраций как для T -, так и для Rh -фазы (рис. 6).

4. Выводы

1) При нагреве образцов в окрестности перехода в неполярную кубическую фазу обнаружена область нечеткой симметрии, сдвигающаяся в сторону более высоких температур и сужающаяся по мере обогащения системы титанатом свинца. Твердые растворы из этой области характеризуются слабыми искажениями и температурно-временной нестабильностью кристаллической структуры.

2) Выделяются три концентрационные области, различающиеся значениями скачка объема ΔV на линии переходов $Rh(T) \rightarrow \text{ISR}$: при $\sim 0.20 \leq x \leq 0.45$ величины ΔV не превышают погрешностей измерения ($\pm 0.05 \text{ \AA}^3$), т.е. практически отсутствуют, что свидетельствует о втором роде ФП в сегнетоэлектрическую фазу; в интервале $0.45 < x < 0.50$ наблюдаются колебания ΔV_{ISR} от 0 до -0.2 \AA^3 , что может свидетельствовать о некотором смешанном состоянии ТР, предворяющем ФП первого рода, которые реализуются при $x \sim 0.5$; выше $x \sim 0.5$ ФП — первого рода ($\Delta V > \pm 0.05 \text{ \AA}^3$).

3) Возникновение смешанного состояния, вероятно, обусловлено общей пространственной неоднородностью керамик за счет их сложного иерархического строения (кристаллическая структура, области когерентного рассеяния, домены, зерна и др.) и дефектности (точечной, протяженной).

4) Появление вблизи 300°C в ТР с $x \geq 0.435$ еще одного ФП (или, скорее, нескольких, налагающихся друг на друга и образующих широкую область размытия), по-видимому, связано с рядом изосимметричных превращений из одного фазового состояния в другое при нагреве образцов. Появление трех температурных областей зависимостей обратной диэлектрической проницаемости можно объяснить в рамках термодинамической теории наличием особых линий на ФД системы, обусловленным существованием двух критических точек Кюри на границе сегнетоэлектрических фаз с кубической фазой.

- [18] Л.А. Шебанов. Автореф. Канд. дис. Ин-т физики АН ЛатвССР, Рига (1978).
- [19] А.Р. Штернберг. Электрооптическая сегнетокерамика. Респ. межведомств. сб. науч. тр. Изд-во Латв. ун-та, Рига (1977). С. 5.
- [20] А.Р. Штернберг, В.Я. Фрицберг, К.Я. Борман, Л.А. Шебанов, И.Т. Перро, П.А. Фрицберг, Э.Х. Бирк, А.В. Зирните. Электрооптическая сегнетокерамика. Респ. межведомств. сб. науч. тр. Изд-во Латв. ун-та, Рига (1977), С. 138.
- [21] О.А. Демченко. Автореф. канд. дис. НИИ физики РГУ, Росто н/Д (2006). 25 с.
- [22] W. Dmowski, T. Egami, L. Farber, P.K. Davies. AIP Conf. Proc. on Fundamental Physics of Ferroelectrics. 11th Williamsbuty Workshop. Virginia, USA (2001). V. 582. P. 33.
- [23] Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко. ЖЭТФ **69**, 1428 (1972).
- [24] G.A. Rossetti, jr., A.J. Navrotsky. Solid State Chem. **144**, 188 (1990).

Список литературы

- [1] А.Я. Данцигер, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.Д. Гринева, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Клевцов. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Книга, Ростов н/Д (1994). 32 с.
- [2] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Изд-во Рост. гос. ун-та, Ростов н/Д (2001–2002). Т. 1, 2.
- [3] B. Noheda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **6**, 27 (2002).
- [4] B. Sawaguchi. J. Phys. Soc. Jap. **8**, 615 (1953).
- [5] V. Tennery. J. Am. Ceram. Soc. **49**, 483 (1966).
- [6] B.A. Scott, G. Burns. J. Am. Ceram. Soc. **55**, 331 (1972).
- [7] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [8] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. Appl. Phys. Lett. **74**, 2059 (1999).
- [9] Н.Г. Леонтьев, В.Г. Смотряков, Е.Г. Фесенко. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **18**, 449 (1982).
- [10] Н.Г. Леонтьев, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотряков. ФТТ **25**, 1958 (1983).
- [11] Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков. ФТТ **28**, 324 (1986).
- [12] Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, С.Г. Шмалько, А.Т. Козаков. Кристаллография **32**, 1049 (1987).
- [13] В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Е.Г. Фесенко. ФТТ **31**, 6, 156 (1989).
- [14] V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, E.G. Fesenko. Ferroelectrics **110**, 137 (1990).
- [15] M. Rane, A. Navrotsky, G.A. Rossetti, jr. Solid State Chem. **161**, 402 (2001).
- [16] G.A. Rossetti, jr., J.P. Cline, Y.M. Chiang, A. Navrotsky. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 1831 (2002).
- [17] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.