

06

Реверсивная диэлектрическая проницаемость многокомпонентных керамик на основе PMN—PT

© М.В. Таланов, А.В. Турик, Л.А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tmikle-man@mail.ru

(Поступило в Редакцию 25 декабря 2012 г.)

Представлены результаты исследования реверсивной диэлектрической проницаемости керамик многокомпонентной системы $m\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - n\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - y\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ($m = 0.1298 - 0.4844$, $n = 0.1266 - 0.4326$, $y = 0.0842 - 0.130$, $x = 0.25 - 0.40$), легированной Ва. Рассмотрены особенности реверсивной диэлектрической проницаемости кубических, гетерофазных и тетрагональных керамик при различных экспериментальных условиях (частота переменного измерительного электрического поля, время выдержки в постоянном смещающем электрическом поле и т.д.). Сделано предположение, что трансформация минимумов диэлектрической проницаемости в плато, а затем и полное исчезновение каких-либо аномалий при уменьшении концентрации титаната свинца могут быть связаны с изменением начальной доменной структуры материалов. Построена диаграмма, иллюстрирующая зависимость коэффициента управляемости от концентрации титаната свинца, и выделены составы керамик, которым соответствуют наиболее характерные зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости.

Введение

Изучение реверсивной диэлектрической проницаемости (ϵ), измеряемой в слабом переменном электрическом поле при одновременном наложении постоянного или медленно меняющегося электрического поля E , дает важную информацию о физике полярных диэлектриков и о возможности их практических применений. С помощью данной методики возможно определение управляемости $K = (\epsilon(E = 0) - \epsilon(E \neq 0)) / \epsilon(E = 0)$ — одного из основных функциональных параметров материалов для использования в устройствах микроволнового диапазона, например, в радарх и системах связи [1–3]. Кроме того, понимание процессов переключения доменов, происходящих в сегнетоэлектриках, необходимо для создания перспективных образцов энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти FRAM.

Одной из особенностей $\epsilon(E)$ — зависимостей сегнетоэлектрических материалов является наличие минимумов, проявляющихся при увеличении E (после изменения направления E). Впервые указанные аномалии были обнаружены Другардом и Янгом в 1954 г. при изучении тетрагональных (Т) кристаллов BaTiO_3 [4]. Их образование связывалось с механическим зажатием антипараллельных доменов, количество которых максимально вблизи коэрцитивных полей E_c . Аналогичные аномалии наблюдались при исследовании реверсивных характеристик орторомбического (О) кристалла BaTiO_3 [5], керамик на основе системы $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PZT) [6–10]; (011)-ориентированного кристалла $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) — $x\text{PbTiO}_3$ (PT) ($x = 0.32$) [11], а также бессвинцовых керамик на основе системы $(1-x)(\text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Ba})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - x\text{SrZrO}_3$ [12].

В работе [13] нами рассмотрена эволюция реверсивной характеристики при увеличении концентрации классического сегнетоэлектрика — PT в многокомпонентной системе PMN— $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN)— $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN)—PT (рис. 1). При низких концентрациях PT (менее 0.30) явных аномалий в зависимостях $\epsilon(E)$ не наблюдалось. Увеличение концентрации PT (начиная с 0.30) приводило к появлению плато в диапазоне значений $E = 3.0 - 7.0 \text{ kV/cm}$, что близко к значениям E_c , определяемым по петлям диэлектрического гистерезиса. При концентрации PT > 0.35 плато на прямых ходах $\epsilon(E)$ трансформировалось в явно выраженные минимумы ϵ , типичные для классических сегнетоэлектриков [4–10]. При этом платообразные участки на зависимостях $\epsilon(E)$ наблюдались при изучении гетерофазных (Т + псевдокубических (Psc)) образцов, а минимумы $\epsilon(E)$ — монофазных Т образцов.

Существует несколько моделей, объясняющих появление минимумов на зависимостях $\epsilon(E)$ ромбоэдрических (Rh), Т и гетерофазных керамик, основанных на вкладах в ϵ переключений 180° и 90° (в случае образцов Т), а также 71° и 109° (в случае образцов Rh) доменов [6,9]. Однако, образование платообразных участков на зависимостях гетерофазных керамик $\epsilon(E)$ [13] эти модели объяснить не могут.

Кроме процессов переключения под действием E могут происходить индуцированные фазовые переходы, приводящие к существенным изменениям в поведении макроскопических свойств. Так, появление плато на $\epsilon(E)$ зависимостях (001)-ориентированного кристалла $(1-x)\text{PZN} - x\text{PT}$ ($x = 0.08$) [14] связывалось с индуцированным электрическим полем фазовым переходом в фазу Т, наличие которого было подтверждено позднее в [15]. При этом увеличение E , в случае мор-

фотропных составов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x \approx 0.27-0.32$) и $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$ ($x \approx 0.07-0.09$) приводит к сложной последовательности фазовых переходов [16–18]. На основании первопринципных расчетов Фу и Коэн показали, что источником гигантского пьезоэлектрического эффекта в указанных материалах может быть поляризационно-ротационный механизм, связанный с поворотом вектора поляризации при фазовых переходах от Rh к Т-фазе через промежуточную фазу (фазы) [19]. Вандербильт и Коэн, используя потенциал Ландау–Гинзбурга–Девоншира 8-го порядка, предсказали существование двух различных моноклинных (М) фаз с пространственными группами C_m (M_A , M_B) и Pm (M_C) [20], которые наряду с О-фазой могут выступать в качестве структурного моста при индуцированных E фазовых переходах [21]. Эти фазы были обнаружены экспериментально при исследовании морфотропных твердых растворов (ТР) систем PMN–PT [22,23], PZN–PT [24,25] и PZT [26,27]. Кроме того в ряде работ показано, что вблизи морфотропной фазовой границы могут сосуществовать несколько из указанных выше фаз [28,29], что, в свою очередь, приводит к усложнению доменной структуры [30,31] и, как следствие, влияет на проявление макроскопических свойств.

Целью настоящей работы явилось установление причин возникновения плато на зависимостях $\varepsilon(E)$ гетерофазных керамик на основе сегнетоэлектриков-релаксоров и РТ.

Объекты, методы получения и исследования образцов

Керамики многокомпонентной системы $m\text{PMN}-n\text{PNN}-y\text{PZN}-x\text{PT}$ с $m = 0.1298-0.4844$, $n = 0.1266-0.4326$, $y = 0.0842-0.130$, $x = 0.25-0.40$, легированные Ва, получали твердофазным синтезом с элементами колумбитного метода [32] из предварительно синтезированных ниобатов цинка, никеля и магния. Спекание проводили по обычной керамической технологии при $T = 1180-1220^\circ\text{C}$. Изготовление образцов подробно описано в работе [33]. Измерительные образцы изготавливали в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1 mm. Металлизацию осуществляли двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты.

Измерения зависимостей $\varepsilon(E)$ неполяризованных образцов выполнены при комнатной температуре в диапазоне частот переменного измерительного электрического поля 0.1–100 kHz на стенде, включающем LCR-meter Agilent 4263B. Измерения проводили при реверсивном изменении напряженности постоянного электрического поля в интервале $-20-+20\text{ kV/cm}$. Напряжение подавали ступенчато с постоянной временной выдержкой ($\tau = 1\text{ s}-10\text{ min}$).

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\varepsilon(E)$ исследованных керамик с различными концентрациями РТ (x). Показано (рис. 1, *a*), что для образцов с высокой концентрацией РТ ($x = 0.40$) характерны типичные для нормальных сегнетоэлектриков зависимости $\varepsilon(E)$. Спад кривой $\varepsilon(E)$ не связан с переключениями 180° -х доменов, укрупнением доменной структуры и, как следствие, уменьшением вклада от движения доменных стенок. При $E \approx 7.0\text{ kV/cm}$ наблюдается минимум $\varepsilon(E)$, обусловленный зажатием антипараллельных доменов [4]. Уменьшение E приводит к монотонному увеличению значений ε , при этом наблюдается гистерезис между прямым и обратным ходами $\varepsilon(E)$. Понижение концентрации РТ ($x < 0.40$) приводит к трансформации минимумов ε в платообразные участки ($x = 0.30-0.325$) и к их исчезновению при $x < 0.30$ (рис. 1, *b*). Кроме того, при уменьшении концентрации РТ происходит морфотропный фазовый переход от Т к кубической (С) фазе, характерный для ТР сегнетоэлектриков-релаксоров с РТ. При $x \approx 0.30-0.375$ наблюдается область сосуществования Т- и Psc-фаз (фаза, симметрию которой из-за слабости и размытия рентгенографических максимумов не представлялось возможным идентифицировать).

На рис. 2 приведены прямые хода (не первоначальные) $\varepsilon(E)$ -зависимостей, полученные при различных частотах измерительного электрического поля ($f = 0.1-100\text{ kHz}$), образцов с концентрацией $x = 0.25$ (рис. 2, *a*), $x = 0.30$ (рис. 2, *b*) и $x = 0.40$ (рис. 2, *c*), характеризующиеся С, гетерофазной (Т + Psc) и Т-симметрией соответственно. Для оценки глубины дисперсии использовался параметр $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_{10})/\varepsilon_1$, где ε_1 и ε_{10} — диэлектрические проницаемости, измеренные при $f = 1$ и $f = 10\text{ kHz}$ соответственно. Видно, что в случае образца С (рис. 2, *a*) при $E < 2\text{ kV/cm}$ наблюдается значительная дисперсия ε ($\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = 0.089$), свойственная сегнетоэлектрикам-релаксорам. Увеличение E приводит к подавлению дисперсии ε , и при $E > 8\text{ kV/cm}$ величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1$ уменьшается более чем в 2 раза (до $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = 0.033$). Возможно, это связано с индуцированным E -переходом из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние [34,35] с макроскопической доменной структурой [13]. Аналогичные $\varepsilon(E)$ -зависимости наблюдались ранее при изучении керамик $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x = 0.10$) [36]. Кроме того, в [36] сообщалось о значительном понижении энергии активации при увеличении E , что связывалось с „выключением“ релаксационного механизма. Там же было отмечено, что действие E может привести к снятию вырождения эквивалентных состояний и изменению глубин потенциальных ям.

В случае гетерофазного образца (рис. 2, *b*) при $E < 2\text{ kV/cm}$ $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = 0.054$, что несколько меньше, чем в предыдущем случае. При увеличении E происходит уменьшение значений $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1$ до 0.025. При

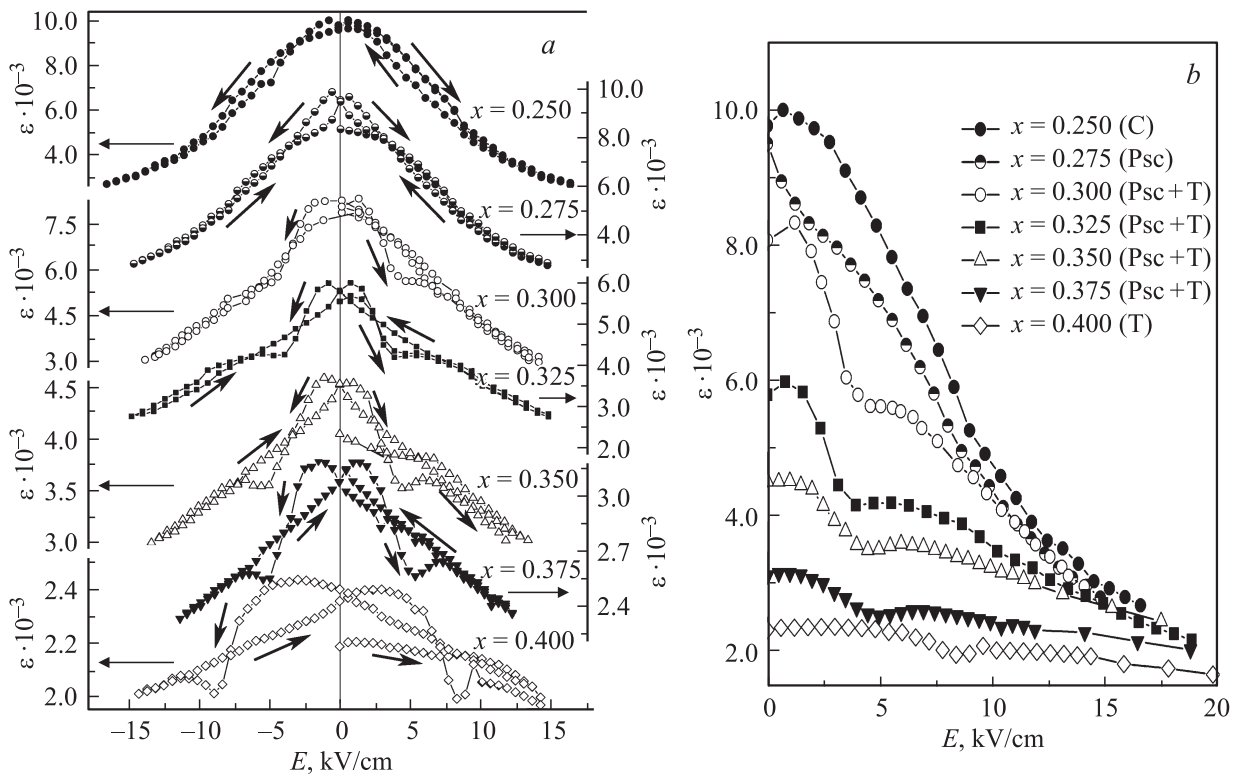


Рис. 1. $\varepsilon(E)$ -зависимости исследуемых керамик с различными концентрациями РТ(x) при частоте измерительного электрического поля 1 kHz, $\tau = 2$ min: *a* — петли, *b* — прямые хода (не первоначальные) в одном масштабе [13].

значениях $E = 3.0\text{--}6.0$ kV/cm, соответствующих аномалии ε , $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = 0.038$, что близко по значению к величине $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1$ образца Т в слабых электрических полях (рис. 2, *c*). Это может свидетельствовать о том, что гетерофазный образец при $E = 3.0\text{--}6.0$ kV/cm находится в состоянии, близком образцу Т при $E < 2$ kV/cm. Последнее подтверждается проведенными нами рентгенодифракционными исследованиями [37], результаты которых свидетельствуют об индуцированном E -фазовом переходе керамик с концентрацией $x = 0.30$ из гетерофазного (Т + Psc) в монофазное (Т) состояние при значениях E , соответствующих плато на зависимости $\varepsilon(E)$. Т-образец (рис. 2, *c*) характеризуется незначительным изменением $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1$ при увеличении E ($\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = 0.024$ при $E \approx 2$ kV/cm, $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1 = 0.018$ при $E \approx 11$ kV/cm), что, возможно, связано с существованием более однородной доменной структуры, свойственной классическим сегнетоэлектрикам в Т-фазе.

Таким образом, как характер кривых $\varepsilon(E)$, так и изменения величины $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1$ свидетельствуют о том, что в ТР изучаемой системы может происходить не только морфотропный (при увеличении концентрации РТ), но и индуцированный E (при повышении E) переход из релаксационного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние.

На рис. 3 приведены прямые хода (не первоначальные) зависимости $\varepsilon(E)$, полученные при различных условиях выдержки гетерофазных образцов с концен-

трацией $x = 0.30$ в электрическом поле. Уменьшение времени выдержки от $\tau = 10$ min до 1 s приводит к значительному возрастанию ε (при $\tau < 10$ s) во всем диапазоне E (рис. 3, *a*). При этом при $\tau = 1$ s на кривой $\varepsilon(E)$ -зависимости наблюдается максимум, соответствующий значениям E_c , определяемым по петле диэлектрического гистерезиса. То есть при минимальных значениях τ реверсивная ε становится близка к дифференциальной ε . Трансформация максимума ε в плато при увеличении τ связывается нами с тем, что при малых τ в величину ε вносят вклад переключения не зажатых доменов, что и отражается в появлении максимума ε . При больших значениях τ величина ε определяется вкладом только зажатых доменов, так как переключения части не зажатых доменов уже успели произойти.

На рис. 3, *b* показана релаксация ε с течением времени после увеличения E при $\tau = 10$ min. Наибольшие изменения зависимости $\varepsilon(E)$ наблюдаются при сравнении кривых, полученных при временах 10 s и 1 min после изменения E (при $E < 4$ kV/cm). При более длительном времени ожидания после изменения E характерный для $\varepsilon(E)$ -зависимостей сегнетоэлектриков максимум ε (при $E \approx 1$ kV/cm), связанный с процессами обратного переключения не 180°-х доменов [38,39], исчезает. Вероятно, это объясняется относительно быстрыми временами переключения доменов (менее 1 min). В области значений E , соответствующих плато на зависимости $\varepsilon(E)$, величина ε практически не меняется, что может быть

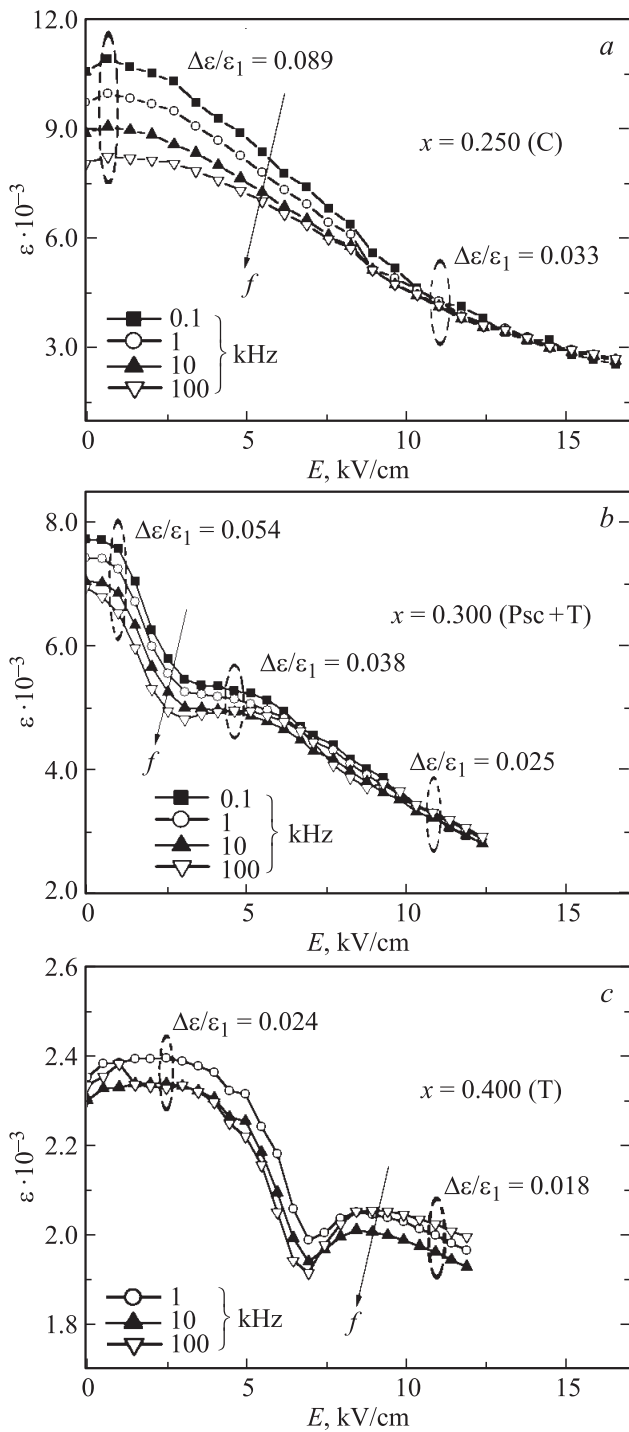


Рис. 2. $\varepsilon(E)$ -зависимости, полученные на частоте электрического поля $f = 0.1-100$ kHz, $\tau = 2$ min, исследуемых керамик с различными концентрациями PT: $a - x = 0.250$ (C), $b - 0.300$ (T + Psc), $c - 0.400$ (T). Штрихом обозначены области, для которых приведены значения $\Delta\varepsilon/\varepsilon_1$.

также объяснено индуцированным E -выключением релаксационного механизма (механизмов) [36]. Дальнейшее увеличение E приводит к незначительным несоответствиям между зависимостями $\varepsilon(E)$ при различных временах ожидания.

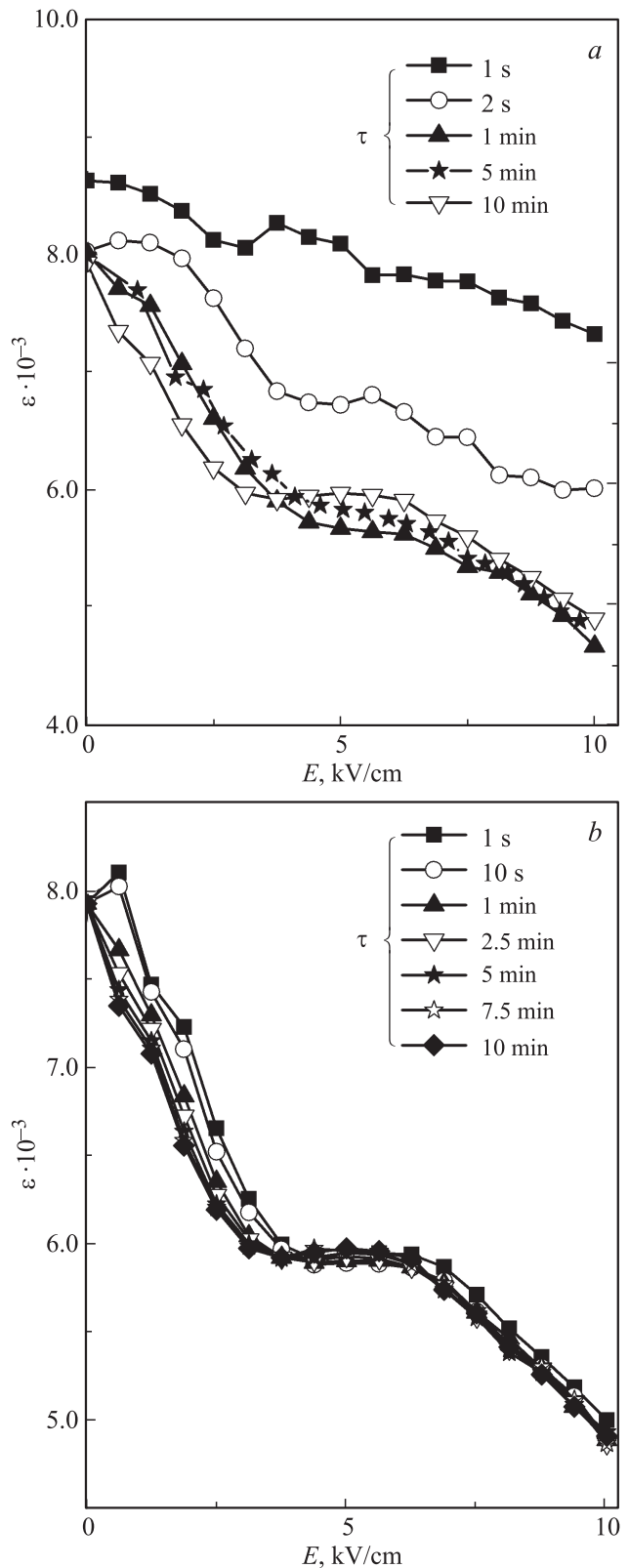


Рис. 3. $\varepsilon(E)$ -зависимости, полученные при различных условиях выдержки гетерофазных образцов с концентрацией $x = 0.300$ в электрическом поле: $a -$ зависимости при различных значениях τ , $b -$ релаксация ε при $\tau = 10$ min; указано время после изменения величины E .

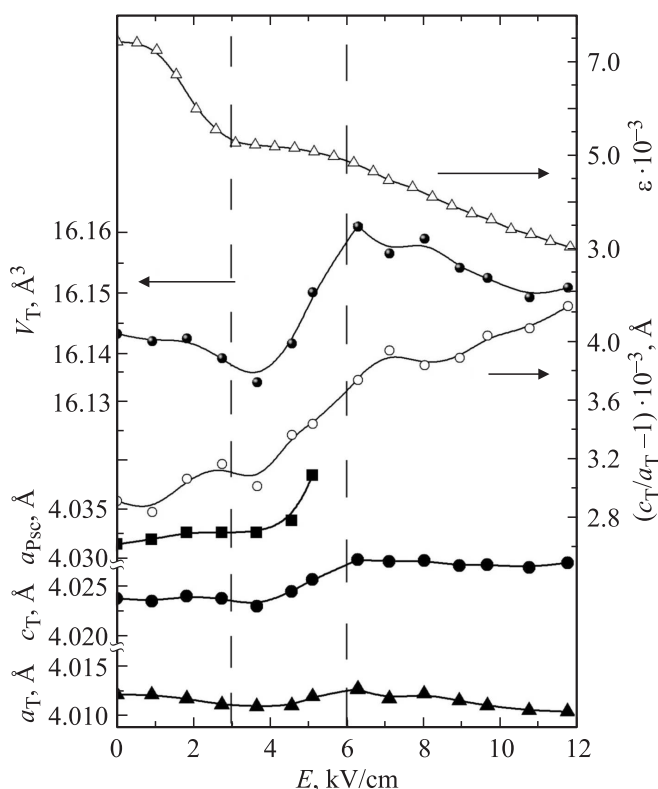


Рис. 4. Зависимости ϵ , объема и параметров элементарной ячейки гетерофазного образца с $x = 0.300$ от величины E [37].

На рис. 4 приведено сопоставление зависимости $\epsilon(E)$ и параметров элементарных ячеек, полученных с помощью рентгendifракционных измерений в [37], гетерофазного образца с $x = 0.30$ от величины E . В области E , соответствующей плато на зависимости $\epsilon(E)$, наблюдается резкий рост параметра T ячейки c_T (деформация вдоль направления E), степени тетрагональности (c_T/a_T) и объема элементарной T ячейки (V_T). Кроме того, при $E \approx 5 \text{ kV/cm}$ происходит индуцированный E -фазовый переход из гетерофазного ($T + Psc$) в монофазное состояние (T), сопровождающийся ограничением доменных переключений в диапазоне $E = 4.5\text{--}6.3 \text{ kV/cm}$ [37]. Таким образом, при увеличении E происходят переходы, связанные с изменением структуры ($T + Psc \rightarrow T$) и диэлектрических свойств (сегнетоэлектрик-релаксор \rightarrow нормальный сегнетоэлектрик).

В работе [7] сообщалось, что вблизи фазового перехода может наблюдаться некоторое „замазывание“ эффекта доменного зажатия, отражающееся в появлении плато на $\epsilon(E)$ -зависимостях гетерофазных керамик. В [37] экспериментально обнаружено, что в результате индуцированного электрическим полем фазового перехода и связанных с ним изменений доменной структуры в гетерофазных керамиках возникают значительные механические напряжения [37]. Последние могут приводить к ограничению доменных переключений, в

частности, 90° -х, что также подтверждается наличием платообразных аномалий на зависимостях продольной деформации гетерофазных керамик от величины E [40]. Таким образом, трансформация минимумов ϵ в плато, а затем и полное исчезновение каких-либо аномалий при уменьшении концентрации РТ могут быть связаны с изменением начальной доменной структуры материалов. При высоких концентрациях РТ за счет относительно узкого распределения доменов по E_c наблюдаются минимумы ϵ , объясняемые механическим зажатием доменов. При уменьшении концентрации РТ распределение доменов по E_c становится более широким. В результате увеличивается диапазон E , при котором происходит механическое зажатие доменов. Кроме того, в гетерофазных керамиках происходит структурный фазовый переход, в результате которого появляются значительные механические напряжения, которые могут приводить к ограничению доменных переключений. Керамики с низкой концентрацией РТ характеризуются отсутствием классической доменной структуры. В результате увеличение E не приводит к появлению каких-либо аномалий ϵ , связанных с процессами механического зажатия.

На рис. 5 приведена диаграмма, отображающая зависимости величины коэффициента управляемости K (при $E = 20 \text{ kV/cm}$) от концентрации РТ керамик, полученных при различных T . Выделены области концентрации РТ, которым соответствуют наиболее типичные зависимости $\epsilon(E)$, характеризующиеся высокими значениями K (~ 0.8), практически не зависящими от x и ϵ ($\sim 10\,000$), безгистерезисными $\epsilon(E)$ -зависимостями, отсутствием ярко выраженных аномалий ϵ (область I, $x < 0.3$), средними значениями K ($0.35\text{--}0.8$) и ϵ ($3000\text{--}8000$), гистерезисом $\epsilon(E)$ -зависимостей, образованием платообразных участков и неявных минимумов ϵ

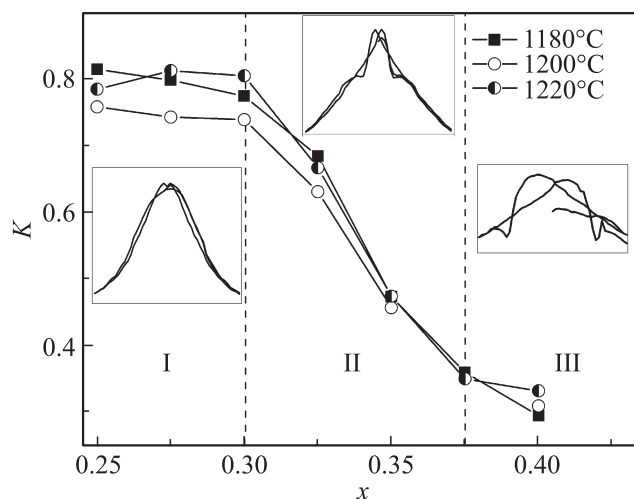


Рис. 5. Диаграмма, отображающая величину коэффициента управляемости K (при $E = 20 \text{ kV/cm}$), рассчитанного для керамик с различными концентрациями РТ, полученных при $T = 1180\text{--}1220^\circ\text{C}$. На диаграмме выделены составы керамик, которым соответствуют наиболее характерные зависимости $\epsilon(E)$.

при увеличении E (область II, $0.3 \leq x < 0.375$), низкими значениями K (~ 0.3) и ε (~ 2500 – 3000), ярко выраженным гистерезисом $\varepsilon(E)$ -зависимостей, формированием явных минимумов ε при увеличении E (область III, $x \geq 0.375$).

Анализ диаграммы показал, что для применения в управляющих устройствах наилучшими параметрами обладают керамики группы I. Максимальные значения K этих керамик были получены при $T = 1180$ и 1220°C . Применение керамик групп II и III в подобных устройствах может быть осложнено невысокими значениями K , ε и наличием аномалий ε . Необходимо отметить, что возникновение плато на зависимостях ε , а также продольной деформации от величины E может оказывать отрицательный эффект на работу целевых устройств, в частности, актюаторов.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования $\varepsilon(E)$ -зависимостей керамик многокомпонентной системы $m\text{PMN}-n\text{PNN}-y\text{PZN}-x\text{PT}$ ($m = 0.1298$ – 0.4844 , $n = 0.1266$ – 0.4326 , $y = 0.0842$ – 0.130 , $x = 0.25$ – 0.40), легированной Ва:

— показана эволюция аномалий на $\varepsilon(E)$ -зависимостях при изменении концентрации РТ в системе. Отмечена трансформация локальных минимумов (в случае Т-образцов) в плато на $\varepsilon(E)$ -зависимостях гетерофазных образцов, а также их отсутствие на $\varepsilon(E)$ -зависимостях кубических ТР;

— отмечено, что появление плато на $\varepsilon(E)$ -зависимостях может быть следствием индуцированного E фазового перехода из гетерофазного в монофазное состояние ($T + \text{Psc} \rightarrow T$) и в результате перехода из релаксорного состояния с явно выраженной дисперсией ε в нормальное СЭ-состояние;

— продемонстрированы особенности проявления аномалий реверсивной ε гетерофазных образцов при различных τ . Рассмотрена роль ограничения доменных переключений в формирование плато на $\varepsilon(E)$ -зависимостях;

— на основе анализа зависимости величины коэффициента управляемости K от концентрации РТ керамик выделены составы ТР с максимальными значениями K . Показано, что для применения в управляющих устройствах наилучшими параметрами обладают керамики группы I, полученные при $T = 1180$ и 1220°C .

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК 16.513.11.3032.

Список литературы

- [1] Vendik O.G., Kollberg E., Gevorgian S.S. et al. // Electron. Lett. 1995. Vol. 31. P. 654–656.
- [2] Kozyrev A.B., Samoilova T.B., Golovkov A.A. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 3326–3332.
- [3] Ang C., Bhalla A.S., Guo R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 1929–1931.
- [4] Drougard M.E., Young D.R. // Phys. Rev. 1954. Vol. 94. P. 1561–1564.
- [5] Huibregtse E.J., Young D.R. // Phys. Rev. 1956. Vol. 103. P. 1705–1711.
- [6] BarChaim N., Brunstein M., Grunberg J. et al. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. P. 2398–2405.
- [7] Бурханов А.И., Шильников А.В., Мамаков Ю.Н. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 9. С. 1665–1670.
- [8] Алпатов А.В., Бурханов А.И., Борманис К. и др. // ЖТФ. 2012. Т. 82, Вып. 5. С. 140–143.
- [9] Ogawa T. // Ceramic International. 2000. Vol. 26. P. 383–390.
- [10] Ogawa T., Nakamura K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. P. 5465–5469.
- [11] Wu T., Zhao P., Bao M. et al. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 124 101 (1–8).
- [12] Ogawa T., Furukawa M., Tsukada T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. Vol. 48. P. 09KD07 (1–5).
- [13] Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 5. С. 930–931.
- [14] Paik D.-S., Park S.-E., Wada S. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 1080–1083.
- [15] Noheda B., Zhong Z., Cox D.E. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 224 101 (1–7).
- [16] Bai F., Wang N., Li J. et al. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 1620–1627.
- [17] Li X., Wang F., Lin Y. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 335 902 (1–6).
- [18] Tu C.-S., Schmidt V.H., Chien R.R. et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 094 105 (1–6).
- [19] Fu H., Cohen R.E. // Nature. 2000. Vol. 403. P. 281–283.
- [20] Vanderbilt D., Cohen M.H. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 094 108 (1–9).
- [21] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 3891–3894.
- [22] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // Phys. Rev. B. Vol. 66. P. 054 104 (1–10).
- [23] Shuvaeva V.A., Glazer A.M., Zekria D. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. Vol. 17. 5709–5723.
- [24] Forrester J.S., Kisi E.H. // Acta Cryst. C. 2007. Vol. 63. P. 115–118.
- [25] La-Orautapong D., Noheda B., Ye Z.-G. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 144 101 (1–7).
- [26] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 2059–2061.
- [27] Pandey D., Singh A.K., Baik S. // Acta Cryst. A. 2008. Vol. 64. P. 192–203.
- [28] Fang F., Luo Xu, Yang W. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 174 118 (1–6).
- [29] Hungria T., Houdellier F., Alguero M. et al. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 100 102 (R) (1–4).
- [30] Schonau K.A., Schmitt L.A., Knapp M. et al. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 184 117 (1–10).
- [31] Wang H., Zhu J., Lu N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 042 908 (1–3).
- [32] Swarz S.L., Shrout T.R. // Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17. P. 1245–1250.
- [33] Таланов М.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. и др. // Неорг. матер. 2012. Т. 48. Вып. 4. С. 455–459.
- [34] Ye. Z.-G. // Ferroelectrics. 1993. Vol. 140. P. 319–326.

- [35] *Zhao X., Qu W., Tan X.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P.104 106 (1–12).
- [36] *Viehland D., Jang S.J., Cross L.E.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. P. 414–419.
- [37] *Таланов М.В., Бунина О.А., Бунин М.А.* и др. // *ФТГ.* 2013. Т. 55. Вып. 2. С. 288–294.
- [38] *Турик А.В., Сидоренко Е.Н., Жестков В.Ф.* и др. // *Изв. АН СССР. Сер.физ.* 1970. Т. 34. Вып. 12. С. 2590–2593.
- [39] *Шур В.Я., Ломакин Г.Г., Румянцев Е.Л.* и др. // *ФТГ.* 2005. Т. 47. Вып. 7. С. 1293–1297.
- [40] *Таланов М.В., Резниченко Л.А.* // *Деформация и разрушение материалов.* 2012. Вып. 7. С. 2–6.