

06,19

# Исследование теплового расширения и диэлектрической проницаемости твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3})\text{TiO}_3$

© М.В. Горев<sup>1,2</sup>, И.Н. Флёров<sup>1,2</sup>, В.С. Бондарев<sup>1,2</sup>, М. Maglione<sup>3</sup>, А. Simon<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия<sup>3</sup> ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux I, Pessac, France

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

(Поступила в Редакцию 17 марта 2011 г.)

Выполнены исследования деформации, коэффициента теплового расширения и диэлектрической проницаемости керамических образцов твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  с  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$  в температурном диапазоне 120–700 К. На основе анализ полученных данных уточнена фазовая диаграмма температура–состав и рассчитаны зависимости поляризации от температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4645.2010.2)

## 1. Введение

Твердые растворы на основе титаната бария привлекают в последние десятилетия значительный интерес исследователей в связи с разнообразием физических свойств и возможностью применения их в различных технологических устройствах.  $\text{BaTiO}_3$  испытывает при понижении температуры три сегнетоэлектрических перехода с чередованием симметрии фаз: кубическая ( $Pm3m$ ) → тетрагональная ( $P4mm$ ) → ромбическая ( $C2mm$ ) → ромбоэдрическая ( $R3m$ ) при  $T_c \sim 400$  К,  $T_1 \sim 290$  К и  $T_2 \sim 190$  К соответственно. Допирование  $\text{BaTiO}_3$  различными примесями по положениям А и/или В решетки перовскита используется для модификации физических свойств и смещения фазовых переходов в желаемую область температур [1–5]. Многие из этих твердых растворов характеризуются как сегнетоэлектрическими, так и релаксорными свойствами в зависимости от типа и концентрации примеси.

Изовалентное допирование по положениям В обычно используется для изменения температуры  $T_c$  и более низких температур фазовых переходов  $P4mm \rightarrow C2mm$  ( $T_1$ ) и  $C2mm \rightarrow R3m$  ( $T_2$ ). Так, допирование несегнетоактивными ионами  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к линейному уменьшению температуры  $T_c$  и возрастанию температур  $T_1$  и  $T_2$  [5,6]. При увеличении концентрации допирующего иона во многих таких системах наблюдается сначала выклинивание тетрагональной и ромбической фаз, а затем кроссовер от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному [6].

Гетеровалентное замещение  $\text{Ba}^{2+}$  трехвалентным лантаном вызывает быстрое понижение температур  $T_c$ ,  $T_1$  и  $T_2$  [7–9]. При концентрации  $\text{La} \sim 4\text{--}10$  at.% наблюдаются релаксорные явления, которые связывают с образованием кластеров  $\text{La}^{3+}$  и вакансий по Ti и с воз-

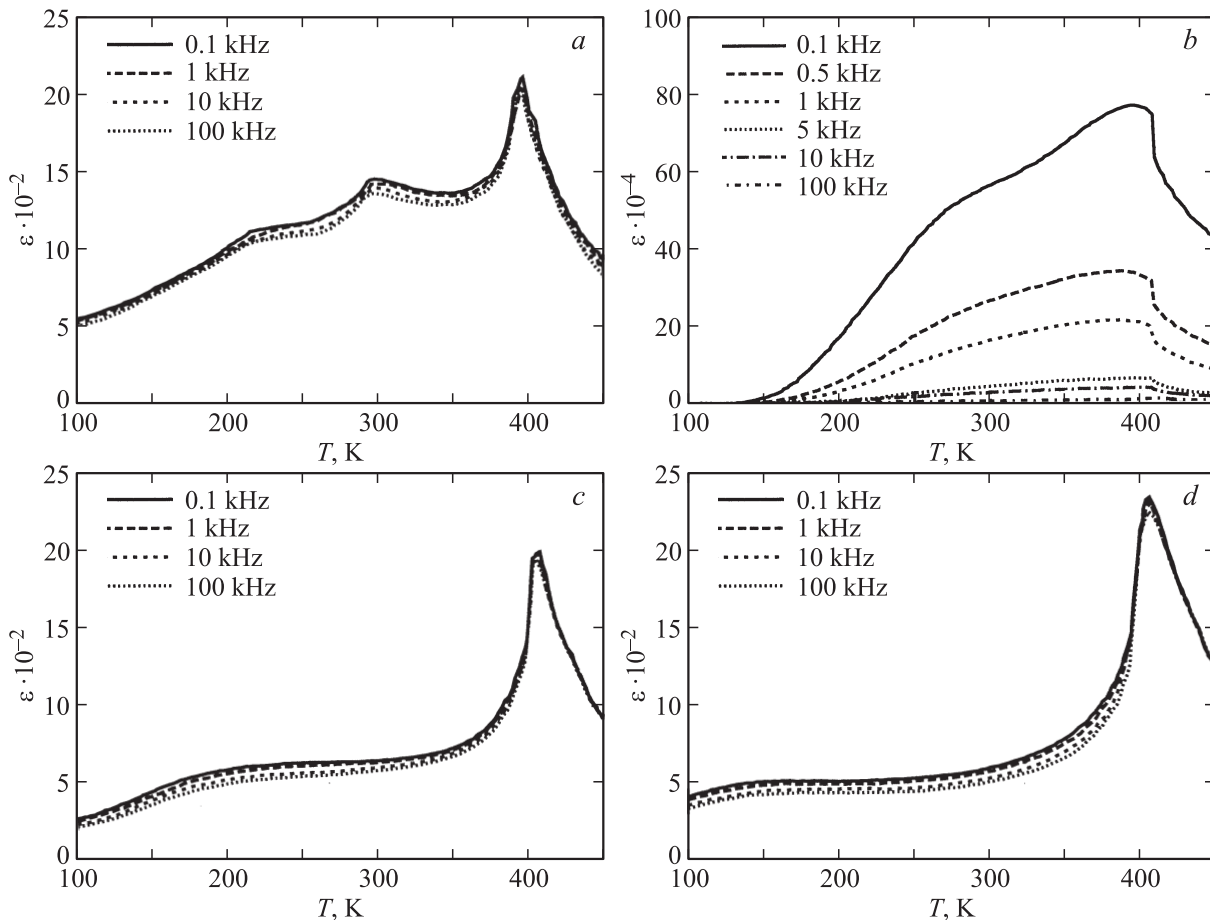
никновением сильных случайных электрических полей, разрушающих однородное сегнетоэлектрическое состояние [8]. В противоположность лантану трехвалентный висмут практически не влияет на температуру  $T_c$  до концентрации  $\sim 10$  at.%, однако аномалии диэлектрической проницаемости при  $T_1$  и  $T_2$  при  $\sim 2$  at.% висмута сливаются в одну аномалию при  $T'_m$ , которая возникает внутри сегнетоэлектрического состояния и характеризуется существенной частотной дисперсией [10,11].

Несмотря на интенсивное исследование этих материалов, многие аспекты происходящих в них явлений остаются неясными до сих пор и требуют дополнительных исследований. Тепловое расширение является одним из основных свойств, которое связано со многими важными свойствами материалов, таким как сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические. Кроме того, в титанате бария и его производных параметром порядка является поляризация, вызванная смещением ионов, и фазовые переходы можно фиксировать при измерениях теплового расширения, поскольку макроскопическая деформация связана с микроскопической деформацией решетки.

В работе проведены измерения диэлектрической проницаемости и теплового расширения керамических образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  с  $x = 0, 0.01, 0.03$  и  $0.05$  с целью уточнения фазовой диаграммы температура–состав и определения поведения среднеквадратичной поляризации из данных по тепловому расширению.

## 2. Синтез соединений и приготовление керамических образцов

Соединения  $\text{Ba}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  были приготовлены по методике, описанной в [11], из оксидов  $\text{BaCO}_2$



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  с  $x = 0$  (a), 0.01 (b), 0.03 (c) и 0.05 (d).

(Merck 99.9%),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich 99.99%) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Merck 99.9%) в результате твердофазной реакции  $(1-x)\text{BaCO}_3 + x/3\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3 + (1-x)\text{CO}_2$ . Перед началом термической обработки исходные материалы тщательно перемальвались в течение одного часа, а затем прессовались в диски диаметром 7–8 мм и толщиной 1–5 мм при давлении 100 МПа. В качестве связки добавлялось 17% ОРТАРИХ (Zschimmer et Schwarz). После синтеза соединений в течение 2 h при  $1100^\circ\text{C}$  образцы отжигались 15 h при  $850^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода.

Рентгеновские исследования при комнатной температуре подтвердили однофазность образцов и перовскитный тип структуры полученных твердых растворов для составов  $0 \leq x \leq 0.15$ . Необходимо отметить, что эти соединения являются нестехиометрическими по катиону в межконтраэдрической полости из-за разницы зарядов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ . Потери массы при термических обработках составляли не более 1 wt.%. Величины относительного изменения диаметра таблетки  $(\Phi_{\text{init}} - \Phi_{\text{final}}) / \Phi_{\text{init}}$  и отношения экспериментальной плотности к теоретической находились в диапазонах 0.05–0.18 и 0.87–0.96 соответственно и увеличивались с ростом концентрации висмута.

### 3. Диэлектрические измерения

Диэлектрические измерения проводились в области температур 75–450 К и частот  $10^2$ – $10^5$  Hz в атмосфере гелия с помощью анализатора Wayne-Kerr 6425. Образцы представляли собой керамические диски диаметром 7 мм и толщиной 1 мм с нанесенными методом катодного распыления золотыми электродами.

Результаты исследований диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  представлены на рис. 1. Обнаружено, что, как и в предыдущих работах [10,11], в твердых растворах с  $x = -0, 0.03$  и  $0.05$  положение и величина максимума, а также характер зависимости диэлектрической проницаемости вблизи температуры  $T_c$  меняются незначительно. Однако аномалии диэлектрической проницаемости при  $T_1$  и  $T_2$  уже для составов с  $x \geq 0.03$  сливаются в одну широкую аномалию с максимумом при  $T'_m$ .

Резко отличается от других образцов поведение твердого раствора с  $x = 0.01$ , в котором диэлектрическая проницаемость сильно размыта в широкой области температур, охватывающей все фазовые переходы, и при низких частотах измерительного поля более чем на два порядка превосходит проницаемость остальных составов (рис. 1, b). Причины такого поведения при

малой концентрации висмута, скорее всего, связаны с нестехиометричностью образца, неполной компенсацией заряда катионов при замене  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  и локализацией свободных зарядов на границах зерен. Несмотря на сильную дисперсию величины диэлектрической проницаемости, температура аномалии не зависит от частоты и наблюдается, как и в других составах, при  $T_c \approx 400$  К.

#### 4. Исследования теплового расширения

Измерения теплового расширения проводились на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в атмосфере гелия в температурном диапазоне 120–700 К в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 К/мин на керамических образцах с  $L \approx 5$  мм. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленного кварца и корунда. Для различных образцов одного и того же состава проводилось несколько серий измерений. Данные разных серий, как правило, совпадали с точностью до ошибки измерений ( $\pm 3\%$ ) и поэтому обрабатывались совместно.

Результаты исследований теплового расширения  $\alpha(T)$  керамического образца чистого  $\text{BaTiO}_3$  и твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  представлены на рис. 2 (для наглядности кривые смещены на графике друг относительно друга на  $-5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Аномалии  $\alpha(T)$  в  $\text{BaTiO}_3$ , связанные с фазовыми переходами  $Pm3m \rightarrow P4mm \rightarrow C2mm \rightarrow R3m$ , обнаружены при температурах  $T_c = 400.1$  К,  $T_1 = 295.5$  К,  $T_2 = 215.1$  К. Полученные значения коэффициента теплового расширения хорошо согласуются с данными [12,13], особенно в области выше температуры перехода между кубической и тетрагональной фазами.

В твердых растворах  $\text{Ba}_{1-2}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  аномалия  $\alpha(T)$ , связанная с переходом из кубической фазы, остается достаточно острой, а ее величина слабо зависит от

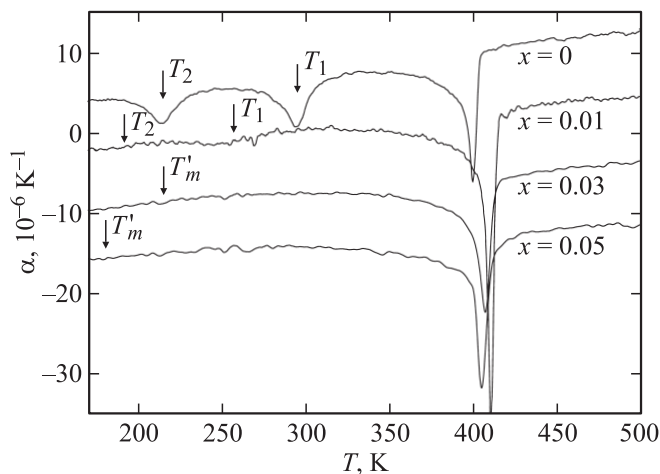


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения  $\alpha$  твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ .

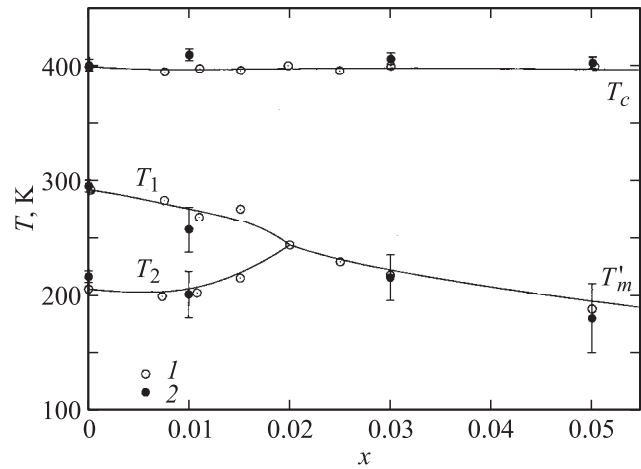


Рис. 3. Концентрационная фазовая диаграмма системы  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ . 1 — данные диэлектрических исследований и работы [11], 2 — результаты исследований теплового расширения.

концентрации висмута. Исключение, так же как и в случае диэлектрических измерений, представляет соединение с  $x = 0.01$ , в котором аномалия коэффициента теплового расширения вдвое больше. Низкотемпературные аномалии теплового расширения при увеличении концентрации висмута достаточно быстро размываются и при  $x = 0.05$  практически не фиксируются.

Появление в кубической фазе аномальной составляющей  $\alpha(T)$  для всех составов наблюдается примерно при одной температуре  $T_d \approx 430\text{--}450$  К и коррелирует с поведением диэлектрической проницаемости.

#### 5. Обсуждение

Фазовая диаграмма системы  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  представлена на рис. 3, где помимо данных, полученных из теплового расширения, показаны результаты исследований диэлектрических свойств, а также данные [11]. В исследованном диапазоне концентраций величины  $T_c$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_m'$  хорошо совпадают в пределах точности их определения.

Как уже отмечалось во Введении, фазовые диаграммы твердых растворов, основанных на замещении бария трехвалентным лантаном и трехвалентным висмутом, сильно различаются. Это обстоятельство может быть обусловлено различием механизмов компенсации заряда [8,11,14,15].

В случае добавок висмута компенсации осуществляется за счет образования вакансий по барию, что приводит к формуле соединений  $\text{Ba}_{1-x}\square_{x/3}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  [6]. При замещении бария лантаном компенсации заряда осуществляется за счет образования вакансий по титану (формула соединений  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$ ) [8,15]. В последнем случае допирование приводит к изменениям в сегнетоактивных положениях В решетки перовскита и, следовательно, к существенному изменению

температур сегнетоэлектрических фазовых переходов, как и в системах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $M = \text{Zr}, \text{Sn}, \dots$ ) [5,6].

В [14] в рамках обобщенной модели Гордона–Кима с учетом дипольных и квадрупольных поляризуемых ионов проведены вычисления спектров частот колебаний и температур неустойчивости кубической решетки твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{x/3}\text{Bi}_{2x/3}\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_3$  и  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}(\text{Zr})_{1-x/4}\text{O}_3$ . Было показано, что характер сегнетоэлектрической неустойчивости определяется не столько типом примеси, сколько позицией образования вакансии и типом иона в центре кислородного октаэдра. В твердых растворах с тяжелым ионом циркония сегнетоэлектричество связано в основном с движением ионов, занимающих позицию бария, и кислорода в направлении, перпендикулярном связи  $\text{Zr}-\text{O}$ . В твердых растворах с более легким титаном сегнетоэлектрическая неустойчивость обусловлена движением другой пары ионов титана и кислорода вдоль связи  $\text{Ti}-\text{O}$ . Рассчитанные зависимости температуры  $T_c$  от концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  качественно согласуются с экспериментальными. В случае допирования  $\text{La}^{3+}$  согласие наблюдается, если предположить, что при увеличении концентрации лантана образование вакансий происходит как на позициях  $\text{Ti}^{4+}$ , так и (при  $x > 0.1$ ) на позициях  $\text{Ba}^{2+}$ .

К сожалению, в [14] переходы между искаженными фазами не рассматривались. Между тем при допировании висмутом наиболее существенные изменения свойств твердых растворов наблюдаются в области температур ниже  $T_c$ . Допирование висмутом приводит к быстрому (при  $x > 0.02$ ) выклиниванию фазы  $C2mm$  и возникновению достаточно необычных релаксационных явлений при  $T_m$ , согласно [11], внутри сегнетоэлектрического состояния.

Для описания фазовых переходов в титанате бария и других сегнетоэлектриках наряду с микроскопическими моделями и *ab initio* расчетами развивается и подход, основанный на феноменологической теории Ландау. Такой подход успешно использовался для описания диэлектрической проницаемости, поляризации, деформации и фазовых  $T-E$ -диаграмм  $\text{BaTiO}_3$  [16–18]. В  $\text{BaTiO}_3$  параметрам порядка является спонтанная поляризация  $P = (P_1, P_2, P_3)$ , а термодинамический потенциал в [17,18] записывался как полином до восьмой степени по компонентам  $P_i, i = 1, 2, 3$

$$\begin{aligned} \Delta G = & a_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + a_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + a_{12}(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_1^2P_3^2) + a_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + a_{112}[P_1^2(P_2^4 + P_3^4) + P_2^2(P_1^4 + P_3^4) + P_3^2(P_1^4 + P_2^4)] \\ & + a_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 + a_{1111}(P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) \\ & + a_{1112}[P_1^6(P_2^2 + P_3^2) + P_2^6(P_1^2 + P_3^2) + P_3^6(P_1^2 + P_2^2)] \\ & + a_{1122}(P_1^4P_2^4 + P_2^4P_3^4 + P_1^4P_3^4) \\ & + a_{1123}(P_1^4P_2^2P_3^2 + P_2^4P_3^2P_1^2 + P_3^4P_1^2P_2^2) \\ & - E_1P_1 - E_2P_2 - E_3P_3 + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где коэффициент  $a_1$  линейно зависит от температуры и подчиняется закону Кюри–Вейса, а спонтанная деформация определяется выражениями

$$\begin{aligned} e_{11} &= Q_{11}P_1^2 + Q_{12}P_2^2 + Q_{12}P_3^2, \\ e_{22} &= Q_{12}P_1^2 + Q_{11}P_2^2 + Q_{12}P_3^2, \\ e_{33} &= Q_{12}P_1^2 + Q_{12}P_2^2 + Q_{11}P_3^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Деформация в  $\text{BaTiO}_3$  в основном определяется квадратом спонтанной макроскопической поляризации и, таким образом, может быть использована для ее оценки.

$$\frac{\Delta L}{L} = \int \alpha_L(T) dT + (Q_{11} + 3Q_{12})P^2. \quad (3)$$

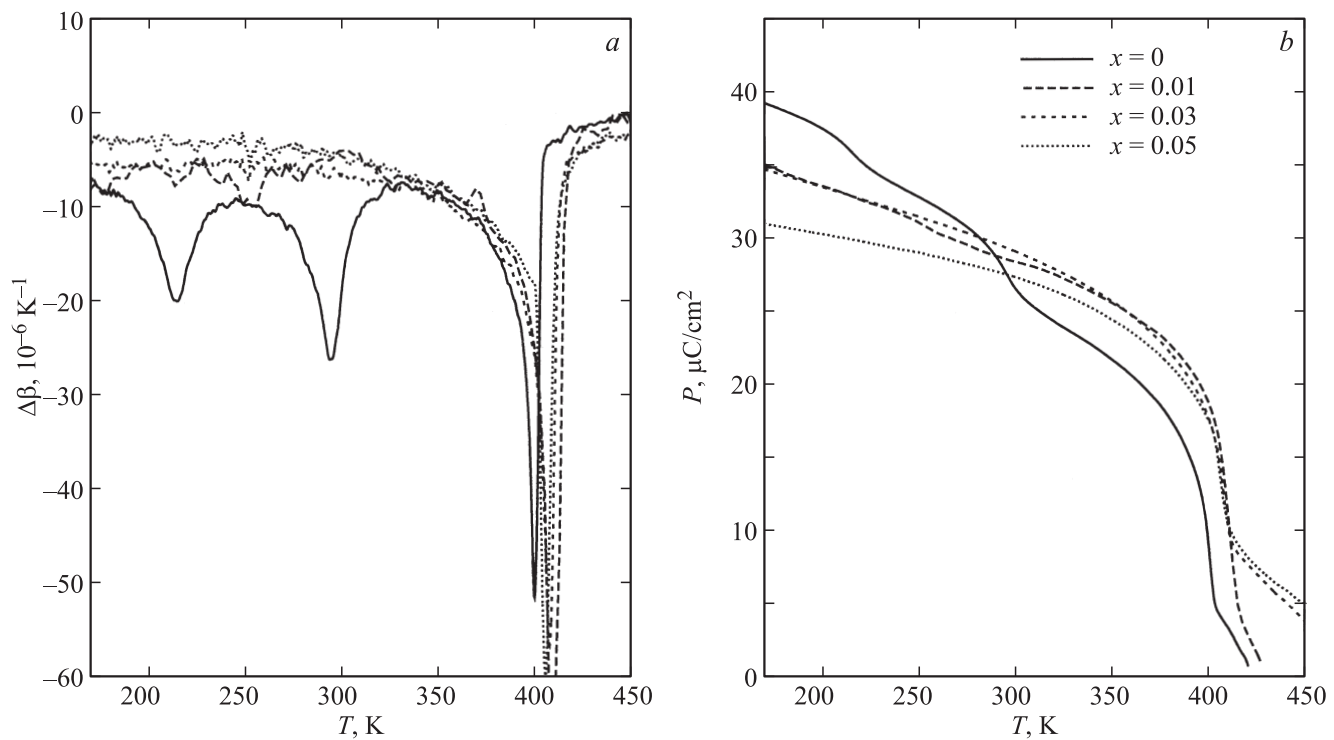
В (3)  $\alpha_L(T)$  — коэффициент теплового расширения решетки (не аномальный),  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  — электрострикционные коэффициенты.

Для выделения аномального вклада в деформацию  $(Q_{11} + 2Q_{12})P^2$  и определения поляризации  $P$  необходимо корректное описание неаномального вклада в деформацию и коэффициент теплового расширения  $\alpha_L(T)$ .

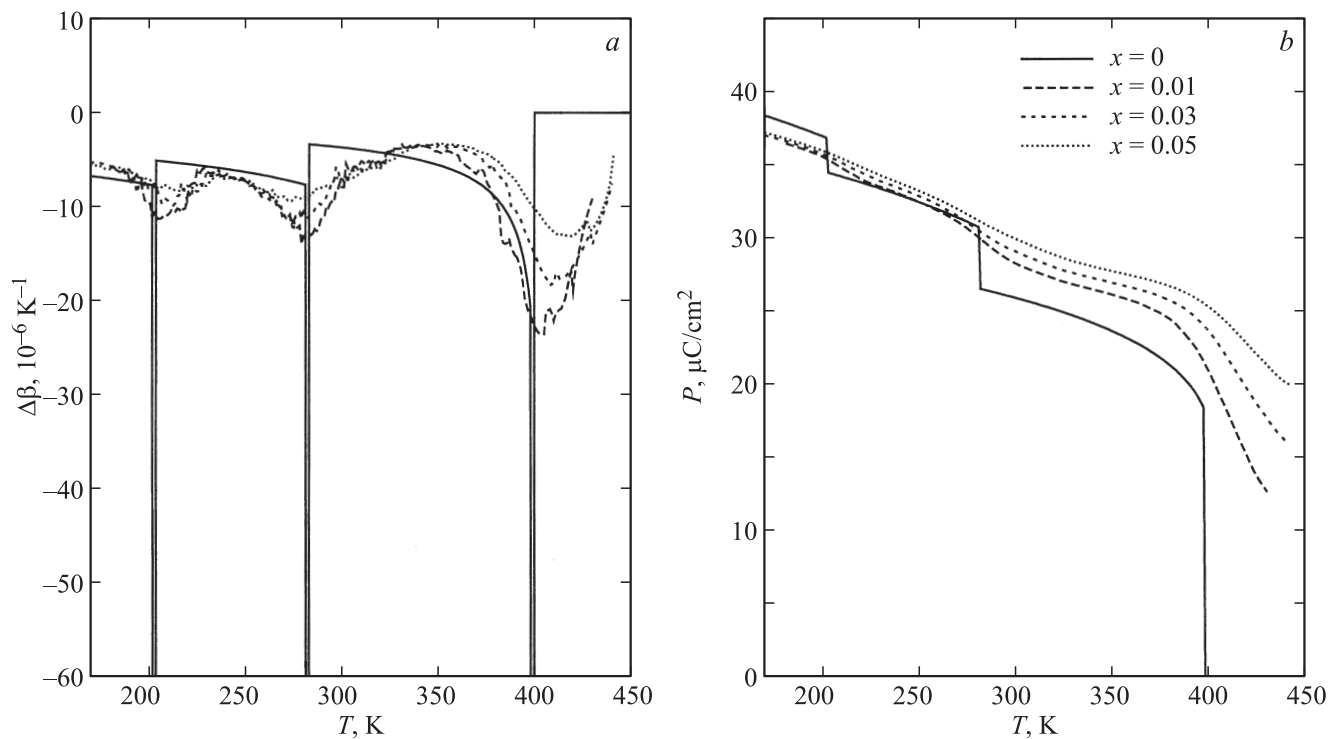
Традиционный подход [19–21], при котором удлинение  $\Delta L/L(T)$  при высоких температурах аппроксимируется линейной зависимостью, не дает адекватного описания экспериментальных данных при удалении от  $T_c$  в низкотемпературную область, поскольку температурная зависимость  $\Delta L/L(T)$  явно нелинейная, а коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$  не является постоянным. Определенные таким образом величины аномального вклада в деформацию и среднеквадратичной поляризации бывают, как правило, завышены и зависят от температурного диапазона, в котором осуществляется аппроксимация [9,13]. Согласно теории теплового расширения, коэффициент  $\alpha$  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 термостимулированными дефектами, о чем свидетельствует и высокотемпературное поведение коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$ . При уменьшении 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 воспользуемся усредненным значением  $\Theta_D \approx 432 \text{ K}$  [22]. Данные о температурной зависимости коэффициента объемного теплового расширения  $\beta(T) = 3\alpha(T)$  обрабатывались с помощью зависимости

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



**Рис. 4.** Температурные зависимости аномальной составляющей коэффициента теплового расширения  $\beta$  (a) и поляризации (b) твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ .



**Рис. 5.** Рассчитанные температурные зависимости аномальной составляющей коэффициента теплового расширения  $\beta$  (a) и поляризации (b) твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ .

где  $a, b$  — подгоночные параметры.

$$C_D(T) = 9R \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} t^4 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) - 1)^2} dt$$

$$= 3R \left[ 4D_3(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D) - 1} \right]. \quad (5)$$

$x_D = \Theta_D/T, D_3(x_D)$  — функция Дебая третьего порядка.

Полученные в результате обработки экспериментальных данных в рамках уравнения (4) аномальные составляющие коэффициента теплового расширения  $\beta$  показаны на рис. 4, а.

Температурные зависимости поляризации, рассчитанные из деформации керамических образцов, показаны на рис. 4, б. При вычислении поляризации предполагалось, что значения электрострикционных коэффициентов  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  [23,24] не зависят от температуры. Для твердых растворов  $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO_3$  мы использовали те же самые значения электрострикционных коэффициентов, что и для чистого  $BaTiO_3$ .

С увеличением концентрации висмута поляризация увеличивается в тетрагональной фазе вблизи  $T_c$  для всех концентраций, но уменьшается в ромбической и ромбоэдрической фазах по сравнению с чистым  $BaTiO_3$ .

В [16,17] на основе анализа термодинамического потенциала рассчитаны фазовые диаграммы  $T-E$  титаната бария при наложении внешнего электрического поля вдоль направлений [100],[101] и [111]. Вид этих фазовых диаграмм в некотором смысле подобен диаграммам температура–концентрация примеси для твердых растворов. В частности, при определенных величинах и направлении поля возможно выклинивание промежуточных искаженных фаз.

Можно полагать, что заряженные дефекты (ионы  $Bi^{3+}$  и вакансии по  $Ti^{4+}$ ) создают в решетке случайные электрические поля, которые при увеличении концентрации растут и приводят к возникновению неоднородных сегнетоэлектрических состояний и выклиниванию промежуточных фаз.

В рамках простой электростатической модели случайно распределенных точечных дефектов мы провели расчет распределения случайных электрических полей на узлах кристаллической решетки, состоящей из  $20 \times 20 \times 20$  ячеек, при различных концентрациях  $Bi$ . Используя эти распределения и термодинамический потенциал (1) с учетом случайных электрических полей, мы рассчитали температурные зависимости среднеквадратичной поляризации и аномальной составляющей объемного коэффициента теплового расширения (рис. 5).

Как видно из сопоставления рис. 5 с рис. 4, наблюдается лишь качественное согласие между рассчитанными и экспериментальными зависимостями  $\Delta\beta(T)$  и  $P(T)$  и характером зависимостей температур аномалий от концентрации. Величина  $T_c$  растет, а аномалии при  $T_1$  и  $T_2$  сильно размываются и сближаются с ростом концентрации висмута. Получить выклинивание

промежуточной фазы не удалось. Вероятнее всего, это связано с упрощенной моделью, которая не учитывает взаимодействия между локальными искажениями.

## 6. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено аномальное поведение деформации и коэффициента теплового расширения керамических материалов  $Ba_{1-2}Bi_{2x/3}TiO_3$  и уточнена концентрационная  $T-x$ -фазовая диаграмма. Из данных по тепловому расширению определены температурные зависимости среднеквадратичной поляризации.

## 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**, 1119 (1997)
- [3] R. Farhi, M.El. Marssi, A. Simon, J. Ravez. *Eur. Phys. J. B* **9**, 599 (1999).
- [4] J. Ravez, A. Simon. *Phys. Status Solidi A* **178**, 793 (2000).
- [5] C. Ang, Z. Jing, Z. Yu. *J. Mater. Sci.* **38**, 1057 (2003).
- [6] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 963 (2004).
- [7] M. Kchikech, M. Maglione. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 10 159 (1994).
- [8] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **86**, 6355 (1999).
- [9] M. Gorev, V. Bondarev, I. Flerov, M. Maglione, A. Simon, Ph. Sciau, M. Boulos, S. Guillemin-Fritsch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 075 902 (2009).
- [10] F. Bahri, A. Simo, H. Khemakhem. *J. Ravez. Phys. Status Solidi A* **184**, 459 (2001).
- [11] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *Solid State Sci.* **7**, 925 (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] Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко. *ФТТ* **51**, 923 (2009).
- [15] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Electroceram.* **6**, 219 (2001).
- [16] A.J. Bell. *J. Appl. Phys.* **89**, 3907 (2001).
- [17] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen. *J. Appl. Phys.* **98**, 064 101 (2005).
- [18] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov, I.A. Lukyanchuk. *J. Appl. Phys.* **101**, 104 515 (2007).
- [19] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
- [20] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross, G. Burns, F.H. Dacol, R.R. Neurgaonkar. *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987).
- [21] S. Wingsaenmai, R. Yimnirum, S. Ananta, R. Guo, A.S. Bhalla. *Mater. Lett.* **62**, 352 (2008).
- [22] W.N. Lawless. *Phys. Rev. B* **17**, 1458 (1978).
- [23] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л.* (1971). 476 с.
- [24] S. Nomura, K. Uchino. *Ferroelectrics* **41**, 117 (1982).