

06

Диэлектрические, электромеханические и упругие свойства монокристаллов $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

© Л.Н. Коротков¹, Д.В. Лиховая², Р.Р. Левицкий³, И.Р. Зачек³

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Воронежский институт государственной противопожарной службы МЧС России, Воронеж, Россия

³ Институт физики конденсируемых систем НАН Украины, Львов, Украина

E-mail: l_korotkov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2016 г.
В окончательной редакции 6 июня 2016 г.)

В рамках модифицированной модели протонного упорядочения с учетом пьезоэлектрической связи в приближении четырехчастичного кластера рассчитаны продольные диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики кристаллов сегнетоэлектрика RbH_2PO_4 и антисегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с известными экспериментальными данными. Наряду с этим в широком интервале температур экспериментально изучены электромеханические свойства монокристалла $\text{Rb}_{0.2}(\text{NH}_4)_{0.8}\text{H}_2\text{PO}_4$, испытывающего антисегнетоэлектрический фазовый переход. Обнаружено качественное согласие предсказаний модели и результатов эксперимента.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43954.96

1. Введение

Монокристаллы дигидрофосфата рубидия RbH_2PO_4 (RDP) и дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), а также их твердые растворы принадлежат к семейству дигидрофосфата калия (KH_2PO_4). В параэлектрической фазе они изоморфны и относятся к классу $\bar{4}m$ тетрагональной сингонии (пространственная группа $\bar{1}42d$ с нецентросимметричной точечной группой D_{2d}). С понижением температуры кристалл RbH_2PO_4 претерпевает переход в сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу ($mm2$, $Fdd2$), а $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — в антисегнетоэлектрическую (АСЭ) фазу (222 , $P2_12_12_1$). Как в высокотемпературной, так и в низкотемпературных фазах данные кристаллы обладают пьезоэлектрическим эффектом, который существенно влияет на их физические свойства.

Ранее в работах [1–4] в рамках модифицированной модели протонного упорядочения с учетом электромеханической связи в приближении четырехчастичного кластера рассчитаны статические и динамические диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики для ряда кристаллов группы KH_2PO_4 . Позже была разработана кластерная теория для описания термодинамических и динамических свойств систем типа $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [5–9], которая при надлежащем выборе параметров позволила удовлетворительно описать диэлектрические и поляризационные свойства этих материалов без учета пьезоэлектрической связи. Вместе с тем необходимость такого учета следует из анализа ряда работ. Так, например, в [10,11] экспериментально обнаружен значительный вклад электромеханической связи в диэлектрический отклик твердых растворов дигидрофосфата калия–аммония.

Отметим, что электромеханические свойства дигидрофосфата рубидия хорошо изучены экспериментально в широком диапазоне температур, включающем как параэлектрическую, так и СЭ-фазу. Свойства дигидрофосфата аммония хорошо исследованы только в параэлектрической фазе. Это связано с тем, что при переходе в АСЭ-фазу кристаллы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ растрескиваются из-за сильных механических напряжений, обусловленных спонтанной деформацией, возникающей при фазовом переходе. Вместе с тем в случае твердых растворов $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с концентрацией $x \leq 0.9$ разрушение образцов при фазовом переходе не наблюдается, что позволяет исследовать электромеханические свойства этих материалов в антисегнетоэлектрической фазе.

Цель настоящей работы заключается в теоретическом и экспериментальном исследовании диэлектрических, электромеханических и упругих свойств монокристаллов системы $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ для $x = 0, 0.8$ и 1.0 .

2. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики

В рамках модифицированной модели протонного упорядочения сегнетоактивных соединений семейства KH_2PO_4 в приближении четырехчастичного кластера были рассчитаны термодинамические потенциалы для кристаллов RbH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [1–4]. Модельный гамильтониан содержит „затравочную“ энергию элементарной ячейки, которая отвечает подрешетке тяжелых ионов и в явном виде не зависит от конфигурации

протонной подсистемы, а также энергию эффективного дальнедействующего и короткодействующего взаимодействия между протонами. Наряду с этим дополнительно учтен вклад внутреннего поля, индуцированного пьезоэлектрической связью с компонентой деформации ε_6 .

Из уравнений состояния найдены формулы для деформации ε_6 и поляризации P_3 . А из них для RbH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$ получены следующие аналитические выражения.

1. Для изотермических статических диэлектрических восприимчивостей зажато кристалла

$$\chi_{33s,a}^\varepsilon = \chi_{33s,a}^0 + \frac{\mu^2}{\nu^2} \beta \frac{2\kappa_{s,a}}{D_{s,a} - 2\kappa_{s,a}\varphi_{s,a}^\eta}, \quad (1)$$

где

$$\kappa_s = \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + b \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) - (\eta_s^{(1)})^2 D_s,$$

$$\kappa_a = a + b \text{ch} x,$$

$$\varphi_s^\eta = \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1)})^2} + \beta\nu_c(0), \quad \varphi_a^\eta = \frac{1}{1 - (\eta_a^{(1)})^2} + \beta\nu_c(0).$$

2. Для изотермических коэффициентов пьезоэлектрического напряжения

$$e_{36s} = e_{36s}^0 + 2 \frac{\mu_3}{\nu} \frac{\beta\theta_s}{D_s - 2\kappa_s\varphi_s^\eta}, \quad (2)$$

$$e_{36a} = e_{36a}^0 + 2 \frac{\mu_3}{\nu} \beta \frac{-2\kappa_a + f_a}{D_a - 2\kappa_a\varphi_a^\eta}, \quad (3)$$

где

$$\theta_s = -2\kappa_s\psi_6 + f_s,$$

$$f_s = \delta_{s6} \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - 2b\delta_{16} \text{ch}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)$$

$$+ \eta_s^{(1)}(-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16}),$$

$$M_{a6} = 2a \text{sh} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6, \quad M_{s6} = \text{sh}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6),$$

$$M_{16} = 4b \text{sh}(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6),$$

$$f_a = \delta_{s6}a - \delta_{16}2b \text{ch} x.$$

3. Для изотермических упругих постоянных при постоянном поле

$$\begin{aligned} c_{66s}^E &= c_{66s}^{E0} + \frac{8\psi_6}{\nu} \frac{\beta(-\psi_s\kappa_s + f_s)}{D_s - 2\kappa_s\varphi_s^\eta} \\ &- \frac{4\beta\varphi_s^\eta f_s^2}{\nu D_s (D_s - 2\kappa_s\varphi_s^\eta)} - \frac{2\beta}{\nu D_s} [\delta_{s6}^2 \text{ch}(2z_6 + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) \\ &+ \delta_{a6}^2 2a \text{ch} \beta\delta_{a6}\varepsilon_6 + \delta_{16}^2 4b \text{ch} c(z_6 - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)] \\ &+ \frac{2\beta}{\nu D_s^2} (-\delta_{s6}M_{s6} + \delta_{a6}M_{a6} + \delta_{16}M_{16})^2, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} c_{66a}^E &= c_{66a}^{E0} + \frac{8\psi_6}{\nu} \frac{\beta(-\psi_6\kappa_a + f_a)}{D_a - 2\kappa_a\varphi_a^\eta} - \frac{4\beta\varphi_a^\eta f_a^2}{\nu D_a (D_a - 2\kappa_a\varphi_a^\eta)} \\ &- \frac{2\beta}{\nu D_a} (\delta_{16}^2 4b' \text{ch} x + \delta_{s6}^2 a' + \delta_{a6}^2 2c h^2 x). \end{aligned} \quad (5)$$

Используя известные соотношения между упругими, диэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками, можно найти изотермическую упругую постоянную при постоянной поляризации $c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36}^2/\chi_{33}^\varepsilon$, изотермический коэффициент пьезоэлектрической деформации $d_{36} = e_{36}/c_{66}^E$ и изотермическую диэлектрическую восприимчивость при $\chi_{33}^\sigma = \chi_{33}^\varepsilon + e_{36}d_{36}$ ($\sigma = \text{const}$).

3. Методика эксперимента

Эксперименты были проведены с использованием образца монокристалла $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$, вырезанного под углом 45° к осям a , b и перпендикулярно оси c , в виде тонкой пластинки. Серебряные электроды напылялись на главные поверхности, перпендикулярные оси c . Образец был помещен в криостат, где температура менялась от 50 до 300 К. Измерения диэлектрической проницаемости ε_{33}^σ были проведены при помощи емкостного моста на частоте 10 кГц. Диэлектрическая проницаемость механически свободного кристалла находилась по формуле

$$\varepsilon_{33}^\sigma = \frac{h}{S_e} C_1, \quad (6)$$

где h — расстояние между электродами, S_e — площадь электродов, C_1 — емкость образца.

В соответствии с методикой, описанной в [12], для определения модуля упругости и пьезоэлектрических модулей в образце возбуждались колебания и измерялись частота резонанса f_r и частота антирезонанса f_a . Коэффициент электромеханической связи определяем по формуле

$$k^2 = \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_r^2}. \quad (7)$$

Поскольку наличие емкости оснастки C_2 влияет на частоту антирезонанса, вводится поправка, с учетом которой f_a вычисляется по формуле [13]

$$f_a = f_a' + (C_2/C_1)(f_a' - f_r), \quad (8)$$

где f_a' — измеренная частота антирезонанса.

Диэлектрическая проницаемость механически зажато кристалла $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ определяется в соответствии с формулой

$$\varepsilon_{33}^\varepsilon = \varepsilon_{33}^\sigma (1 - k^2). \quad (9)$$

Резонансная частота f_r описывается выражением [12]

$$f_r = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{22}^E}}, \quad (10)$$

где

$$s_{22}^{\prime E} = \frac{s_{66}^T + s_{11} + s_{22} + 2s_{12}}{4}. \quad (11)$$

В результате упругая податливость электрически свободного кристалла

$$s_{66}^E = \frac{1}{\rho l^2 f_r^2} - (s_{11} + s_{22} + 2s_{12}). \quad (12)$$

Упругие податливости и плотности, которые входят в (12), для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ рассчитываются в приближении среднего кристалла

$$\rho(x) = \rho_{\text{RDP}}(1-x) + \rho_{\text{ADP}}x,$$

$$s_{ij}(x) = s_{ij\text{RDP}}(1-x) + s_{ij\text{ADP}}x,$$

где ρ — плотность кристалла, l — длина образца, а s_{11} , s_{22} и $2s_{12}$ — упругие податливости, значения которых можно найти в работе [12]. Экспериментальные значения ρ_{RDP} , ρ_{ADP} , $s_{ij\text{RDP}}$, $s_{ij\text{ADP}}$ были взяты из работ [12,14].

Податливость при постоянной поляризации определяется выражением

$$s_{66}^P = s_{66}^E(1-k^2). \quad (13)$$

Пьезоэлектрический коэффициент d_{36} может быть найден по формуле [12,14]

$$d_{36} = 2k_{36} \left(\frac{\varepsilon_{33}^\sigma}{4\pi} s_{22}^{\prime E} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{k_{36}}{l f_r} \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^\sigma}{4\pi\rho}}. \quad (14)$$

Используя найденное значение пьезомодуля d_{36} , значения диэлектрических проницаемостей ε_{33}^σ и $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ и упругий модуль $c_{66}^E = (s_{66}^E)^{-1}$, можно найти пьезокоэффициенты e_{36} , g_{36} и h_{36} , воспользовавшись для этого известными соотношениями [12]

$$e_{36} = d_{36}c_{66}^E, \quad g_{36} = d_{36}/\varepsilon_{33}^\sigma, \quad h_{36} = d_{36}c_{66}^E/\varepsilon_{33}^\varepsilon. \quad (15)$$

4. Сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными

Проанализируем результаты численных расчетов диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических характеристик кристаллов RDP и ADP и сравним их с соответствующими экспериментальными данными. Предварительно отметим, что представленные в предыдущих разделах теоретические результаты, строго говоря, справедливы для дейтерированных кристаллов RbD_2PO_4 и $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$, где эффект протонного туннелирования не существен. Однако, принимая во внимание „подавление“ туннелирования короткодействующими корреляциями [15], будем считать, что приведенные в этих разделах результаты справедливы и для кристаллов RDP и ADP.

Для расчета температурных зависимостей физических характеристик кристаллов RDP и ADP, полученных в рамках развитой теории, необходимо задать значения параметров, для определения которых [2,3] были использованы экспериментальные данные для температурных

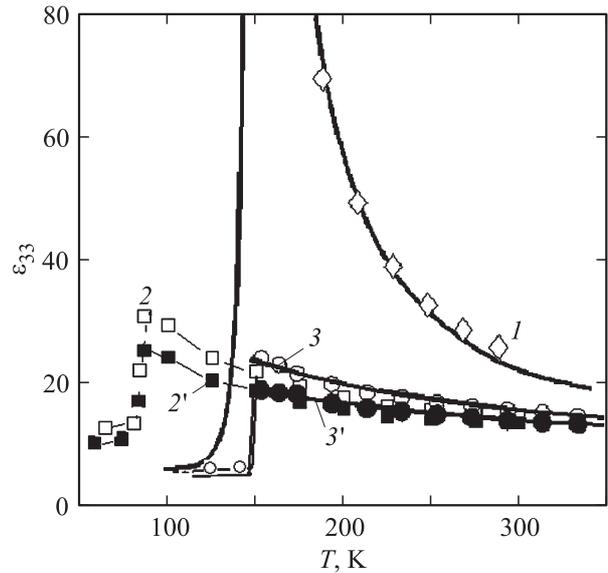


Рис. 1. Температурные зависимости ε_{33}^σ (1–3) и $\varepsilon_{33}^\varepsilon$ (2', 3') для кристаллов RbH_2PO_4 (1), $\text{Rb}_{0.2}(\text{NH}_4)_{0.8}\text{H}_2\text{PO}_4$ (2, 2') и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (3, 3'). Символы — экспериментальные результаты, сплошные линии — результаты расчета. Экспериментальные результаты для RDP и ADP заимствованы из работ [16] и [12] соответственно.

зависимостей рассчитанных физических характеристик кристаллов RDP и ADP. Оптимальные наборы параметров, которые использованы для расчета физических характеристик исследуемых кристаллов, приведены в [2,3].

На рис. 1 вместе с экспериментальными данными представлены рассчитанные температурные зависимости диэлектрических проницаемостей свободного (ε_{33}^σ) и механически зажато ($\varepsilon_{33}^\varepsilon$) кристаллов RbH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Видно, что эти кривые практически совпадают при температурах, соответствующих параэлектрической фазе. Вместе с тем для кристалла RbH_2PO_4 ниже T_C зависимость $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$, полученная расчетным путем, проходит существенно ниже экспериментальной кривой (экспериментальная зависимость $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$ для этой области температур не показана на рис. 1, поскольку выходит за его пределы). Расхождение экспериментальных и расчетных данных ниже T_C связано с существенным вкладом доменного механизма в диэлектрический отклик [17], который не учитывается в предложенной модели.

В случае кристалла $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ можно констатировать хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных зависимостей $\varepsilon_{33}^\sigma(T)$ при температурах, как выше, так и ниже температуры АСЭ-фазового перехода T_N .

Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости механически зажато кристалла дигидрофосфата аммония неизвестны, что связано с трудностями проведения измерений из-за растрескивания образцов при АСЭ-фазовом переходе. В отличие от номинально чистого $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ образцы твердого раствора $\text{Rb}_{0.2}(\text{NH}_4)_{0.8}\text{H}_2\text{PO}_4$ не разрушаются при фазовом пере-

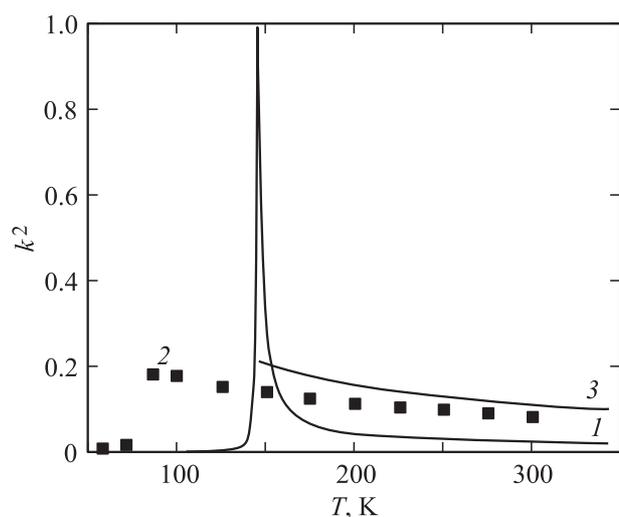


Рис. 2. Зависимости $k^2(T)$ для кристаллов RbH_2PO_4 (1), $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$ (2) и $NH_4H_2PO_4$ (3). Сплошными линиями показаны рассчитанные зависимости, символы — экспериментальные результаты.

ходе, что позволяет измерить их электромеханические свойства в широком интервале температур.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости как для свободных, так и для механически зажатых образцов кристаллов $NH_4H_2PO_4$ и $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$ имеют практически одинаковый вид. Следует отметить, что в параэлектрической фазе разность ($\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon$) для обоих кристаллов приблизительно одинакова, при этом происходит ее увеличение по мере приближения к T_N . В АСЭ-фазе в случае кристалла $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$ разность ($\epsilon_{33}^\sigma - \epsilon_{33}^\epsilon$) существенно уменьшается, что соответствует предсказаниям модели, сделанным для дигидрофосфата аммония [11].

На рис. 2 приведены температурные зависимости квадрата коэффициента электромеханической связи. Видно, что для всех кристаллов k^2 достигает максимума в окрестностях температуры фазового перехода. Для кристалла RDP расчетная величина k^2 практически достигает единицы при $T = T_C$ и резко уменьшается при отдалении от температуры фазового перехода, особенно в сегнетоэлектрической фазе.

Для образцов $NH_4H_2PO_4$ и $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$ коэффициент k^2 при $T = T_N$ принимает максимальное значение ~ 0.2 . В АСЭ-фазе кристалла $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$ наблюдается сильное уменьшение коэффициента электромеханической связи. Выше T_N зависимость $k^2(T)$ медленно убывает с ростом температуры. При этом при температурах, близких к комнатной, величина k^2 для этих кристаллов заметно больше, чем для СЭ-кристалла RDP.

Рассчитанные температурные зависимости пьезоэлектрических коэффициентов d_{36} , e_{36} , g_{36} и h_{36} находятся в хорошем согласии с соответствующими экспериментальными зависимостями (рис. 3 и 4). Можно заметить,

что кривые $d_{36}(T)$, $e_{36}(T)$, а также $k^2(T)$ имеют приблизительно такой же вид, как и зависимость $\epsilon_{33}^\sigma(T)$. Это показывает, что диэлектрическая проницаемость в наибольшей степени ответственна за особенности температурного поведения этих пьезоэлектрических коэффициентов.

Значения коэффициентов пьезоэлектрической деформации g_{36} и пьезоэлектрического напряжения h_{36} для всех исследованных материалов слабо изменяются с температурой в пределах параэлектрической фазы (рис. 4). Вместе с тем можно заметить, что по мере повышения концентрации аммония в кристаллах коэффициенты g_{36} и h_{36} возрастают. Согласно уравнениям (1)–(3), это преимущественно обусловлено тем,

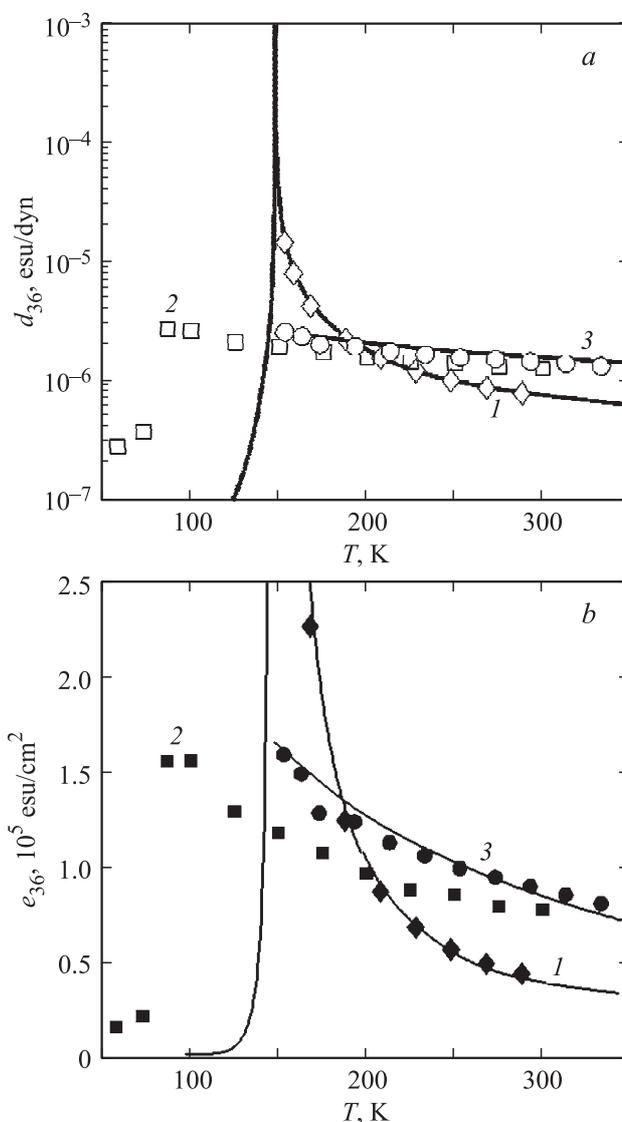


Рис. 3. Температурные зависимости d_{36} (a) и e_{36} (b) для кристаллов $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0$ (1), 0.8 (2), 1.0 (3). Сплошными линиями показаны рассчитанные зависимости, символы — экспериментальные результаты. Экспериментальные результаты для RDP и ADP заимствованы из работ [16] и [12] соответственно.

что дигидрофосфат аммония обладает более высоким значением компоненты дипольного момента μ_3 , чем дигидрофосфат рубидия.

При переходе в АСЭ-фазу модель предсказывает существенное снижение всех пьезоэлектрических коэффициентов, что действительно наблюдается в эксперименте в случае образца $\text{Rb}_{0.2}(\text{NH}_4)_{0.8}\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис. 3, 4).

Температурные зависимости упругого модуля для электрически свободных (c_{66}^E) и зажатых (c_{66}^P) кристаллов системы $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ приведены наряду с экспериментальными данными на рис. 5. Видно, что в случае „родительских“ составов системы рассчитанные в рамках предложенной модели кривые хорошо согласуются с результатами экспериментов, по крайней мере

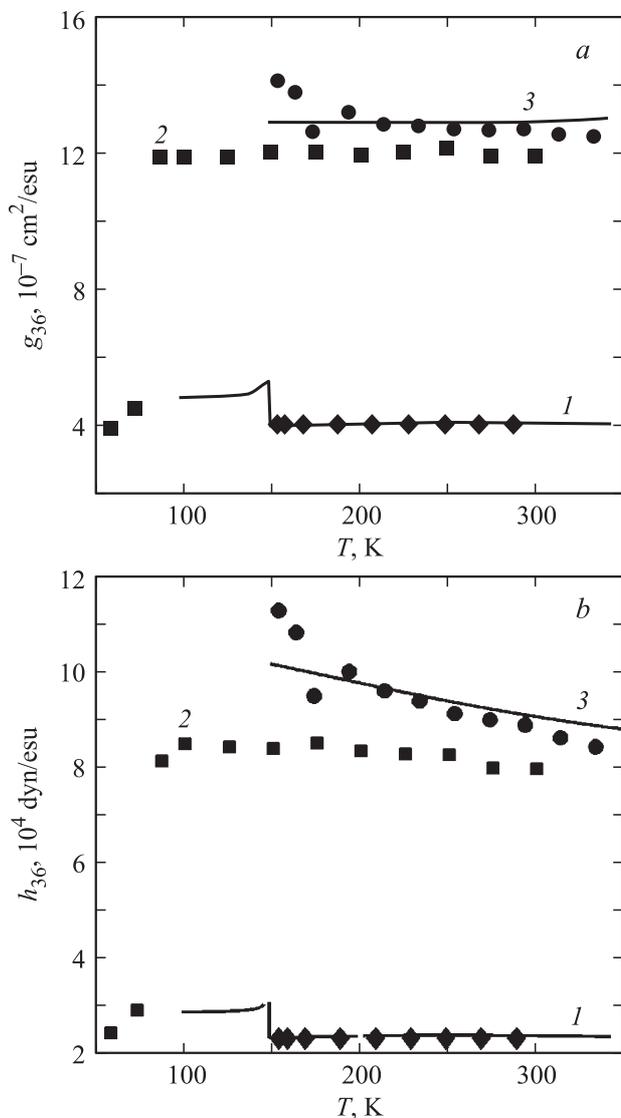


Рис. 4. Температурные зависимости g_{36} (a) и h_{36} (b) для кристаллов $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при значениях $x = 0$ (1), 0.8 (2), 1.0 (3). Сплошные линии — рассчитанные зависимости, символы — экспериментальные результаты. Экспериментальные результаты для RDP и ADP заимствованы из работ [16] и [12] соответственно.

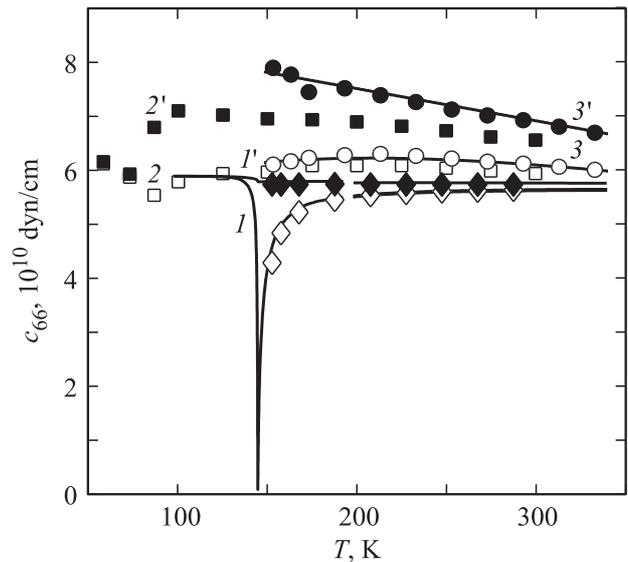


Рис. 5. Температурные зависимости упругих модулей c_{66}^E (1–3) и c_{66}^P (1'–3') для кристаллов $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при значениях $x = 0$ (1, 1'), 0.8 (2, 2'), 1.0 (3, 3'). Сплошные линии — рассчитанные зависимости. Светлые символы — экспериментальные данные, соответствующие электрически свободному кристаллу, темные — зажатому. Экспериментальные результаты для RDP и ADP заимствованы из работ [16] и [12] соответственно.

в интервале температур, соответствующих параэлектрической фазе.

При температуре фазового перехода рассчитанная упругая постоянная c_{66}^E сегнетоэлектрика RDP стремится к нулю. Температурная зависимость c_{66}^P не имеет аномалии при прохождении температуры фазового перехода.

Упругая постоянная c_{66}^E АСЭ-кристаллов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Rb}_{0.2}(\text{NH}_4)_{0.8}\text{H}_2\text{PO}_4$ в отличие от кристалла RbH_2PO_4 в точке фазового перехода принимает конечные значения и слабо зависит от температуры. Вместе с тем наблюдается некоторое смягчение модулей c_{66}^E и c_{66}^P в АСЭ-фазе кристалла $\text{Rb}_{0.2}(\text{NH}_4)_{0.8}\text{H}_2\text{PO}_4$, вероятно связанное с вкладом структуры упругих доменов, образующихся ниже T_N [18,19].

5. Заключение

На основе предложенной модифицированной модели протонного упорядочения с учетом линейных деформационных ε_6 вкладов в энергию протонной системы, но без учета туннелирования в приближении четырехчастичного кластера рассчитаны диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие и динамические характеристики кристаллов RDP и ADP. Сравнение предсказаний модели с известными экспериментальными данными для статических диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик кристаллов типа RDP и ADP показало их удовлетворительное согласие.

Впервые приведены результаты экспериментальных исследований электромеханических свойств монокристалла $Rb_{0.2}(NH_4)_{0.8}H_2PO_4$. Установлено значительное уменьшение его пьезоактивности в АСЭ-фазе.

Показано, что для всех исследованных кристаллов „истинный“ пьезоэлектрический модуль g_{36} слабо изменяется с температурой в пределах параэлектрической фазы.

Список литературы

- [1] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina. Phys. Rev. B **62**, 10, 6198 (2000).
- [2] R.R. Levitsky, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, A.P. Moina. J. Phys. Study **14**, 1, 1701 (2010).
- [3] Р.Р. Левицкий, И.Р. Зачек, А.С. Вдович. Физика и химия твердого тела **13**, 2, 635 (2009).
- [4] И.В. Стасюк, Р.Р. Левицкий, А.П. Моина, О.Г. Сливка, О.В. Величко. Полевые и деформационные эффекты в сложных сегнетоактивных соединениях. Гражда, Ужгород (2009). 392 с.
- [5] R.R. Levitskii, S.I. Sorokov, J. Stankowski, Z. Trybula, A.S. Vdovych. Condens. Matter Phys. **11**, 3, 523 (2008).
- [6] S.I. Sorokov, R.R. Levitsky, A.S. Vdovych. Condens. Matter Phys. **13**, 1, 13706 (2010).
- [7] S.I. Sorokov, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Ferroelectrics **379**, 101 (2009).
- [8] S.I. Sorokov, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych. Ferroelectrics **397**, 43 (2010).
- [9] С.И. Сороков. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 9, 1268 (2010).
- [10] C.S. Tu, V.H. Schmidt, A.A. Saleh. Phys. Rev. B **48**, 17, 12483 (1993).
- [11] R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.S. Vdovych, L.N. Korotkov, D. Likhovaja. Ferroelectrics **474**, 8 (2015).
- [12] В. Мэзон. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. ИЛ, М. (1952). 447 с.
- [13] В.Л. Земляков. Измерительные технологии в пьезоэлектрическом приборостроении. ЮФУ, Ростов н/Д (2010). 114 с.
- [14] А.В. Мнацакян, Л.А. Шувалов, И.С. Желудев, И.В. Гаврилова. Кристаллография **11**, 464 (1966).
- [15] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, N.A. Korinevskii. Phys. Status Solidi B **91**, 2, 541 (1979).
- [16] Л.А. Шувалов, И.С. Желудев, А.В. Мнацакян, Ц.Ж. Лупудов, И. Фиала. Изв. АН СССР. Сер. физ. **31**, 11, 1919 (1967).
- [17] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1980). 736 с.
- [18] В.В. Гладкий, В.А. Кириков. ФТТ **20**, 571 (1978).
- [19] A. Sawada, Y. Mase, Y. Takagi, M. Midorikawa. J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 969 (1970).