

Релаксоры со сложными замещениями в октаэдрических позициях в структуре перовскита

© В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Н.В. Зайцева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2008 г.)

Рассмотрены и экспериментально изучены соединения с многократным замещением позиции *B* различными разновалентными ионами в структуре перовскита ABO_3 . Показано, что при изменении числа таких ионов *n* от 2 до 6 в рентгенограммах соответствующих соединений наблюдаются сверхструктурные рефлексы, которые свидетельствуют о фазовом переходе в упорядоченное состояние с удвоением решетки и с температурой фазового перехода порядок–беспорядок не менее 1000°C .

Работа выполнена в рамках научной школы НШ-2628.2008.2 и при поддержке программы ОФН РАН. Е.П.С. благодарит РФФИ за поддержку работы (грант № 06-02-16376).

PACS: 61.05.cp, 64.60.Cn, 81.30.Hd

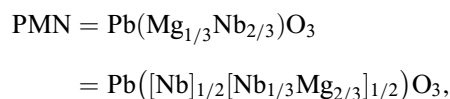
Структура перовскита ABO_3 по своей простоте и совершенстве является одной из самых замечательных кристаллических структур в неорганическом мире. Такую структуру имеют многие материалы, представляющие большой научный и практический интерес: сегнетоэлектрики, потенциальные сегнетоэлектрики, магнетики, мультиферроики, высокотемпературные сверхпроводники и др. [1]. Модифицированная структура перовскита, в которой в *B*-позиции находится более одного иона [2,3], открывает новые возможности для оптимизации свойств этих материалов. В 1958 г. Смоленский и Аграновская [4] открыли соединение $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) с уникальными диэлектрическими свойствами, которое явилось родоначальником целого большого семейства сегнетоэлектриков-релаксоров с разновалентными ионами в *B*-позиции структуры перовскита [5–8] (см. также монографию [9] и приведенные там ссылки).

С самого начала исследований уникальные диэлектрические свойства релаксоров связывались с неупорядоченным распределением разновалентных ионов по *B*-положениям решетки перовскита. Вместе с тем, поскольку известно, что в неупорядоченных соединениях и твердых растворах возможны фазовые переходы типа порядок–беспорядок [10,11], можно было ожидать реализацию таких переходов и в релаксорах.

Вопрос о переходах порядок–беспорядок и влиянии их на свойства релаксоров стали изучать вскоре после открытия релаксоров [12–27]. Длительный высокотемпературный отжиг простейших релаксоров $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PSN) и $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) [12–18] приводит к упорядочению с удвоением решетки. Формулы упорядоченных соединений можно записать в следующем виде [2]: $Pb([Sc]_{1/2}[Nb]_{1/2})O_3$ и $Pb([Sc]_{1/2}[Ta]_{1/2})O_3$, где квадратные скобки обозначают две подрешетки. Группа симметрии такого упорядоченного соединения $Fm\bar{3}m$, O_h^5 (исходный перовскит имеет группу симметрии $Pm\bar{3}m$, O_h^h). Упорядочение в свою очередь приводит к сужению пиков в температурной

зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и подавлению частотной дисперсии $\epsilon'(T)$ [12–18].

Более сложная ситуация при этом возникает для $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), в котором при упорядочении также происходит удвоение решетки. Первоначально для объяснения упорядочения в PMN были предложены две модели [19]. В одной из них считается, что при упорядочении в PMN возникают упорядоченные нанобласти той же структуры, что и в PSN и PST, т.е. $Pb\{[Mg]_{1/2}[Nb]_{1/2}\}O_3$. Эти области являются электрически заряженными, и данная модель получила название модели пространственного заряда („space charge“ model). В другой модели („random site“ model) предлагается следующая структура упорядоченного PMN:



т.е. узлы одной подрешетки занимают ионы Nb^{5+} , а узлы второй подрешетки заняты ионами Mg^{2+} и оставшимися ионами Nb^{5+} . На примере $\text{PMT} = \text{Pb}(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ показано [24], что упорядочение происходит в соответствии с моделью „random site“. Атомное упорядочение именно такого типа наблюдалось в PMN с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [25]. Такая же упорядоченная структура наблюдалась в релаксоре PSW: $\text{PSW} = \text{Pb}(Sc_{2/3}W_{1/3})O_3 = \text{Pb}\{[Sc]_{1/2}[Sc_{1/3}W_{2/3}]_{1/2}\}O_3$ и в твердых растворах (при определенной концентрации) $(1-x)\text{PSW}-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PSW}-x\text{PbZrO}_3$ [26,27].

Представляло интерес исследовать возможность получения и характер упорядочения релаксоров со структурой перовскита с более сложными замещениями в *B*-позициях. Отметим, что свойства соединений со структурой перовскита и со сложными замещениями в *B*-позиции рассматривались во многих обзорах и монографиях [28–31], и в [30] именно для этих соединений

Таблица 1. Ионные радиусы R (Å) B -ионов при координационном числе $N_k = 6$

Zn^{2+}	Mg^{2+}	Sc^{3+}	In^{3+}	Y^{3+}	Ti^{4+}	Sn^{4+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Ta^{5+}	Mo^{6+}	W^{6+}
0.74	0.72	0.745	0.8	0.9	0.605	0.69	0.72	0.64	0.64	0.59	0.6

Таблица 2. Варианты n -кратных замещений ионов в B -позиции при $x_i = 1/n$

n	x_i	$\sum Z_i$ ($i=1, \dots, n$)	Z_i	Набор B -ионов
2	1/2	8	3, 5 2, 6	($Sc_{1/2}Nb_{1/2}$) ($Mg_{1/2}W_{1/2}$)
3	1/3	12	2, 4, 6 3, 4, 5	($Mg_{1/3}Ti_{1/3}W_{1/3}$) ($Sc_{1/3}Ti_{1/3}Nb_{1/3}$)
4	1/4	16	2, 3, 5, 6	($Mg_{1/4}Sc_{1/4}Nb_{1/4}W_{1/4}$)
5	1/5	20	2, 3, 4, 5, 6	($Mg_{1/5}Sc_{1/5}Ti_{1/5}Nb_{1/5}W_{1/5}$)
6	1/6	24	2, 3, 4, 4, 5, 6	($Mg_{1/6}Sc_{1/6}Ti_{1/6}Sn_{1/6}Nb_{1/6}W_{1/6}$)

введен термин „релаксоры“ в связи с ярко выраженной частотной дисперсией температурной зависимости диэлектрических свойств.

Для прогнозирования возможных соединений на основе $A^{2+}B^{4+}O_3$ с многократным замещением в B -позиции нужно воспользоваться следующими простыми и хорошо известными правилами [2,3,6,28,29]: $\sum x_i = 1$, $x_i Z_i = 4$ (суммы по всем i от 1 до n), где x_i — числа заполнения B -позиции i -м ионом (молярные доли), Z_i — заряд i -го иона, n -число различных B -ионов (т.е. кратность заполнения B -позиции).

Кроме того, для получения структуры перовскита толеранс-фактор данного соединения $t = (R_A + R_O)/2^{1/2}(R_B + R_O)$ (где R_A, R_B, R_O — ионные радиусы ионов A^{2+}, B^{4+}, O^{2-}) должен находиться в пределах примерно от 0.95 до 1.05. (Радиусы ионов в B -положении, которые исследовались в настоящей работе, приведены в табл. 1 [32].) При вычислении толеранс-фактора средний радиус B -иона принимается равным $R_{av} = x_i R_i$ (сумма от $i = 1$ до $i = n$).

Необходимо также, чтобы радиус замещающего иона B не очень сильно (не более 30%) отличался от радиуса „базового“ замещаемого иона (в нашем случае „базовым“ соединением является $PbTiO_3$, а „базовым“ ионом — Ti^{4+}). Приведенное различие в 30% основывается на экспериментальном факте существования релаксора PIN, в котором в B -положение входит ион In^{3+} при $R(In^{3+})/R(Ti^{4+}) = 1.32$. Хотя в [4] сообщается об успешном синтезе антисегнетоэлектрика $Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, в котором отношение радиусов B -ионов составляет $R(Y^{3+})/R(Ti^{4+}) = 1.49$, столь большое соотношение радиусов ионов может затруднить синтез соответствующих соединений. В нашем случае наименьший из ионов, Mo^{6+} , на 2.5% меньше „базового“ иона Ti^{4+} , а самый большой ион, Sc^{3+} , на 23% превышает размер иона Ti^{4+} (Базовый ион может быть выбран и из других соображений; например, это B^{4+} -ион, который обеспечивает для соединения $PbBO_3$ толеранс-фактор $t = 1$; отсюда получаем $R(B^{4+}) = 0.64 \text{ \AA}$, что не очень сильно отличается от $R(Ti^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$).

Здесь же отметим, что во всех исследованных нами соединениях средний радиус B -ионов отличался от радиуса „базового“ замещаемого иона Ti^{4+} не более чем на 15% (наименьшее отношение радиусов для $n = 3$ (PMTW) равно 1.06, наибольшее для $n = 2$ (PSN и PST) равно 1.14).

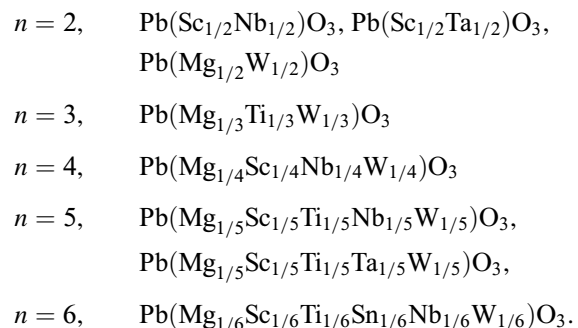
Для всех исследованных случаев толеранс-факторы находились в пределах от 0.999 ($n = 3$, PMTW) до 0.975 ($n = 2$, PSN и PST).

В литературе [25,26,33–35] исследовались разные релаксоры с многократным замещением в B -позиции, однако многие вопросы о реализации фазовых переходов порядок–беспорядок в этих соединениях остаются открытыми.

В настоящей работе будем рассматривать случаи с $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и положим для простоты, что $x_i = 1/n$ для всех i . Тогда для суммы электрических зарядов ионов имеем $\sum Z_i = 4n$ (сумма по i от 1 до n) и для разных n получаем значения, приведенные в табл. 2.

Используя эти значения, легко подобрать соответствующий набор B -ионов. Примеры возможных наборов приведены в табл. 2 (будем рассматривать возможные соединения без учета однозарядных (Li^+ и другие) и семизарядных (Re^{7-} и Os^{7-} [2]) ионов).

Рассмотренные варианты и исследовались в настоящей работе. Был проведен синтез следующих составов при использовании оксидов соответствующих элементов:



По поводу приведенных составов отметим следующее.

Все составы можно рассматривать как соединения, поскольку *B*-ионы находятся в разных зарядовых состояниях, и невозможно произвольно изменять долю одних ионов за счет доли других.

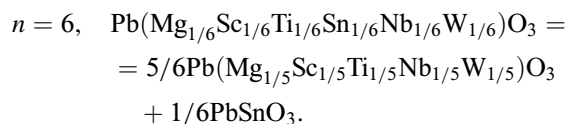
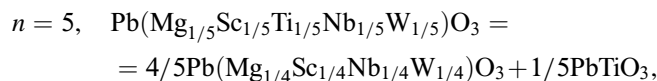
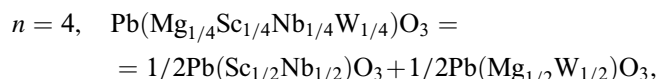
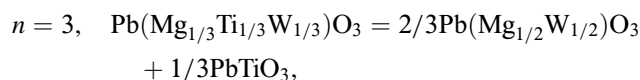
Во всех случаях можно заменять одни ионы другими той же валентности (например, Zn^{2+} и Mg^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и Sn^{4+} , Ta^{5+} и Nb^{5+} и т.д.), что открывает возможность выяснить, как влияют различные ионы на свойства данного соединения.

В случае $n = 6$ приходится использовать и ионы одинаковой валентности (*Ti* и *Sn*).

Для $n = 2$ при произвольном x_i имеются еще соединения только следующих типов: $Pb(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$, $Pb(Li_{2/5}W_{3/5})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ и $Pb(Sc_{2/3}W_{1/3})O_3$. Отметим, что все релаксоры с $n = 2$ детально исследованы в литературе.

При $n > 2$ любое соединение при любых x_i (а не только при $x_i = 1/n$) можно рассматривать (и синтезировать) и как твердый раствор соединений меньшей кратности (т.е. с меньшим n), и соответственно число возможных комбинаций с разными x_i не ограничено.

Приведем несколько примеров:



При синтезе соединений с многократным замещением в *B*-положении возникают по крайней мере два вопроса: будет ли соединение обладать структурой перовскита, и можно ли получить упорядоченное состояние по распределению *B*-ионов, и если да, то с каким умножением исходной ячейки перовскита (удвоение, утроение и т.д.).

Керамические образцы указанных выше соединений готовились по известной технологии [36], где на первом этапе проводится реакция в твердой фазе между оксидами *B*-ионов.

В качестве исходных реактивов использовались оксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sc_2O_3 , TiO_2 , WO_3 и MoO_3 , карбонат магния $MgCO_3$ и оксид свинца PbO . В основном использовались особо чистые реактивы (ОСЧ). Предварительный обжиг смеси всех реактивов, за исключением PbO , проводился при температуре $1100^\circ C$ в течение 20 h затем после добавления PbO смесь подвергалась предварительному обжигу при температуре около $875^\circ C$ также в течение 20 h. Керамические диски из этих составов

диаметром 10 mm и толщиной 5 mm прессовались при давлении $2 \cdot 10^8$ Pa (2 kbar) и спекались при температуре $1050^\circ C$ в течение 1 h. Затем проводилось медленное снижение температуры со скоростью около $50^\circ C/h$. В процессе изготовления образцов принимались специальные меры для предотвращения потерь свинца, поскольку известно, что вакансии свинца сильно влияют на процессы упорядочения [19]. При окончательном обжиге образцы на пластине из платины покрывались двумя платиновыми чашками, между которыми помещался порошок $PbZrO_3$; места контактов пластины и чашек засыпались порошком $PbZrO_3$. Потери образцов по весу составляли около 1%. Плотность полученных образцов составляла 90–95% от рентгеновской плотности.

После синтеза перечисленных выше соединений были проведены их рентгенодифракционные (XRD) исследования. Использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с излучением $CuK\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, 38 kV, 18 mA. Сканирование проводилось в интервале углов 2θ от 10 до 160° с шагом 0.1° , 2 s. При измерении параметров решетки в качестве эталона использовался германий.

Результаты исследований представлены на рис. 1–5. Из этих результатов следует, что все образцы имеют

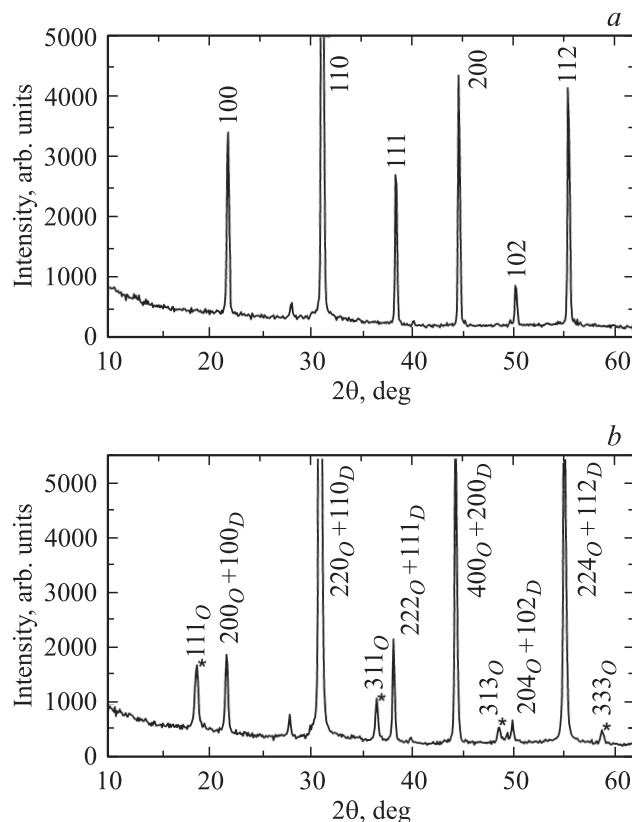


Рис. 1. Рентгенограммы релаксоров с двойным замещением ($n = 2$). *a* — $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, *b* — $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. Нижние индексы *O* и *D* обозначают упорядоченную (ordered) и неупорядоченную (disordered) фазы соответственно. Звездочками отмечены линии, которые возникают в упорядоченной фазе и не совпадают с линиями неупорядоченной фазы.

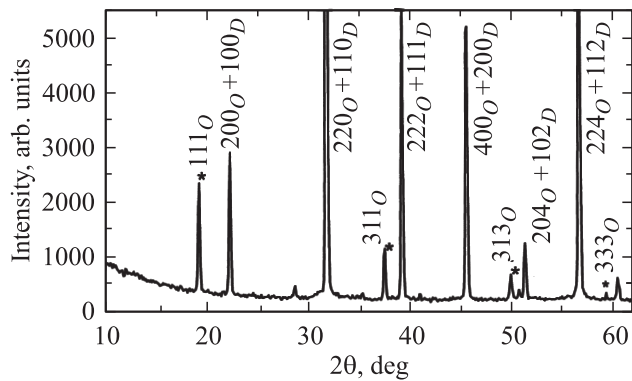


Рис. 2. Рентгенограммы релаксора с тройным замещением ($n = 3$) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.

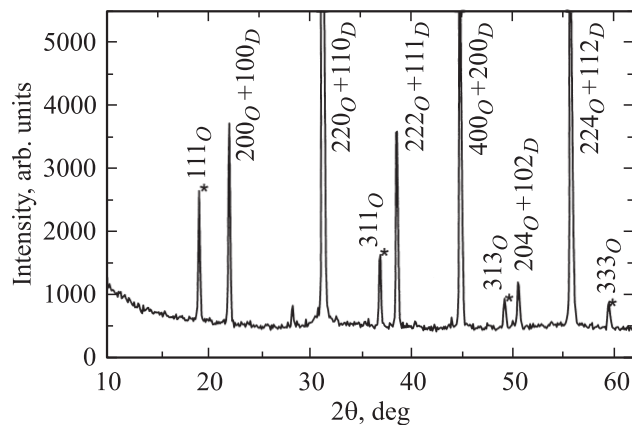


Рис. 3. Рентгенограмма релаксора с четырехкратным замещением ($n = 4$) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/4}\text{Sc}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$.

структуру перовскита с параметром решетки около 4 \AA . Кроме того, в XRD-спектрах большей части образцов наблюдаются сверхструктурные рефлексы, которые свидетельствуют об удвоении решетки с параметром около 8 \AA . Параметры решетки определялись по рефлексам при $(h^2 + k^2 + l^2) = 26$, $2\theta \approx 150^\circ$.

При изменении n параметр решетки неупорядоченной фазы изменялся в пределах примерно от 4.00 до 4.06 \AA . Параметр решетки упорядоченной фазы был практически равен удвоенному параметру неупорядоченной фазы.

Из рис. 1–5 можно заключить, что в рентгенограммах исследованных образцов имеются следующие особенности.

Как уже отмечалось выше, практически во всех образцах наблюдаются сверхструктурные рефлексы, отвечающие фазе с параметром решетки около 8 \AA , которые свидетельствуют об упорядочении с удвоением решетки. Такое упорядочение не наблюдается в PMN (рис. 1, *a*) и PSN, но достаточно четко проявляется в PST (рис. 1, *b*). Этот результат согласуется с литературными данными о том, что процесс упорядочения в PMN и PSN происходит значительно труднее, чем в PMT и PST, и соответственно температура T_i фазового перехода порядок-беспорядок в соединениях с танталом выше, чем в

соединениях с ниобием: $T_i(\text{Ta}) > T_i(\text{Nb})$. (Отметим, что в случае обычного сегнетоэлектрического перехода температура перехода в соединениях с танталом (LiTaO_3 ,

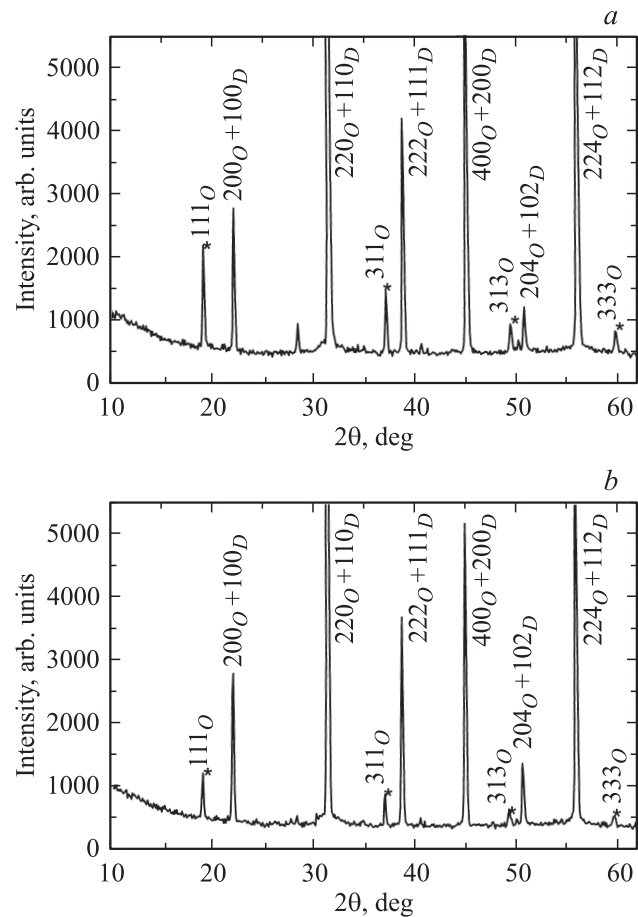


Рис. 4. Рентгенограммы релаксоров с пятикратным замещением ($n = 5$). *a* — $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{W}_{1/5})\text{O}_3$, *b* — $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{W}_{1/5})\text{O}_3$.

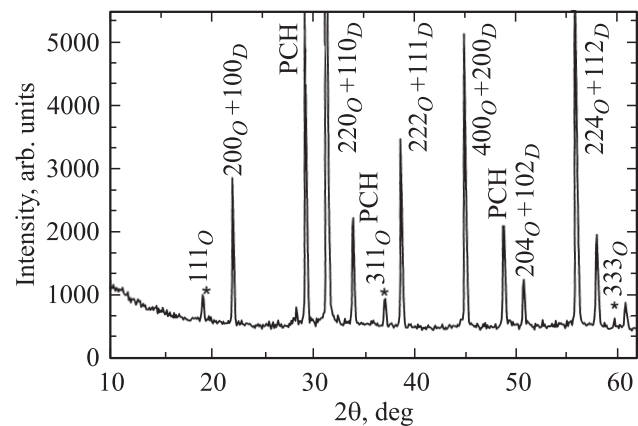


Рис. 5. Рентгенограмма релаксора с шестикратным замещением ($n = 6$) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/6}\text{Sc}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{W}_{1/6})\text{O}_3$. PCH — фаза пирохлора (pyrochlore) (несмотря на присутствие фазы пирохлора, соединение показывает не очень сильные, но четкие признаки упорядочения).

KTaO₃, PST), наоборот, ниже, чем в соединениях с ниобием (LiNbO₃, KNbO₃, PSN), $T_C(\text{Ta}) < T_C(\text{Nb})$. Вместе с тем для температур плавления T_m выполняется то же соотношение, что и для температур T_i , а именно $T_m(\text{Ta}) > T_m(\text{Nb})$.

Для $n = 5$ (рис. 4) рентгенограммы приведены для двух случаев: в состав B -ионов входит иона Ta⁵⁺ (рис. 4, *a*) или ион Nb⁵⁺ (рис. 4, *b*). Видно, что в первом случае упорядочение проявляется сильнее, что, как указывалось выше, характерно для соединений с танталом (по сравнению с соединениями с ниобием).

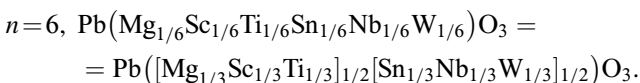
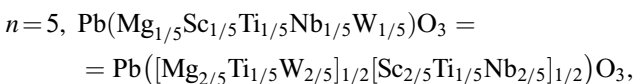
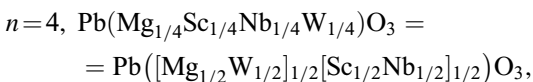
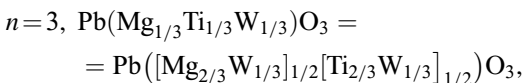
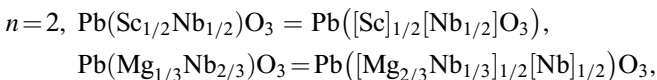
Для $n = 6$ (рис. 5) в образце имеется значительная примесь фазы пирохлора, но, несмотря на это, сверхструктурные рефлексы проявляются достаточно четко.

Интересно оценить размеры L упорядоченных областей. Если воспользоваться формулой $L = \lambda \times (1/\cos \theta)/\Delta_{1/2}(2\theta)$, где $\Delta_{1/2}(2\theta)$ — полуширина линии сверхструктурного рефлекса, то получаем, что размер упорядоченных областей составляет по порядку величины около 50 nm (ordered nanoregions, ONRs). Таким образом, размеры полярных нанодоменов (PNRs), характерных для релаксоров, и упорядоченных нанодоменов (ONRs) оказываются сопоставимыми (при комнатной температуре), и возникает вопрос о возможности генетической связи этих областей.

Отметим, что при многократном замещении B -позиций различными ионами задача количественного определения степени упорядочения оказывается достаточно сложной, и мы ограничимся констатацией, что в наших образцах степень упорядочения является значительной.

Отметим также, что закалка образцов после выдержки при температуре 1100°C не приводила к уменьшению интенсивности сверхструктурных рефлексов. На основании этого можно сделать предварительный вывод, что температура фазового перехода порядок–беспорядок превышает 1100°C.

Если к полученным результатам применима модель „random site“, то упорядоченная структура исследованных образцов в согласии с этой моделью может быть представлена в следующем виде:



Как уже указывалось, каждая квадратная скобка обозначает одну из двух подрешеток. Важно заметить при этом, что для $n > 2$ приведенное разделение ионов по двум подрешеткам является произвольным. Для правильного разделения необходим учет электростатического и упругого взаимодействия ионов (см. например, [1,11,36–40]).

Таким образом, и при сложном многокомпонентном замещении разновалентными ионами B -позиции структуры перовскита наблюдаются фазовые переходы порядок–беспорядок с достаточно высокой температурой перехода. Упорядочение даже при $n = 6$ происходит с удвоением решетки, а не с более высокой степенью мультиплетности, что означает, что переход происходит в состояние „неупорядоченного порядка“ (random site model).

Проведенные исследования оставляют, однако, еще много нерешенных вопросов.

1) Какие линии и с какой интенсивностью должны наблюдаться в XRD-спектрах с учетом того, что эффективное число ионов B , которые проявляются в рентгенограммах, меньше, чем исходное, поскольку полное число электронов N для некоторых ионов оказывается одинаковым. Так, $N = 18$ для Sc³⁺ и Ti⁴⁺, $N = 68$ для Ta⁵⁺ и W⁶⁺.

2) Как распределяются ионы по двум подрешеткам (с учетом упругих и электростатических взаимодействий).

3) При каких температурах происходит фазовый переход порядок–беспорядок.

4) Каковы детали кинетики процессов упорядочения и разупорядочения.

5) Каковы размеры упорядоченных областей, и как они зависят от температуры.

6) Как проявляются антифазовые домены, и существуют ли модулированные структуры.

Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскиты, настоящее и будущее. Новосибирск (2004). 230 с.
- [2] F.S. Galasso. Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds. Pergamon Press, London (1969). 207 p.
- [3] R. Roy. J. Am. Ceram. Soc. **37**, 12, 581 (1954).
- [4] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. ЖТФ **28**, 7, 1491 (1958); Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, В.А. Исупов. ЖТФ **28**, 2153 (1958).
- [5] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **1**, 167 (1959).
- [6] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, 1562 (1959).
- [7] В.А. Боков, И.Е. Мильникова. ФТТ **2**, 2728 (1960); ФТТ **3**, 841 (1961).
- [8] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.П. Попов. ФТТ **2**, 2906 (1960).
- [9] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasyukov, A.I. Sokolov, N.K. Yushin. Ferroelectrics and related materials. Gordon and Breach Sci. Publ. N.Y.–London (1984). 763 p. [Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.]

- [10] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. Физматгиз, М. (1958). 388 с.
- [11] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [12] C.G. Stenger, A.J. Burggraaf. *Phys. Status Solidi A* **61**, 275, 653 (1980).
- [13] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **51**, 4356 (1980).
- [14] А.А. Боков, И.П. Раевский, В.Г. Смотраков. *ФТТ* **26**, 2824 (1984).
- [15] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **74**, 5129 (1993).
- [16] C. Mailbert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Berar, A. Spasovic-de Bire. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 7485 (1997).
- [17] O. Bidault, C. Perrin, C. Caranoni, N. Menguy. *J. Appl. Phys.* **90**, 4115 (2001).
- [18] H.B. Krause, J.M. Cowley, J. Wheatley. *Acta Cryst. A* **35**, 1015 (1979).
- [19] J. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 593 (1989).
- [20] A. Bokov, I.P. Raevsky. *Ferroelectrics* **90**, 125 (1989).
- [21] C. Randall, A. Bhalla. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 327 (1990).
- [22] H-C. Wang, W.A. Schulze. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1228 (1990).
- [23] D. Viehland, N. Kim, Z., D.A. Payne. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 2481 (1995).
- [24] M.A. Akbas, P.K. Davies. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2933 (1997).
- [25] Z. Xu, S.M. Gupta, D. Viehland, Y. Yan, S.J. Pennycook. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 181 (2000).
- [26] P. Juhas, P.K. Davies, M.A. Akbas. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 2086 (2004).
- [27] P. Juhas, I. Grinberg, A.M. Rappe, W. Dmowski, T. Egami, P.K. Davies. *Phys. Rev. B* **69**, 214 101 (2004).
- [28] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [29] Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. Химия, М. (1985). 256 с.
- [30] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [31] G.A. Samara. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, R 367 (2003).
- [32] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [33] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, I.N. Zakharchenko, O.A. Bunina, A.S. Bogatin, S.I. Raevskaya, E.S. Gagarina, E.V. Sahkar, L. Jastrabik. *Cond-mat/0302520*.
- [34] Л.А. Резниченко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, И.П. Раевский, Л.А. Шилкина, А.Н. Клевцов. *Неорган. материалы* **37**, 1510 (2001).
- [35] J. Macutkevics, S. Kamba, J. Banys, A. Brilingas, A. Pashkin, J. Petzelt, K. Bormanis, A. Sternberg. *Phys. Rev. B* **74**, 104 106 (2006).
- [36] B. Fang, R. Sun, Y. Shan, K. Tezuka, H. Imoto. *J. Mater. Sci.* **42**, 9227 (2007).
- [37] A.G. Khachaturyan. *Phys. Rev. B* **48**, 2949 (1993).
- [38] L. Bellaiche, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1318 (1998).
- [39] L. Bellaiche, J. Padilla, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **59**, 1834 (1999).
- [40] B.P. Burton, E. Cockaine. *Phys. Rev. B* **60**, R 12 542 (1999).