

Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов (1 - x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-xLaMg_{1/2}Ti_{1/2}O₃

© Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш, А.Н. Салак*,
Н.П. Вышатко*, V.M. Ferreira**

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* University of Aveiro, Department of Ceramics and Glass Engineering/CICECO,
3810-193 Aveiro, Portugal

** University of Aveiro, Department of Civil Engineering/CICECO,
3810-193 Aveiro, Portugal

E-mail: olekhnov@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2007 г.

В окончательной редакции 2 августа 2007 г.)

Приводятся результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов (1 - x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-xLaMg_{1/2}Ti_{1/2}O₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) в области 650–1030 К по данным импеданс-спектров, измеренных в диапазоне частот 25–10⁶ Hz. Определена температура Кюри T_c в зависимости от состава твердых растворов. Показано, что T_c линейно убывает с увеличением x. Установлен характер температурной зависимости компонент действительной части электропроводности (постоянного тока (σ_{ac}) и поляризационной (σ'_{ac})). Показано, что энергия активации электропроводности σ_{dc} при возрастании температуры выше примерно 770 К скачком увеличивается для всех составов твердого раствора. Поляризационная компонента σ'_{ac} в области температур, примерно соответствующей области существования тетрагональной фазы Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃, для твердого раствора, как и для чистого соединения, на низких частотах характеризуется аномально высокими значениями, что связывается со структурными неоднородностями.

Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф05МС-13) и Португальского фонда науки и технологии (FCT, SFRH/BPD/14988/2004 и SFRH/BPD/15004/2004).

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.80.Bh, 77.84.Dy

1. Введение

Сложные оксидные системы со структурой перовскита, проявляющие свойства релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров), активно изучаются с точки зрения выяснения природы наблюдаемых физических свойств таких материалов и возможности их практического использования. Среди известных материалов данного класса большинство получается на основе токсичных свинецсодержащих соединений. С повышением экологических требований к современному производству оксидных материалов ведется интенсивный поиск новых сегнетоэлектриков, не содержащих свинца.

Известен ряд работ, посвященных исследованиям твердых растворов на основе соединения Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ (NBT), которое, как впервые было показано в [1], имеет перовскитную структуру и является сегнетоактивным. NBT характеризуется последовательностью фазовых переходов, сосуществованием фаз с различным типом дипольного упорядочения в сравнительно широких температурных интервалах и рядом других особенностей в проявлении физических свойств (см. обзор [2]). В системах твердых растворов NBT-PbTiO₃ [3–6], NBT-PbZrO₃ [7,8], NBT-BaTiO₃ [9–11] обнаружены

морфотропные фазовые границы (МФГ) со стороны NBT, в области которых наблюдаются высокие значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических параметров. Показано, что в системах твердых растворов NBT-NaNbO₃ [12] и NBT-KNbO₃ [13] МФГ наблюдаются со стороны ниобатов при температурах ниже комнатной.

В сложных оксидных системах, содержащих более одного типа катионов в октаэдрических или в кубооктаэдрических позициях, возникающая неоднородность напряженности связей из-за различия размеров катионов и их зарядности может приводить релаксорному состоянию [14]. Последнее может реализовываться в квазибинарных системах, один из базовых компонентов (соединение) которых не проявляет сегнетоэлектрических свойств. Такая ситуация имеет место в системе твердых растворов (1 - x)NBT-xLaMg_{1/2}Ti_{1/2}O₃ ((1 - x)NBT-xLMT). LMT характеризуется моноклинным искажением перовскитной кристаллической решетки, связанным с поворотом октаэдров и упорядочением катионов Mg²⁺ и Ti⁴⁺ в B-подрешетке, и не является сегнетоэлектриком [15,16]. Твердые растворы данной системы, как оказалось, в широкой области концентраций

LMT проявляют свойства релаксорного сегнетоэлектрика [17,18].

В настоящей работе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов $(1-x)NBT-xLMT$ в области составов $x \leq 0.4$ по данным импеданс-спектров. Определены концентрационные зависимости температуры Кюри, установлен характер температурной зависимости компонент действительной части электропроводности (постоянного тока и поляризованной) в области температур 650–1030 К.

2. Методики

Синтез керамики твердых растворов $(1-x)NBT-xLMT$ различного состава ($0 \leq x \leq 0.4$) проводился из порошков оксидов висмута, титана, лантана, магния и карбоната натрия марки „ОСЧ“. Из смеси исходных реактивов после помола в шаровой мельнице прессовались таблетки, которые проходили обжиг при температуре 1020 К в течение 4 ч. Продукт обжига растирался в порошок, который служил исходной шихтой для синтеза твердых растворов. Температура синтеза составляла 1220 К для составов $x \leq 0.25$ и 1470 К — для $x = 0.4$. Синтез проводился в течение 4 ч. Керамика заданных составов спекалась на воздухе при температуре 1370–1470 К. Рентгенодифракционные исследования керамики проводились при комнатной температуре на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3 и Rigaku D/MAX в CuK_{α} -излучении.

Характеристики комплексного импеданса Z^* измерялись на образцах-конденсаторах с платиновыми электродами с использованием измерителя иммитанса E7-20 при шаговом изменении частоты f от 25 до 10^6 Hz измерительного поля в 1 В. При каждой заданной температуре в интервале от 650 до 1030 К в автоматическом режиме непосредственно измерялись модуль комплексного сопротивления Z и угол фазового сдвига φ импеданса исследуемого конденсатора в указанном частотном диапазоне. Измерения проводились в режиме ступенчатого нагрева образца. По измеренным Z и φ определялись действительная и мнимая составляющие комплексного электрического модуля M^* и комплексной удельной электропроводности σ^* , которые, как известно, связаны с Z^* соотношениями

$$M^* = M'(\omega) + iM''(\omega) = i(\epsilon_0 s/l)\omega Z^*, \quad (1)$$

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = (l/s)Z^{*-1}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; s , l — площадь под электродом и толщина конденсатора соответственно.

Для комплексного электрического модуля M^* строились диаграммы зависимости M'' от M' на комплексной плоскости (диаграммы Коула–Коула). Построение таких диаграмм позволяет выявить вклады в диэлектрический отклик объема зерен керамики и их границ или других неоднородностей [19].

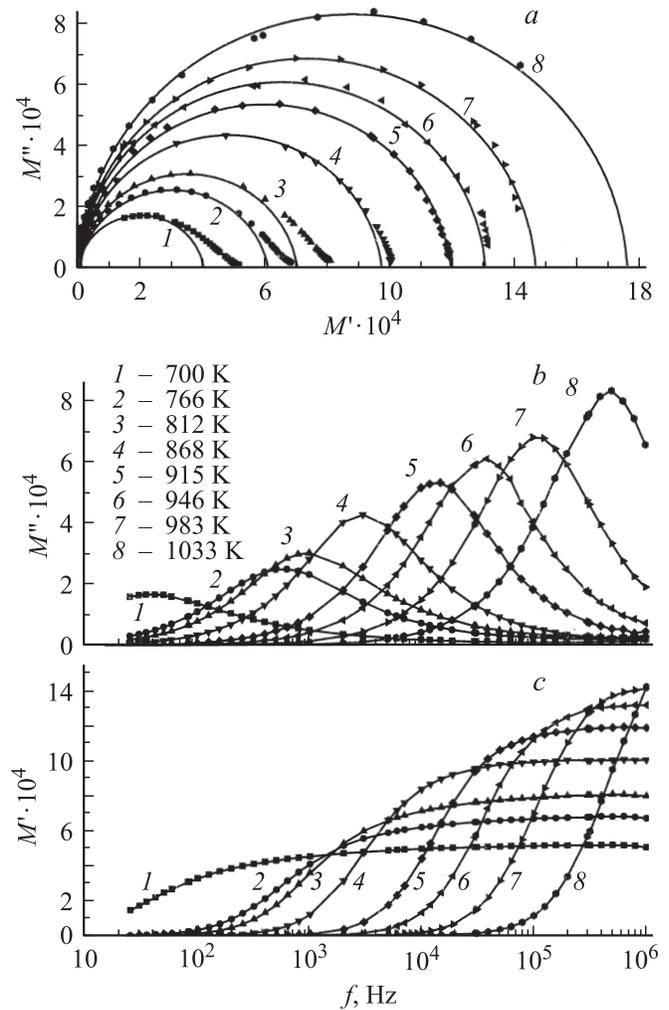


Рис. 1. $M''-M'$ -диаграмма (a) и частотные зависимости составляющих M'' (b), M' (c) комплексного электрического модуля для NBT при различных температурах.

3. Экспериментальные данные

Рентгеновские дифракционные исследования показали, что синтезированная керамика является однофазной и представляет собой твердые растворы $(1-x)NBT-xLMT$ со структурой перовскита. Характеристики их кристаллической структуры в зависимости от состава описаны в [16,17]. Здесь только отметим, что исследованные в настоящей работе составы твердых растворов при комнатной температуре имеют ромбоэдрическую структуру — $R3c$ при $0 \leq x < 0.1$ и $R3c$ при $0.1 < x < 0.4$.

Исследования характеристик диэлектрического отклика, найденных из анализа импеданс-спектров при разных температурах, позволили выявить закономерности их изменения в зависимости от частоты, температуры и состава. В результате такого анализа определены характеристики диэлектрического отклика и электропроводности твердых растворов $(1-x)NBT-xLMT$.

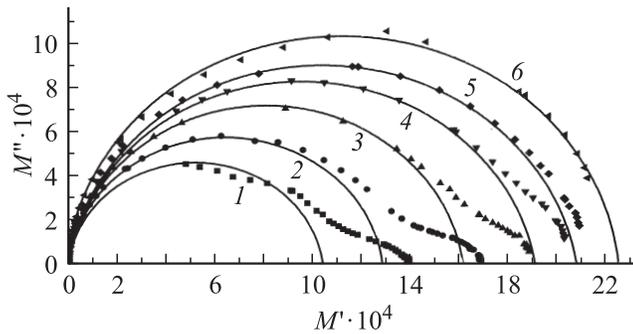


Рис. 2. $M''-M'$ -диаграмма комплексного электрического модуля для твердого раствора $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$ ($x = 0.15$) при различных температурах T, K : 1 — 678, 2 — 792, 3 — 861, 4 — 923, 5 — 957, 6 — 1024.

На рис. 1 представлена $M''-M'$ -диаграмма для комплексного электрического модуля M^* и частотные зависимости его мнимой M'' и действительной M' составляющих для базового соединения NBT. Видно, что положение максимума f_m на кривых частотной зависимости M'' при увеличении температуры закономерно смещается в сторону более высоких частот. При этом значение M'' в максимуме возрастает. Обращает на себя внимание факт, что при температурах ниже примерно 850 К наблюдается некоторая асимметрия кривых $M'(f)$, которая выражается в том, что в области частот $f > f_m M''$ медленнее спадает, чем в области $f < f_m$. Кривые $M'(f)$ имеют в целом обычный S-образный вид. Однако в области высоких частот они выходят на насыщение более плавно, чем в области низких. Указанные особенности частотных зависимостей $M''(f)$ и $M'(f)$ четко выявляются на $M''-M'$ -диаграмме. На ней выделяются две области. Первая, основная, соответствует вкладу в диэлектрический отклик объема зерен керамики. Соотношение M'' и M' для нее определяется полуокружностью с центром, лежащим несколько ниже оси абсцисс. Последнее указывает, что спектр времен релаксации носителей заряда постоянного тока характеризуется некоторой протяженностью. Наличие второй области, расположенной правее указанной полуокружности, может быть связано с вкладом в диэлектрический отклик границ зерен или других электрических барьеров в образце. Как видно из рис. 1, вторая область на $M''-M'$ -диаграмме с увеличением температуры выше примерно 800 К сужается или вырождается совсем.

Подобный характер частотной зависимости $M'(f)$ и $M''(f)$ и вида $M''-M'$ -диаграммы наблюдается для всех исследованных составов твердого раствора $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$. В качестве примера на рис. 2 представлена $M''-M'$ -диаграмма для состава $x = 0.15$.

По точкам пересечения наблюдаемых полуокружностей на $M''-M'$ -диаграмме с осью абсцисс [19] (рис. 1, 2) при разных температурах были определены обратные величины действительной части диэлектрической проницаемости ε' , соответствующие вкладу объема зерен

керамики. На рис. 3 представлены температурные зависимости $1/\varepsilon'$ для различных значений x . Видно, что в области температур выше некоторого значения (примерно 770 К) эти зависимости линейны в соответствии с законом Кюри–Вейсса ($\varepsilon' = B_c/(T - T_c)$). Путем экстраполяции данных прямых до пересечения с осью T были определены значения температуры Кюри T_c для разных составов твердого раствора. Найденное таким путем значение температуры T_c для NBT (~ 620 К) близко к приведенному в [20]. Она намного меньше температуры фазового перехода данного соединения из кубической в тетрагональную фазу. Согласно нейтронографическим исследованиям [21], для NBT наблюдается последовательность фазовых переходов от высокотемпературной кубической структуры (выше 813 К) к тетрагональной (673–773 К) и затем к ромбоэдрической (ниже 528 К). Вместе с тем следует отметить, что в области найденной температуры Кюри наблюдается максимум диэлектрической проницаемости [22,23].

Из рис. 3 также видно, что для данной системы твердых растворов имеет место широкий температурный интервал выше T_c , в пределах которого температурная зависимость $\varepsilon'(T)$ отклоняется от закона Кюри–Вейсса. С увеличением доли LMT в системе этот интервал увеличивается. Так, например, при $x = 0$ он составляет около 120 К, а при $x = 0.15-270$ К.

Установлено (рис. 4), что температура Кюри T_c линейно убывает с увеличением концентрации LMT. С помощью экстраполяции наблюдаемой прямой до пересечения с осью абсцисс определен состав твердого раствора, для которого $T_c = 0$. Он лежит в области $x = 0.75$.

Частоту f_m , соответствующую максимуму на кривой $M''(f)$, связывают с наиболее вероятным временем релаксации электропроводности τ соотношением

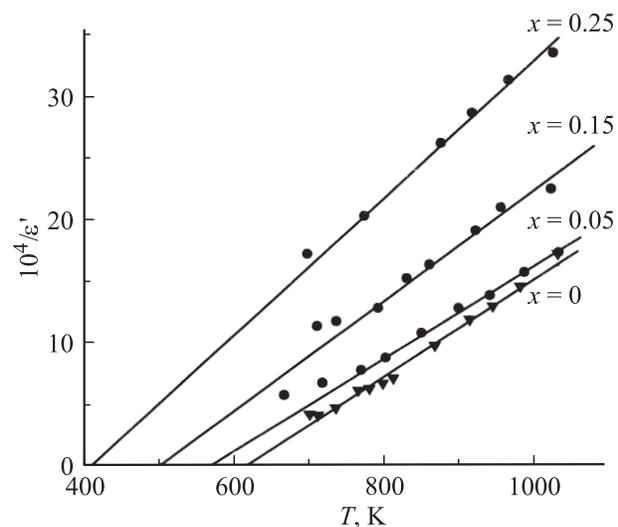


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon'$ для твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$.

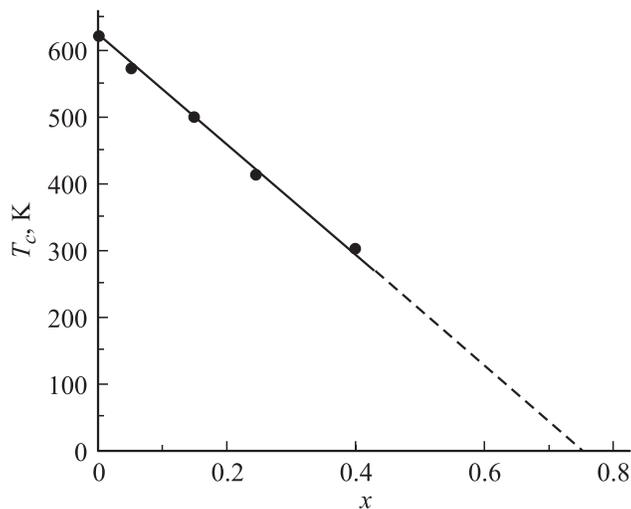


Рис. 4. Концентрационные зависимости температуры Кюри для твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$.

$2\pi_m\tau = 1$ [24]. По положению максимумов на кривых $M''(f)$ (рис. 1,2) на основе данного соотношения оценена величина τ для каждого состава при температурах от 700 до 1030 К. Максимум M'' при $T < 700$ К, как предполагается, достигается в области частот $f < 25$ Hz, лежащей за пределами технической возможности прибора E7-20. Анализ полученных данных показал, что температурная зависимость τ для каждого состава удовлетворительно описывается соотношением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_M/kT)$, где ΔE_M — энергия активации носителей заряда. Оцененные таким способом значения активации представлены в таблице, из которой видно, что ΔE_M нелинейно уменьшается с увеличением содержания LMT в системе. Полученное значение ΔE_M для NBT близко к приведенному в [20].

Значения энергии активации носителей заряда, оцененные по кривым $M''(f)$ (ΔE_M) и по электропроводности постоянного тока ($\Delta E_{\sigma_{dc}}$) для твердого раствора $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$

| x | $\Delta E_M, \text{eV}$ | $\Delta E_{\sigma_{dc}}, \text{eV}$ |
|------|-------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 1.84 | 1.77 |
| 0.05 | 1.84 | 1.75 |
| 0.15 | 1.84 | 1.73 |
| 0.25 | 1.73 | 1.65 |
| 0.40 | 1.34 | — |

Анализ частотной зависимости действительной компоненты удельной электропроводности σ' образцов при разных температурах показал, что в области частот меньше примерно $5 \cdot 10^3$ Hz она хорошо описывается соотношением

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (3)$$

где σ_{dc} — удельная электропроводность, измеренная на постоянном токе, A и n — параметры, зависящие от

температуры и состава. Второй член в (3) представляет собой поляризационную компоненту удельной электропроводности. Количественный анализ экспериментальных данных на основе (3) позволил отдельно определить каждую из указанных составляющих электропроводности и их зависимости от температуры и состава.

Анализ полученных данных σ_{dc} показал, что температурная зависимость удельной электропроводности постоянного тока для всех исследованных составов имеет общий характер. На рис. 5 для примера представлена зависимость $\ln \sigma_{dc}$ от обратной температуры для составов $x = 0$ и 0.25. Видно, что прямые линии, описывающие данную зависимость, имеют разный наклон в области высоких и низких температур. Граница между ними слабо зависит от состава и лежит в области 770 К. По наклону прямых были определены энергии активации ΔE_{dc} носителей заряда постоянного тока в области высоких температур (см. таблицу). Как видно из таблицы, ΔE_{dc} несколько уменьшается с увеличением содержания LMT в системе. Предэкспоненциальный множитель в выражении $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$ существенно уменьшается с ростом x . Так, например, при $x = 0$ $\sigma_{dc} = 7.0 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, а при $x = 0.25$ $\sigma_{dc0} = 1.3 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Энергия активации носителей заряда в низкотемпературной области для NBT намного меньше по сравнению с ее значением в высокотемпературной области. Твердые растворы в низкотемпературной области характеризуются возрастанием энергии активации носителей заряда с ростом концентрации LMT.

Факт уменьшения величины ΔE_{dc} с понижением температуры для керамики NBT наблюдался ранее [25].

Характер поведения поляризационной компоненты удельной электропроводности $\sigma'_a = \sigma' - \sigma_{dc}$ зависит как от состава образцов, так и температуры. В качестве иллюстрации на рис. 6 представлены найденные частотные зависимости σ'_a для NBT и твердого раствора с $x = 0.15$

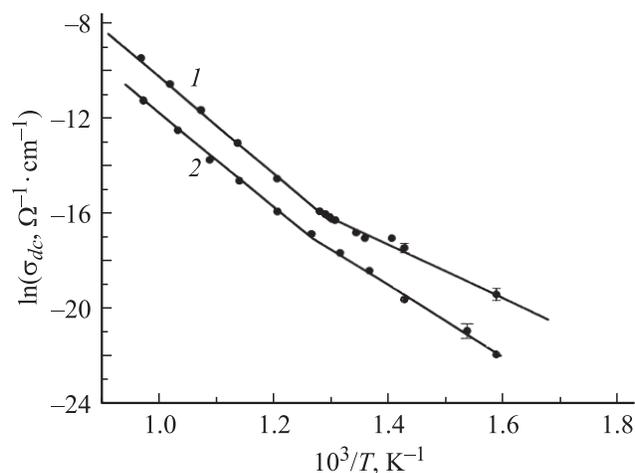


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности постоянного тока твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$. $x = 0$ (1) и 0.25 (2).

при разных температурах. Видно, что зависимости $\lg \sigma'_a$ от $\lg f$ в низкочастотной области являются практически линейными. Тангенс угла наклона наблюдаемых отрезков прямых определяет параметр n в (3). В области высоких частот ($f > 10^4$ Hz) зависимость $\lg \sigma'_a$ от $\lg f$ отклоняется от линейной. Тангенс угла наклона кривых в этой области возрастает с увеличением частоты, причем тем больше, чем ниже температура.

Рассмотрим характер изменения параметров A и n (3) в зависимости от температуры на примере составов $x = 0$ и 0.25 (рис. 7) (для других составов их поведение качественно такое же). Отметим, что параметр A , определяющий величину σ'_a при $\omega = 1$, численно равен $(\epsilon' \epsilon_0)_{\omega=1}$. В этой связи на данном рисунке вместо n представлена величина $1 - n$, так как она определяет частотную зависимость мнимой составляющей диэлектрической проницаемости ($\epsilon'' \sim (\omega)^{-(1-n)}$). Как видно из рис. 7, в области 700 К на данных кривых наблюдаются максимумы, которые несколько смещаются в сторону низких температур с увеличением доли LMT в системе. При этом высота максимумов с ростом x также немного понижается. Обращает на себя внимание особенность поведения указанных параметров в области температур

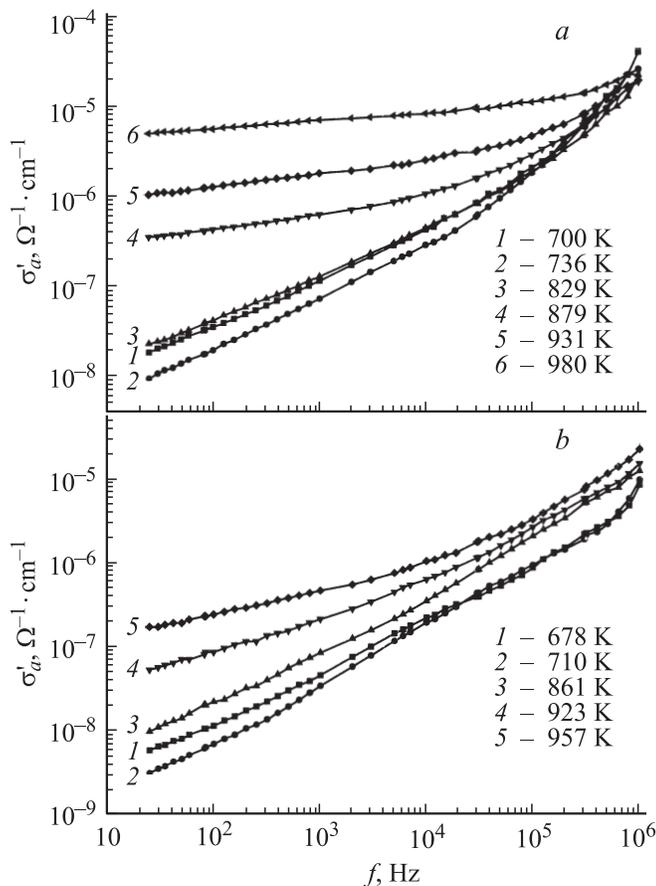


Рис. 6. Частотная зависимость действительной компоненты поляризационной составляющей удельной электропроводности для NBT (a) и твердого раствора $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$ ($x = 0.15$) (b) при различных температурах.

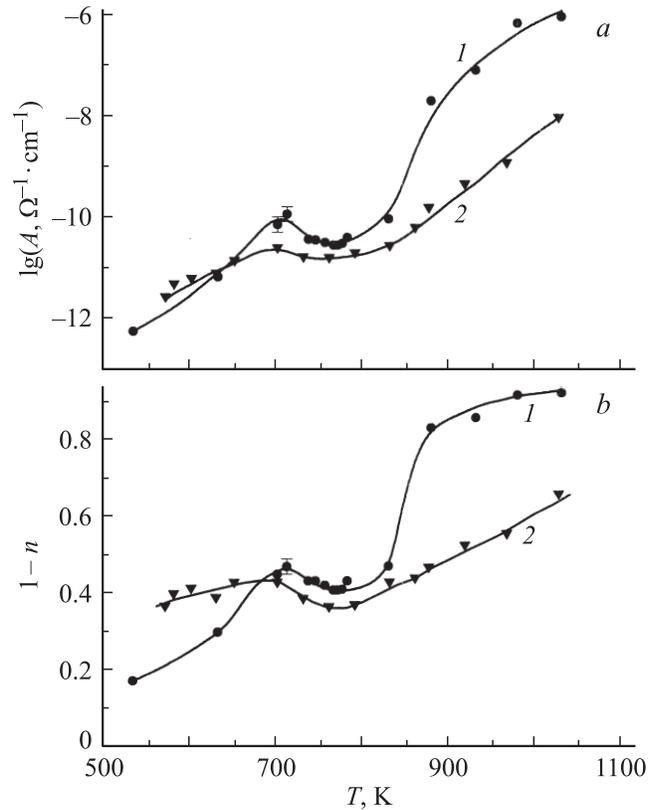


Рис. 7. Температурная зависимость параметров A (a) и $1 - n$ (b) для твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$. $x = 0$ (1) и 0.25 (2).

выше 800 К. В этой области наблюдается их крутой рост с увеличением температуры. Крутизна подъема кривых уменьшается с увеличением x . Поведение параметра $(1 - n)$ при понижении температуры ниже 700 К также существенно зависит от состава твердого раствора. Например, для состава с $x = 0.25$ в отличие от NBT данный параметр в исследуемом интервале мало уменьшается с понижением температуры. Наблюдаемый ход температурной зависимости рассматриваемых параметров указывает на различие природы диэлектрических потерь в твердых растворах $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$ в указанных интервалах температуры.

4. Обсуждение результатов

Анализ температурно-частотных зависимостей составляющих комплексного электрического модуля M^* и комплексной удельной электропроводности σ^* позволил установить закономерности поведения характеристик диэлектрического отклика твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{LMT}$ в исследованной области температур. С помощью $M''-M'$ -диаграммы выделена составляющая диэлектрической проницаемости ϵ' , относящаяся к вкладу объема зерен керамики. Анализ ее температурной зависимости показал, что закон Кюри-Вейсса

для данной системы твердых растворов выполняется в области температур выше примерно 770 К практически независимо от состава. Найденная температура Кюри T_c линейно убывает с увеличением доли ЛМТ в системе. Имеется широкая область температур выше T_c , в пределах которой ход температурной зависимости ϵ' отклоняется от закона Кюри–Вейсса (около 120 К для NBT и около 350 К для состава $x = 0.4$). Данный факт свидетельствует о происходящем изменении состояния дипольной системы в указанном интервале температур. Для NBT такое изменение обусловлено переходом соединения из кубической в тетрагональную антисегнетоэлектрическую фазу (773 К) и сосуществованием тетрагональной и ромбоэдрической сегнетоэлектрической фаз в интервале 673–528 К [21]. Можно предполагать, что для твердых растворов также имеется последовательность фазовых переходов, подобная наблюдаемой в NBT. Отсутствие заметной зависимости от состава пороговой температуры, ниже которой имеет место отклонение от закона Кюри–Вейсса, может означать, что фазовое изменение для твердых растворов происходит, начиная примерно с той же области температур, что и для NBT. Для сравнения отметим, что температура максимума диэлектрической проницаемости, наблюдаемого в области 600 К, также практически не зависит от состава твердого раствора [17].

При переходе в область температур, лежащих ниже пороговой, наблюдается скачкообразное уменьшение энергии активации носителей заряда постоянного тока ΔE_σ . Оно может быть связано с указанным фазовым изменением системы.

Поведение диэлектрических характеристик твердых растворов в высокотемпературной области (выше примерно 800 К) связано с процессом термического возбуждения носителей заряда. Электропроводность постоянного тока σ_{ac} и поляризационная составляющая σ'_{ac} при низких частотах (параметр A в (3)) закономерно возрастают с увеличением температуры. Найденные значения энергии активации ΔE_σ и ΔE_M близки между собой и имеют тенденцию к уменьшению с увеличением доли ЛМТ в системе. Некоторое различие в значениях ΔE_σ и ΔE_M связано с тем, что при оценке ΔE_M не учитывался вклад в мнимую составляющую электрического модуля M'' поляризационной компоненты действительной части удельной электропроводности σ'_{ac} .

Наличие на $M''-M'$ -диаграммах дополнительной области (рис. 1, 2) указывает на существование в исследуемой керамике электрических барьеров, с которыми связан дополнительный механизм диэлектрической поляризации. Приписать их только вклад от границ зерен не представляется возможным, так как указанная область наблюдается в основном при температурах примерно ниже 800 К. При более высоких температурах она сужается или вырождается совсем. О дополнительном механизме диэлектрической поляризации в указанной области температур свидетельствует поведение поляризационной составляющей действительной компоненты

электропроводности (параметры A и $(1-n)$, рис. 7). Наблюдаемое поведение характеристик диэлектрического отклика в указанном интервале температур можно связать с существованием в керамике нанонеоднородностей, обусловленных фазовым расслоением. Как указывалось выше, по данным нейтронографического анализа было установлено, что ромбоэдрическая и тетрагональная фазы NBT сосуществуют в широком температурном интервале от 528 до 673 К [21]. Это обстоятельство указывает на малое различие свободных энергий этих фаз в данном интервале. В этой связи логично предположить, что зарождение ромбоэдрической фазы в тетрагональной начинается при температурах намного выше 673 К (температуры начала обнаружения ее дифракционными методами). Можно ожидать, что зародыши (кластеры) новой фазы образуются в первую очередь в областях границ зерен и объемных дефектов кристаллической структуры зерен. Из-за различия типа искажений кристаллической решетки и характера дипольного упорядочения ромбоэдрической и тетрагональной фаз на границе кластеров возникают электрические поля (барьеры), влияющие на процессы диэлектрической поляризации керамики. Подобная картина, по-видимому, имеет место и для твердых растворов. Эффект барьеров определяется размерами кластеров и их концентрацией, которые зависят от температуры. Для керамики NBT наблюдались процессы диэлектрической релаксации в области частот от 20 до 10^6 Hz [26], которые связываются автором с миграцией и аккумуляцией электрических зарядов на границах фаз и существованием полярных областей.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. ФТТ **2**, 2982 (1960).
- [2] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **315**, 123 (2005).
- [3] В.А. Исупов, П.Л. Стрелец, И.А. Серова, Н.Д. Яценко, Т.М. Ширококих. ФТТ **6**, 790 (1964).
- [4] S. Kuharuangrong, W. Schulze. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1273 (1996).
- [5] K.S. Hong, S.E. Park. *J. Appl. Phys.* **79**, 389 (1996).
- [6] S. Said, J.-P. Mercurio. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1333 (2001).
- [7] J.K. Lee, H.J. Youm, K.S. Hong, S.E. Park. *J. Appl. Phys.* **85**, 368 (1999).
- [8] J.K. Lee, J.Y. Yi, K.S. Hong. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6003 (2001).
- [9] T. Takenaka, K. Maruyama, J. Sakada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236 (1991).
- [10] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, H. Duda, J.P. Mercurio, K. Konieczny. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1559 (2003).
- [11] J.-R. Gomah-Petty, S. Said, P. Marchet, J.-P. Mercurio. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1165 (2004).
- [12] И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, О.И. Прокопало, Е.Г. Фесенко. *Неорганические материалы* **15**, 872 (1979).
- [13] H. Ishii, H. Nagata, T. Takenaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5660 (2001).
- [14] G.A. Samara. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, R 367 (2003).

- [15] D.-Y. Lee, S.-J. Yoon, J.H. Yeo, S. Nahm, J.H. Paik, K.-C. Whang, B.-G. Ahn. *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 131 (2000).
- [16] A.N. Salak, D.D. Khalyavin, P.Q. Mantas, A.M. Senos, V.M. Ferreira. *J. Appl. Phys.* **98**, 034 101 (2005).
- [17] A.N. Salak, N.P. Vyshatko, A.L. Kholkin, V.M. Ferreira, N.M. Olekhnovich, Yu.V. Radyush, A.V. Pushkarev. *Mater. Sci. Forum* **514-516**, 250 (2006).
- [18] A.N. Salak, V.M. Ferreira. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 5703 (2006).
- [19] D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **66**, 3850 (1989).
- [20] J. East, D.C. Sinclair. *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 422 (1997).
- [21] G.O. Jones, P.A. Thomas. *Acta Cryst. B* **58**, 168 (2002).
- [22] И.П. Пронин, П.П. Сырников, В.А. Исупов, Г.А. Смоленский. *Письма в ЖТФ* **5**, 705 (1979).
- [23] C.-S. Tu, I.G. Siny, V.H. Schmidt. *Phys. Rev. B* **49**, 11 550 (1994).
- [24] A. Pan, A. Ghosh. *Phys. Rev. B* **59**, 899 (1999).
- [25] B.V. Bahuguna Saradhi, K. Srinivas, G. Prasad, S.V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram. *Mater. Sci. Eng. B* **98**, 10 (2003).
- [26] J. Suchanicz. *Mater. Sci. Eng. B* **55**, 114 (1998).