### 06,11

# Диэлектрические и оптические свойства прозрачной керамики $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - 0.02 Ba_2NaNb_5O_{15}$

© Л.С. Камзина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 28 февраля 2024 г. В окончательной редакции 28 февраля 2024 г. Принята к публикации 27 марта 2024 г.

Изучена связь между температурами деполяризации  $T_d$  и полиморфного фазового перехода  $T_{F-R}$  в малоизученной релаксорной горячепрессованной керамике  $(K_{0.5}Na_{0.5}) \cdot NbO_3 - 0.02Ba_2NaNb_5O_{15}$ . С этой целью проводились диэлектрические и оптические измерения поляризованных образцов. Обнаружено, что температуры  $T_d$  и  $T_{F-R}$  не совпадают. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения степени размытия фазового перехода и размеров полярных областей. Высказано предположение, что взаиморасположение температуры деполяризации и температуры перехода поляризованного образца в релаксорную фазу  $T_{F-R}$  не зависит от типа фазовой границы (полиморфная или морфотропная), а связано только с размерами полярных областей.

Ключевые слова: бессвинцовая прозрачная керамика, полиморфный фазовый переход, релаксоры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57794.39

### 1. Введение

Сегнетоэлектрические свинцово-содержащие материалы со структурой перовскита, такие как цирконаттитанат свинца  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT) [1], магнониобат свинца Pb(Mg,Nb)O3 (PMN) [2] и твердые растворы на их основе, обладают прекрасными пьезоэлектрическими свойствами, но из-за токсичности использование их в приборах вызывает серьезные проблемы для окружающей среды и здоровья. Бессвинцовая керамика на основе (KNa)NbO<sub>3</sub>, представляющая собой смесь твердых растворов KNbO3 и NaNbO3, является одной из наиболее изучаемых сегнетоэлектрических систем со структурой типа перовскита [3]. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства (KNa)NbO3 являются наилучшими в районе состава ( $K_{0.5}$ Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN). С повышением температуры в KNN наблюдаются следующие переходы: переход из ромбоэдрической (R) в орторомбическую фазу (O) при  $T_{\rm R-O} \approx 153$  K, переход из орторомбической в тетрагональную фазу (T) при  $T_{\rm O-T} \approx 473 \, {\rm K}$  и из тетрагональной в кубическую фазу (C)  $T_{\rm C} \approx 673 \, {\rm K}$ (температура Кюри  $T_{\rm C}$ ) [4,5].

Во многих ранних работах авторы связывают лучшие пьезоэлектрические свойства состава KNN, по сравнению с другими составами (KNa)NbO<sub>3</sub>, с наличием морфотропной фазовой границы (MPB) между орторомбической и тетрагональной фазами [6]. Хотя наличие этой MPB до сих пор вызывает споры в литературе [7,8], неоспоримым фактом является возможность улучшения пьезоэлектрических свойств KNN введением примесей [9,10]. Недостатками этого состава являются относительно небольшое значение пьезомодуля (чистая керамика  $d_{33} \approx 80 \text{ pC/N}$ ), а также слишком низкая для ряда промышленных применений механическая добротность  $Q_m$  (ниже 300). Эти недостатки могут быть легко устранены за счет легирования или малых добавок другой компоненты ( $d_{33}$  может быть существенно увеличено до  $d_{33} \approx 416 \text{ pC/N}$  и выше [11,12]). С введением добавок температуры  $T_{\text{O}-\text{T}}$  и  $T_{\text{C}}$  понижаются, а  $T_{\text{R}-\text{O}}$  повышается и сдвигается к комнатной температуре с увеличением содержания добавки.

Авторы работ [13-15] связывают существенное увеличение пьезомодуля при введении добавок с возникновением многофазной структуры (сосуществование многих фаз (О-Т, R-О-Т или R-Т) вместо чистой О-фазы в KNN. В многофазной системе наблюдается сложная доменная структура, включающая микронные домены  $(200 \text{ nm} - 5 \mu \text{m})$ , нанодомены (1 - 200 nm) и полярные нанообласти (PNR) (1-10 nm), которая играет решающую роль в улучшении пьезосвойств составов на МРВ. Кроме того, сосуществование многих фаз приводит к разрушению дальнего порядка сегнетоэлектрической фазы, предотвращает образование доменов с дальним порядком и индуцирует образование нанодоменов и даже PNR [15]. Такое многообразие доменной структуры с областями разных размеров является одной из причин релаксорных свойств твердых растворов на основе KNN.

В работе [14] авторы, исследуя с помощью электронного микроскопа керамические твердые растворы KNN с SrZrO<sub>3</sub> и  $Bi_{0.5}Ag_{0.5}ZrO_3$ , обнаружили в них присутствие PNR, встроенных в матрицу упорядоченных сегнетоэлектрических доменов с дальним порядком. Основными причинами фазового сосуществования являются композиционные неоднородности и дефекты [16].

Следует заметить, что причины возникновения релаксорных свойств твердых растворов на основе KNN отличаются от классических релаксоров.

Обычно наблюдаются два типа PNR.

При типе I PNR встроены в неполярную матрицу, и релаксорное поведение происходит при фазовом переходе параэлектрик-сегнетоэлектрик. Тип I широко наблюдается в PMN и PZT.

В типе II PNR встроены в полярную матрицу, которая, кроме них, демонстрирует обилие упорядоченных сегнетоэлектрических доменов с дальним порядком. Релаксорное поведение типа II проявляется как при фазовых переходах сегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик, который происходит при достаточно высоких температурах, так и параэлектрик–сегнетоэлектрик. Тип II обычно наблюдается в релаксорно-сегнетоэлектрических твердых растворах, таких как PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> (PMN–PT) и PbZn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> (PZN–PT).

В твердых растворах на основе керамики KNN наблюдается многообразие фаз уже при комнатной температуре и сосуществование доменов с дальним порядком с нанообластями и PNR. Таким образом, релаксорное поведение керамики происходит уже при переходе между сегнетоэлектрической-сегнетоэлектрической фазой ( $T_{\rm R-O}$ ) при комнатной температуре, которое отличается от релаксорного поведения вышеупомянутых двух типов. Нанодомены в керамических твердых растворах на основе KNN индуцируются как вследствие сосуществования многих фаз, так и из-за разрушения дальнего порядка. Это отличается от керамики PZT, в которой нанодомены возникают только вследствие сосуществования R-T-фаз.

В неполяризованной керамике на основе KNN нанодомены имеют размер 20–200 nm и сложную конфигурацию в виде полос, узоров "елочкой", водяных знаков и т.д. [14,15,17]. После поляризации конфигурация нанодоменов существенно упрощается. Основная часть нанодоменов имеет форму полос размером 20–100 nm. Упрощение конфигурации нанодоменов вызвано исчезновением доменной стенки  $180^{\circ}$  и переключением доменов, отличных от  $180^{\circ}$  [17,18]. С повышением температуры нанодомены постепенно сжимались, происходила постепенная деполяризация образца и переход в релаксорную фазу.

Однако к выбору добавок следует подходить с осторожностью. Так, некоторые добавки вследствие несоответствия валентностей могут вызвать быстрое снижение температуры Кюри и нелинейную зависимость температуры Кюри по компонентному составу [19].

Одними из лучших компонентов являются сегнетоэлектрические соединения со структурой вольфрамовой бронзы, например, Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BNN). Они обладают отличными электрооптическими и нелинейными оптическими свойствами. Небольшая добавка этого соединения может существенно улучшить пьезоэлектрические свойства KNN. Смещение температуры перехода из орторомбической в тетрагональную фазу в сторону комнатной температуры авторы [20,21] связывают с полиморфным фазовым переходом (PPT). Этот переход, как и МРТ, предполагает сосуществование фаз. При PPT фазовая граница между тетрагональной и орторомбической фазами (PPB) не является вертикальной (как, например, MPB), а обнаруживает сильную температурную зависимость. При нагревании поляризованный образец выше температуры  $T_{F-R}$  (температура  $T_{O-T}$  для неполяризованного образца) переходит из сегнетоэлектрической орторомбической фазы в релаксорную фазу ( $T_{F-R}$ ).

Сведения о структуре фазы при комнатной температуре в керамике KNN-*x*BNN в литературе крайне противоречивы. В работе [22] было показано, что при комнатной температуре керамика KNN-xBNN с содержанием  $x \le 0.025$  является чистым перовскитом с орторомбической симметрией, а сосуществование орторомбической и ромбоэдрический фаз наблюдается только в составах  $0.05 \le x \le 0.075$ . В то же время авторы работы [23], исследуя рентгеновские свойства керамик KNN-xBNN с меньшим составом, чем x = 0.025 (x = 0.013 и 0.015), пришли к выводу, что даже в этих составах при комнатной температуре наблюдается смесь орторомбической и ромбоэдрический фаз, а температура перехода T<sub>R-O</sub> для состава  $KNN-0.015BNN \approx 243 K$ . В более поздних работах [13-15] авторы, используя разнообразные более чувствительные методики исследования, пришли к выводу, что при комнатной температуре структура керамических соединений KNN-xBNN с PPT более сложная и представляет собой смесь фаз R-O-T.

К сожалению, работ, посвященных твердым растворам KNN-*x*BNN, в литературе очень мало [22,23]. В этих работах обсуждались, в основном, только упругие и пьезоэлектрические свойства. Совсем нет сведений о взаимосвязи между температурой деполяризации предварительно поляризованных образцов  $T_d$  и температурой перехода из сегнетоэлектрической в релаксорную фазу  $T_{\rm F-R}$  в образцах с полиморфным фазовым переходом. Как известно из литературы и наших работ, эти температуры могут совпадать друг с другом в ряде релаксоров, таких, как, например, РZT, PMN [24], а могут различаться, например, в таких релаксорах, как PZN, твердые растворы NBT с BaTiO<sub>3</sub> (NBT–BT) [25–30].

Единой точки зрения на наблюдаемое различие температур  $T_d$  и  $T_{F-R}$  в ряде релаксоров нет. Так, авторы работы [26] разницу в температурах в твердых растворах NBT-6BT связывают с тем, что деполяризация в них проходит в два этапа. На первом этапе нагрев поляризованного образца выше  $T_d$  разрушает только макроскопическую поляризацию, но взаимосвязь локальных диполей внутри доменов не теряется. На втором этапе, когда материал нагревается до температуры  $T_{F-R}$ и выше, домены распадаются на полярные нанообласти (PNR). Авторы работы [29], исследуя керамические образцы Pb<sub>0.99</sub>[Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.47</sub>(Ni<sub>0.33</sub>Sb<sub>0.67</sub>)<sub>0.08</sub>]O<sub>3</sub>, объясняют потерю поляризации при более низких температурах T<sub>d</sub>, чем распад дальнего порядка при температуре  $T_{\rm F-R}$ , существованием деполяризующих полей и напряжений, вызванным несоответствием деформации на границах зерен из-за различных кристаллографических ориентаций зерен и искажением структур. Мы в работе [28], исследуя монокристаллические твердые растворы PMN-*x* PT, PZN-*x*PT, NBT-*x*BT предположили, что совпадение или различие температур связано со степенью размытия фазового перехода и размерами PNR. В релаксорах с наибольшей степенью размытия фазового перехода и малыми размерами PNR эти температуры совпадают. В таких составах при нагревании поляризованного образца при температуре T<sub>d</sub> не только разрушается макроскопическая поляризация, но и, вследствие образующихся PNR маленького размера, теряется взаимосвязь локальных диполей внутри доменов. В релаксорах с меньшей степенью размытия фазового перехода и большими размерами PNR эти температуры не совпадают. Имеющиеся в литературе сведения относительно взаиморасположения температур  $T_d$  и  $T_{F-R}$  в различных релаксорах были приведены только для соединений с морфотропным фазовым переходом (МРТ).

Совсем нет сведений о поведении этих температур в соединениях с полиморфным фазовым переходом, к которым относится керамика KNN–xBNN. В связи с этим представляется интересным изучить связь между температурами  $T_d$  и  $T_{F-R}$  в малоизученной релаксорной керамике KNN–xBNN. Для этой цели будет исследована прозрачная керамика KNN–0.02BNN, изучены диэлектрические и оптические свойства поляризованных образцов. Оптические методы исследования служат хорошим дополнением к диэлектрическим методам, т. к. являются более чувствительными, особенно для изучения изменения размеров неоднородностей при фазовых переходах.

# 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Прозрачная керамика KNN-0.02BNN приготавливалась из обычных материалов. Использовался метод горячего прессования. Исходные материалы прессовались в таблетки, которые затем спекались в атмосфере кислорода. Спеченные таблетки подвергались горячему прессованию под давлением. Для проведения оптических измерений таблетки полировались до толщины 0.5 mm. Для измерений использовался He-Ne-лазер. Диэлектрические измерения в отсутствие и при приложении электрического поля проводились на частоте 1 kHz в температурном интервале 298-650 К. Чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля, образец сначала нагревался без поля до температур, превышающих температуру  $T_{\text{max } e}$  на ~ 50 K, и выдерживался при этой температуре



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  для керамики KNN-0.02BNN, снятые при нагревании: кривая l — в неполяризованном образце, кривая 2 — в отсутствие поля после приложения поля 10 kV/cm при температуре 383 K в течение 1 h.

10-15 min. После отжига образцы охлаждались без поля до комнатной температуры.

# Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кривые 1 и 2) представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ для прозрачной керамики KNN-0.02BNN, снятые при нагревании в отсутствие электрического поля (кривая 1) и после приложения электрического поля 10 kV/cm при температуре 383 K в течение 1 h (кривая 2).

На обеих кривых четко видны два фазовых перехода: один при температуре ~ 493 К из орторомбической в тетрагональную фазу (полиморфный переход  $T_{\rm O-T}$ ), другой при температуре Кюри ~ 623 К. Кроме того, на кривой 2, снятой в частично поляризованном образце, заметна третья аномалия в виде еле заметного перегиба в области температур 433–443 К, которая может соответствовать температуре деполяризации  $T_d$ .

Для более полной поляризации образца мы приложили электрическое поле  $10 \, kV/cm$  при температуре 493 К с выдержкой 1 h. После этого образец охлаждался в том же поле до комнатной температуры, затем поле выключалось и проводились температурные измерения  $\varepsilon$  в отсутствие поля. К сожалению, большие поля, необходимые для полной поляризации образца, к прозрачной керамике приложить не удалось. Температура поляризации 493 К выбрана не случайно, т. к. условия поляризации (особенно температура поляризации) явля-

Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость є керамики KNN-0.02BNN как функция температуры в области 418-458 K, снятая при нагревании в отсутствие поля и после поляризации в разных электрических полях: кривая 1 - 0 kV/cm, кривая 2 - после приложения поля 10 kV/cm при температуре 383 K, кривая 3 - после приложения поля 10 kV/cm при температуре 493 K.

ются важным фактором для керамики KNN и твердых растворах на ее основе. Это связано с тем, что фазовый переход при температуре  $T_{O-T}$  является полиморфным фазовым переходом (PPT). Это означает, что на фазовой диаграмме температура—состав полиморфная фазовая граница (PPB) не является вертикальной и обнаруживает сильную температурную зависимость. Поэтому для поляризации KNN обычно выбирают температуру вблизи температуры фазового перехода [30–32]. Заметим, что при вертикальной MPB температура поляризации не влияет на MPB.

На рис. 2 (кривые 1-3) представлены изменения  $\varepsilon$  в области аномалии 433-443 К в отсутствие электрического поля (кривая 1) и в поле 10 kV/cm, приложенном при разных температурах (кривые 2 и 3).

Из рис. 2 четко видно, что в отсутствие электрического поля (кривая I) в этой температурной области никаких аномалий не наблюдается, тогда как в частично поляризованном образце в области 433–443 К наблюдается аномалия  $\varepsilon$ . Более отчетливо аномалия наблюдается в случае приложения поля при температуре, близкой к  $T_{\rm O-T}$  (кривая 3). Небольшой максимум находится на ~ 50 К ниже температуры полиморфного перехода  $T_{\rm O-T}$  и может быть связан с температурой деполяризации  $T_d$ .

Чтобы подтвердить высказанное предположение о существовании температуры деполяризации ниже температуры  $T_{\rm F-R}$ , мы провели оптические измерения. Так

как изменения пропускания в частично поляризованном образце могут быть незначительными и их трудно заметить на фоне большого пропускания, мы использовали измерения в скрещенных николях. Для этих измерений образец частично поляризовался в поле 8 kV/cm при температуре 383 К в течение 1 h. В этом поле образец охлаждался до комнатной температуры, поле выключалось и проводились температурные измерения оптического пропускания. На рис. 3 приведены измерения  $\Delta n$  в отсутствие электрического поля (кривая 1) и после приложения поля (кривая 2).

Несмотря на то, что изменение оптического пропускания связано только с изменением размеров неоднородностей и происходит в широком температурном интервале, оно может свидетельствовать о фазовом переходе, в котором происходят эти изменения. На кривой 1 возрастание  $\Delta n$  при повышении температуры и приближении ее к температуре фазового перехода  $T_{\rm O-T} \approx 493 \, {\rm K}$ (T<sub>F-R</sub> в поляризованном образце) свидетельствует об увеличении числа и размеров областей тетрагональной сегнетоэлектрической фазы. После перехода выше 493 К при приближении к температуре Кюри число и размеры тетрагональных областей уменьшаются, и  $\Delta n$  резко падает. В кубической фазе  $\Delta n$  практически равно нулю. Следует отметить, что в отличие от диэлектрических измерений, на температурной зависимости  $\Delta n$  в отсутствие электрического поля отчетливо видна еще одна незначительная аномалия в области температур 433-443 К, которая находится ниже температуры перехода ТО-Т и может быть связана с температурой деполяризации *T*<sub>d</sub>.

На кривой 2, снятой после приложения электрического поля, четко видно уменьшение  $\Delta n$  в области температуры деполяризации и дальнейшее увеличение  $\Delta n$ при приближении к температуре  $T_{\rm F-R}$ . Уменьшение  $\Delta n$ связано с разрушением макроскопической поляризации,







возникшей только в части объема поляризованного образца, тогда как остальная часть образца остается неполяризованной из-за небольшого поляризующего электрического поля. Используемые в работе электрические поля приводят не к полной (монодоменное состояние), а только к частичной поляризации образца, и дальний порядок возникает в части объема образца. К сожалению, значительные диэлектрические потери в образце не позволили приложить большие электрические поля. После температуры  $T_{F-R}$  дальний порядок разрушается, образец переходит в релаксорную фазу.

Из приведенных зависимостей (рис. 1–3) видно, что температуры  $T_{F-R}$  и  $T_d$  в исследуемой керамике отличаются друг от друга. Аналогичное несовпадение температур  $T_{F-R}$  и  $T_d$  наблюдалось в монокристаллических образцах PZN, NBT и их твердых растворах [25,28–30].

В наших предыдущих работах [28,30], исследуя монокристаллические образцы PZN, NBT и их твердые растворы, мы пришли к выводу, что несовпадение температур  $T_d$  и  $T_{F-R}$  наблюдается только в тех релаксорах, в которых существует размытый фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в отсутствие электрического поля, и связано это с размерами и концентрацией PNR (размеры ~ 100–200 nm).

В исследуемой в настоящей работе керамике KNN-0.02BNN спонтанный размытый переход в сегнетоэлектрическое состояние наблюдается и в отсутствие электрического поля при температуре  $T_{O-T}$ . При охлаждении керамики KNN-0.02BNN из параэлектрической фазы домены сегнетоэлектрической тетрагональной фазы появляются при температуре  $T_C$ , затем очень быстро растут за счет уменьшения объема кубической фазы, и ниже температуры  $T_{O-T}$  большая часть образца переходит в смешанную фазу, в которой сосуществуют R-O-T-области, но в целом макроструктура остается кубической.

Хорошо известно, что размер домена в сегнетоэлектрических материалах тесно связан с соответствующим размером зерна [33,34]. Размер зерна в горячепрессованной керамике KNN-0.02BNN составляет ~ 200 nm [14,17], следовательно, средний размер доменов также ~ 200 nm. Несовпадение температур  $T_d$  и  $T_{\rm F-R}$ в исследуемом составе, как и в твердых растворах PZN и NBT, может быть связано с размерами доменов, которые приводят к двухэтапному прохождению фазового перехода. В этом случае  $T_d$  не обязательно включает полную потерю состояния поляризации материала.

# 4. Заключение

В настоящей работе изучено влияние электрического поля на фазовые переходы в малоизученной бессвинцовой горячепрессованной керамике KNN-0.02BNN. Эта керамика имеет ряд особенностей по сравнению как со свинцово-содержащими твердыми растворами, так и с бессвинцовыми твердыми растворами на основе NBT. Во-первых, керамика KNN-0.02BNN претерпевает полиморфный фазовый переход (РРТ) между орторомбической и тетрагональной фазами  $(T_{O-T})$ , тогда как в вышеупомянутых составах наблюдается морфотропный фазовый переход (МРТ). Фазовая граница при РРТ не является вертикальной (как, например, морфотропная фазовая граница в РZT, твердых растворах с РМN и ряде других соединений), а обнаруживает сильную температурную зависимость. Во-вторых, релаксорное поведение в этой керамике наблюдается уже при комнатной температуре при фазовом переходе между ромбоэдрической и орторомбической сегнетоэлектрическими фазами ( $T_{\rm R-O}$ ). В-третьих, нанодомены в керамических твердых растворах на основе KNN индуцируются как вследствие сосуществования многих фаз (R-O-T), так и из-за разрушения дальнего порядка. Это отличается от керамики PZT, в которой нанодомены возникают только вследствие сосуществования R-Т-фаз.

В такой керамике с РРТ впервые исследовано взаиморасположение температур деполяризации  $(T_d)$  и  $(T_{O-T})$  $(T_{F-R}$  — температура перехода в релаксорное состояние в поляризованном образце). Обнаружено несовпадение этих температур, что связано с двухэтапным переходом поляризованного образца в релаксорную фазу: при  $T_d$ теряется макроскопическая поляризация, а затем уже при  $T_{F-R}$  происходит окончательный переход в релаксорную фазу. Высказано предположение, что причиной являются меньшая степень размытия фазового перехода и бо́льшие размеры PNR. В связи с тем, что начало и конец перехода не совпадают, поляризованный образец при нагревании переходит в релаксорную фазу тоже постепенно — в два этапа.

Аналогичная картина наблюдалась в твердых растворах с MPB с достаточно большими размерами PNR.

Сделан вывод, что взаиморасположение температуры деполяризации и температуры перехода поляризованного образца в релаксорную фазу не зависит от типа фазовой границы (полиморфная или морфотропная), а связано только со степенью размытия фазового перехода и с размерами полярных областей.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- Y. Deng, J.L. Wang, K.R. Zhu, M.S. Zhang, J.M. Hong, Q.R. Gu, Z. Yin. Mater. Lett. 59, 26, 3272 (2005).
- [2] F. Li, M.J. Cabral, B. Xu, Z. Cheng, E.C. Dickey, J.M. LeBeau, J. Wang, J. Luo, S. Taylor, W. Hackenberger, L. Bellaiche, Z. Xu, L.-Q. Chen, T.R. Shrout, S. Zhang. Science **364**, 6437, 264 (2019).
- [3] K. Wang, B. Malič, J. Wu. MRS Bull. 43, 8, 607 (2018).
- [4] N. Ishizawa, J. Wung, T. Sakakura, Y. Inagaki, K. Kakimoto. J. Solid State Chem. 183, 11, 2731 (2010).

- [5] L. Egerton, D.M. Dillion. J. Am. Ceram. Soc. **42**, *9*, 438 (1959).
- [6] V.J. Tennery, K.W. Hang. J. Appl. Phys. 39, 10, 4749 (1968).
- [7] Y.J. Dai, X.W. Zhang, K.P. Chen. Appl. Phys. Lett. 94, 4, 042905 (2009).
- [8] J. Tellier, B. Malič, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, M. Kosec. Solid State Sci. 11, 2, 320 (2009).
- [9] L. Wu, J.L. Zhang, C.L. Wang, J.C. Li. J. Appl. Phys. 103, 8, 084116 (2008).
- [10] Y. Kang, Y. Zhao, R. Huang, Y. Zhao, H. Zhou. J. Am. Ceram. Soc. 94, 6, 1683 (2011).
- [11] C. Montero-Tavera, M.D. Durruthy-Rodríguez, F.D. Cortés-Vega, J.M. Yañez-Limón. J. Adv. Ceram. 9, 3, 329 (2020).
- [12] M.-H. Zhang, K. Wang, J.-S. Zhou, J.-J. Zhou, X. Chu, X. Lv, J. Wu, J.-F. Li. Acta Mater. **122**, 344 (2017).
- [13] C. Shi, J. Ma, J. Wu, K. Chen, B. Wu. Ceram. Int. 46, 3, 2798 (2020).
- [14] W. Yang, P. Li, F. Li, X. Liu, B. Shen, J. Zhai. Ceram. Int. 45, 2 Part A, 2275 (2019).
- [15] X.-X. Sun, J. Zhang, X. Lv, X.-X. Zhang, Y. Liu, F. Li, J. Wu. J. Mater. Chem. A 7, 28, 16803 (2019).
- [16] J. Frantti, S. Ivanov, S. Eriksson, H. Rundlöf, V. Lantto, J. Lappalainen, M. Kakihana. Phys. Rev. B 66, 6, 064108 (2002).
- [17] X. Lv, J. Wu. J. Mater. Chem. C 7, 7, 2037 (2019).
- [18] X. Lv, X. Zhang, J. Wu. J. Mater. Chem. A 8, 20, 10026 (2020).
- [19] V.A. Isupov. Physica Status Solidi A 181, 1, 211 (2000).
- [20] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang. J. Appl. Phys. 100, 10, 104108 (2006).
- [21] Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan. J. Eur. Ceram. Soc. 25, 12, 2075 (2005).
- [22] X. Chen, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, L. Fang, L. Liu. J. Am. Ceram. Soc. 96, 11, 3489 (2013).
- [23] K. Yoshida, K. Kakimoto, M. Wei, S.J. Rupitsch, R. Lerch. Jpn J. Appl. Phys. 55, 10S, 10TD02 (2016).
- [24] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik. Phys. Rev. B 60, 9, 6420 (1999).
- [25] X. Tan, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, J. Kling, M. Marsilius, H.J. Kleebe, J. Rödel. J. Appl. Phys. **106**, *4*, 044107 (2009).
- [26] E. Sapper, S. Schaab, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel. J. Appl. Phys. 111, 1, 014105 (2012).
- [27] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka. J. Appl. Phys. 105, 8, 084112 (2009).
- [28] Л.С. Камзина. ФТТ **64**, *6*, 665 (2022). [L.S. Kamzina. Phys. Solid State **64**, *6*, 654 (2022)].
- [29] A.B. Kounga, T. Granzow, E. Aulbach, M. Hinterstein, J. Rödel. J. Appl. Phys. **104**, *2*, 024116 (2008).
- [30] Л.С. Камзина. ФТТ **64**, *11*, 1792 (2022). [L.S. Kamzina. Phys. Solid State **64**, *11*, 1754 (2022)].
- [31] H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Z. Pei. Appl. Phys. Lett. 91, 20, 202907 (2007).
- [32] J. Wu, D. Xiao, Y. Wang, W. Wu, B. Zhang, J. Zhu. J. Appl. Phys. **104**, *2*, 024102 (2008).
- [33] M. Eriksson, H.X. Yan, G. Viola, H.P. Ning, D. Gruner, M. Nygren, M.J. Reece, Z. Shen. J. Am. Ceram. Soc. 94, 10, 3391 (2011).
- [34] W.W. Cao, C.A. Randall. J. Phys. Chem. Solids 57, 10, 1499 (1996).

Редактор Е.В. Толстякова

584