

Атомное строение монокристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и связь состав–структура–свойства в твердых растворах $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$

© Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева*, В.И. Симонов

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

* Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

E-mail: volk@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2000 г.)

Методом рентгеновской дифракции исследован кристалл $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Определена заселенность позиции Ba и Sr в двух структурных каналах и обнаружено расщепление их позиций в большом (пятиугольном) канале. Установлена качественная корреляция размытия фазового перехода с величиной смещения атома Sr с плоскости симметрии m в пятиугольном канале при различных соотношениях $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$. Проанализирована зависимость ацентричности NbO_6 -октаэдров от соотношения $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$.

Сегнетоэлектрические кристаллы твердых растворов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN- x) обладают уникальным набором свойств для практических применений (пиро- и пьезоэлектрических, электрооптических, голографических [1,2]) и фундаментальных исследований. Они принадлежат к интенсивно исследуемому в настоящее время классу релаксорных сегнетоэлектриков [3,4], в которых характеристики сегнетоэлектрического фазового перехода (его температура и размытие) и, следовательно, все параметры регулируются составом — соотношением концентраций $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$. Структура SBN, принадлежащая к типу незаполненных вольфрамовых бронз [5–8], характеризуется статистическим разупорядочением катионов Sr и Ba по двум структурным позициям. Поэтому интересно проследить качественную корреляцию характеристик фазового перехода в кристаллах разных составов с изменением структурного разупорядочения, сопровождающим изменение состава. Такое сопоставление является одной из целей данного исследования.

Структурным исследованиям кристаллов SBN посвящено несколько работ [5–8]. На рис. 1 изображена проекция на плоскость ab модели атомной структуры SBN, предложенной в работе [5]. Основу структуры SBN составляют два типа кристаллографически независимых NbO_6 -октаэдров, объединенных кислородными вершинами в трехмерный каркас. В этом каркасе три типа структурных каналов, простирающихся вдоль полярной оси c . Согласно всем структурным исследованиям [5–8], наиболее узкие каналы треугольного сечения (каналы C по терминологии [5]) в SBN пусты; средние по диаметру каналы четырехугольного сечения (A1) заполняются только атомами Sr, наиболее крупные каналы пятиугольного сечения (A2) заполнены атомами Ba и Sr. Заселенность всех каналов статистическая.

Прежде чем приступить к изложению полученных результатов, кратко просуммируем выводы работ [5–8], в которых исследованы структуры SBN различных составов. В соответствии с фазовой диаграммой [9] и согласно [5–8] кристаллы SBN интересующего нас структурного типа существуют в интервале концентраций

$\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ – $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и характеризуются тетрагональной симметрией с пространственной группой симметрии $P4bm$. Пионерская работа [5] была посвящена анализу структуры соединения $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Было показано, что атомы Ba, локализованные только в широких каналах, занимают свои четырехкратные позиции с вероятностью 34.4%. Эти же позиции с вероятностью 50.3% занимают атомы Sr. Таким образом, данная кристаллографическая позиция статистически заселена Ba и Sr суммарно на 84.7%. Весь остальной Sr находится в двухкратных позициях в четырехугольных каналах, заселяя их с вероятностью 82.2%. При обсуж-

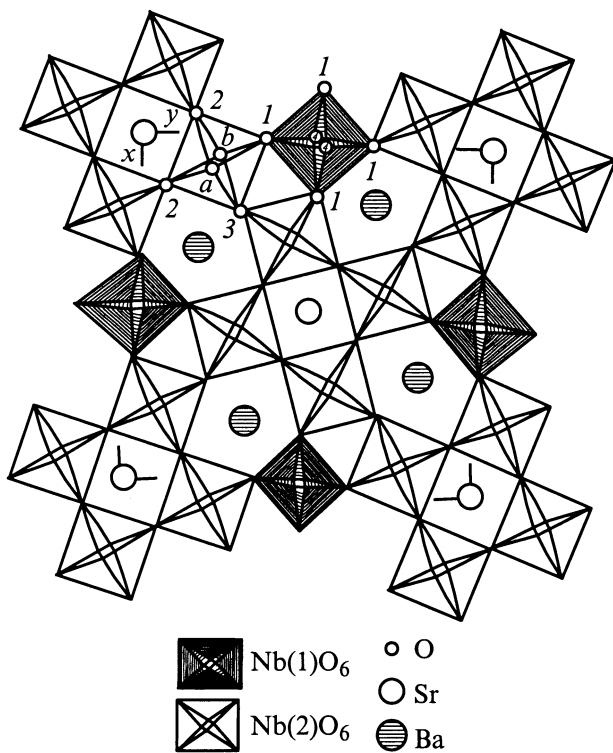


Рис. 1. Проекция структуры $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ на координатную плоскость ab .

Таблица 1. Координаты и эффективные параметры изотропных тепловых колебаний базисных атомов структуры $Sr_{0.746}Ba_{0.247}Nb_2O_6$

Атом	Кратность позиции	Заселенность позиции, %	Симметрия позиции	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eff}}, \text{Å}^2$
Nb(1)	2	100	mm	0	0.5	0.0	1.49
Nb(2)	8	100	1	0.0746(1)	0.2114(1)	0.0029(8)	1.11
Sr(1)	2	71.5(2)	4	0	0	0.5023(10)	0.81
Sr(2)	8	28.6(2)	1	0.1558(3)	0.6848(5)	0.5026(13)	1.73
Ba	4	30.9(3)	m	0.1738(3)	0.6738(3)	0.4992(14)	1.47
O(1)	8	100	1	0.3438(2)	0.0055(2)	0.0567(13)	2.22
O(2)	8	100	1	0.1396(2)	0.0682(2)	0.0397(22)	2.52
O(3)	4	100	m	0.2805(2)	0.7805(2)	0.0257(33)	2.01
O(4)	4	50	m	0.0165(4)	0.5165(4)	0.5166(32)	3.49
O(5a)	8	50	1	0.3072(3)	0.4012(3)	0.4995(35)	1.59
O(5b)	8	50	1	0.2830(4)	0.4458(4)	0.4812(36)	1.94

дении совместного заселения атомами Ba и Sr общей кристаллографической позиции в пятиугольных каналах авторы [5] предпочли модель размещения, предполагающую, что координаты Ba и Sr совпадают и локализируются на плоскостях симметрии зеркального отражения m . Следует отметить, что в этой работе обсуждалась возможность расщепления стронций–бариевой позиции, однако авторы работы [5] предпочли модель с общей позицией Sr и Ba и существенной анизотропией теплового движения этих атомов.

Следующее рентгеноструктурное исследование [6] относилось к соединению SBN-0.33, близкому к предельному составу для тетрагональной структуры [9]. Принципиальное отличие этой структуры от описанной выше состоит в том, что в ней атомы Ba и Sr полностью разделены. Весь Ba размещен в широких каналах и заселяет свои позиции с вероятностью 84.0%, а весь Sr находится только в средних каналах, где он локализуется с вероятностью 70.5%.

Далее проводилось структурное исследование состава, соответствующего конгруэнтному расплаву, — SBN-0.61 [7].¹ В средних каналах структуры локализованы атомы Sr, заселяющие свои двукратные позиции с вероятностью 72.5%. Остальной Sr размещается вместе с Ba в широких каналах структуры. Атомы Ba занимают обычные четырехкратные позиции на плоскостях симметрии зеркального отражения m с вероятностью 48.7%. Атомы Sr, находящиеся в этих же каналах, смещены с плоскостей симметрии в общие восьмикратные позиции и отстоят от плоскости на 0.292(1) Å. Эти позиции стронций заселяет с вероятностью 20.2% с каждой стороны плоскости. Расстояния Ba–Sr при этом составляют 0.305(1) Å. Суммарная заселенность позиций Sr над и под плоскостью и Ba на плоскости составляет 89.1%. Таким образом, принципиальным отличием этих результатов от предыдущих является обнаружение расщепления позиций Sr и Ba в пятиугольных каналах.

¹ Состав был легирован весьма малой концентрацией (0.1 at%) церия, не влияющей заметно на структурные параметры.

В последней из перечисленных работ [8] рентгеновскими методами по порошкам исследовались несколько составов: SBN-0.71, SBN-0.61, SBN-0.51. В методическом плане эта работа вызывает ряд вопросов. Полученные в [8] распределения заселенностей атомами своих позиций сильно отклоняются от результатов других структурных работ. Однако именно в этой работе получен важный результат, который можно считать методически достоверным: сравнительно мягкий термический отжиг порошкового материала SBN-0.51 привел к заметному перераспределению атомов Sr по позициям. После отжига заселенность позиций Sr в четырехугольных каналах увеличилась от 54.1 до 61.9%, а в пятиугольных каналах соответственно уменьшилась от 36.5 до 32.6%. Заселенность широких каналов барием отжигом не менялась. На основании этого результата можно утверждать, что часто упоминаемую невоспроизводимость свойств в кристаллах SBN фиксированного состава, определяет различное распределение атомов Sr в зависимости от истории образцов: режимов выращивания и последующей термообработки.

1. Экспериментальные результаты

Объектом исследования данной работы являются монокристаллы SBN-0.75, выращенные методом Чохральского. Их состав, определенный на микроанализаторе Camebax, хорошо согласуется с составом исходной шихты. Для рентгеновского эксперимента был приготовлен образец сферической формы диаметром 0.22(1) mm. Интегральные интенсивности рентгеновских дифракционных отражений измерены на дифрактометре CAD 4F фирмы Энраф–Нониус методом ω -сканирования на MoK_{α} -излучения ($\lambda = 0.7106 \text{ Å}$, графитовый монохроматор) в полной сфере обратного пространства для $\sin \Theta / \lambda \leq 1.2 \text{ Å}^{-1}$. Всего было измерено 14008 рефлексов. После отбраковки слабых $I < 4\sigma_1$ и усреднения эквивалентных по симметрии отражений ($R_{\text{aver}} = 2.5\%$) был получен рабочий массив из 1891 не-

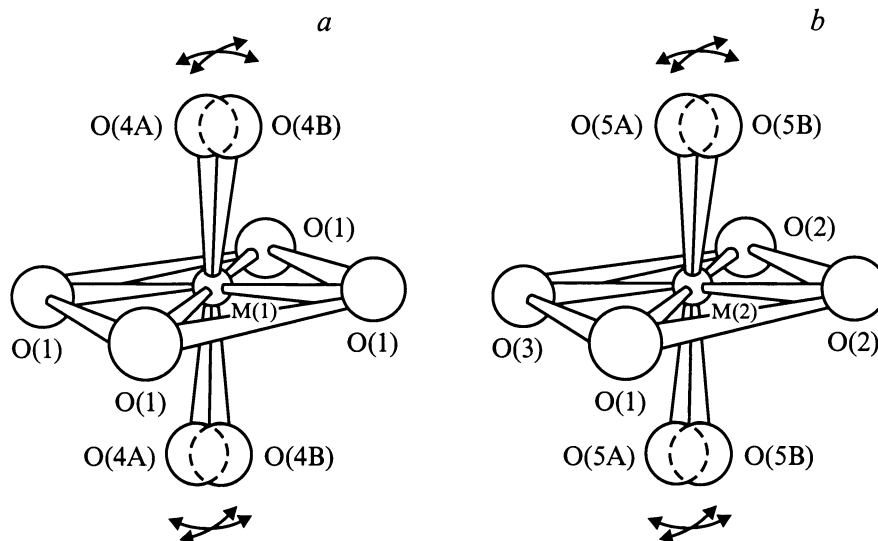


Рис. 2. Кислородное окружение атомов Nb(1) (а) и Nb(2) (b) в структуре $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$. Показано разупорядочение в положениях атомов O(4) и O(5).

зависимого рефлекса. Уточненные методом наименьших квадратов параметры ячейки кристалла составили $a = 12.445(4)$, $c = 3.935(2)$ Å. Анализ массива структурных амплитуд подтвердил тетрагональную пространственную группу симметрии кристалла $P4bm$. Отсутствие центра симметрии гарантируется свойствами этих кристаллов. Все вычисления проводились по программам Прометей [10]. При расчетах использовались кривые рассеяния рентгеновских лучей нейтральными атомами [11]. Уточнение структурной модели проведено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте и было завершено при весовом факторе расходимости между экспериментальными и вычисленными по модели модулями структурных амплитуд, равном 1.82%.

В табл. 1 приведены базисные атомы структуры, кратность занимаемых ими позиций, вероятность заселения этих позиций, симметрия позиций, координаты атомов и эффективные параметры их теплового движения. Как видно из табл. 1, химическая формула кристалла, полученная с использованием данных рентгеновской дифракции по заселенностям атомами своих позиций, удовлетворительно совпадает с исходной формулой.

Структура кристаллов исследуемого состава может быть охарактеризована следующим образом. Весь барий сосредоточен в широких каналах, что согласуется с выводами [5–8], и локализуется там с заселенностью 30.9%. Стронций в широких каналах смещен с плоскости симметрии m и отстоит от нее на $0.255(1)$ Å, занимая каждую позицию под и над плоскостью с вероятностью 28.6%. Остальной стронций локализуется в средних каналах с вероятностью заселения своих позиций в 71.5%. Исследуемый в настоящей работе кристалл по химическому составу весьма близок к материалу, описанному в работе [5]. Принципиально новым результатом нашей работы является то, что в кристаллах SBN-0.75, так же

как и в SBN-0.61 [7], атомы Sr в широких каналах смещены относительно Ba и точечная симметрия занимаемых ими позиций различна.

На основе данной работы и работ [5–7] проанализировано влияние химического состава твердых растворов на ацентричность NbO_6 -октаэдров, образующих трехмерный каркас структуры SBN. Сделана оценка отклонения позиции атомов Nb от центра координирующих их кислородных октаэдров для соединений различных составов. Напомним, что в структуре SBN выделяются два типа цепочек, простирающихся вдоль оси с кристалла и образованных кристаллографически независимыми октаэдрами Nb(1) и Nb(2) (рис. 1). При всех составах твердых растворов атомы O(4) и O(5), объединяющие соответственно Nb(1)- и Nb(2)-октаэдры в простираю-

Таблица 2. Основные межатомные расстояния в структурах $\text{Sr}_{0.282}\text{Ba}_{0.672}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [6], $\text{Sr}_{0.613}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [7], $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.27}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [5], $\text{Sr}_{0.746}\text{Ba}_{0.247}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [данная работа]

	$\text{Sr}_{0.282}$	$\text{Sr}_{0.613}$	$\text{Sr}_{0.75}$	$\text{Sr}_{0.746}$
Nb(1)-октаэдр				
-O(4) × 1/2	1.82(2)	1.83(1)	1.92(3)	1.92(1)
-O(4) × 1/2	1.82(2)	1.83(1)	1.92(3)	1.92(1)
-O(1) × 4	1.96(2)	1.95(1)	1.95(8)	1.96(1)
-O(4) × 1/2	2.17(2)	2.13(1)	2.03(4)	2.05(1)
-O(4) × 1/2	2.17(2)	2.13(1)	2.03(4)	2.05(1)
Nb(2)-октаэдр				
Nb(2)-O(5a) × 1/2	1.87(2)	1.90(1)	1.93(2)	1.99(1)
-O(5b) × 1/2	1.87(2)	1.89(1)	1.88(3)	1.90(1)
-O(1)	1.945(5)	1.93(1)	1.949(9)	1.94(1)
-O(2)	1.961(5)	1.96(1)	1.958(8)	1.96(1)
-O(3)	1.99(1)	2.00(1)	2.004(8)	2.00(1)
-O(2)	2.016(5)	2.00(1)	2.013(8)	2.00(1)
-O(5b) × 1/2	2.13(2)	2.09(1)	2.11(3)	2.07(1)
-O(5a) × 1/2	2.16(2)	2.08(1)	2.00(3)	2.02(1)

Таблица 3. Зависимости от состава SBN ацентричности Nb(1)- и Nb(2)-октаэдров и оптических свойств соответствующих соединений

Состав	$\Delta[(Nb(1)-O)]$, Å	$\Delta[(Nb(2)-O)]$, Å	d_{33} , 10^9 , CGSE	n_e	Δn
SBN-0.33	0.35	0.28	38	2.303	0.54
SBN-0.61	0.3	0.19	22	2.324	0.3
SBN-0.75	0.13	0.1	17	2.343	0.13
SBN-0.73 [5]	0.11	0.15			

Примечание. d_{33} — компоненты тензора квадратичной оптической восприимчивости для ГВГ излучения $1.06 \mu m$; n_e и Δn — необыкновенный показатель преломления и двупреломления для $\lambda = 0.53 \mu m$. Величины d_{33} , n_e и Δn взяты из [6].

щиеся вдоль оси c цепочки, разупорядочены. Каждый из этих кислородов заселяет с вероятностью 50% две позиции, как это показано на рис. 2. В табл. 2 сведены расстояния Nb–O для октаэдров Nb(1) и Nb(2) в структурах SBN разного состава. Атомы Nb(1) расположены на пересечении плоскостей симметрии m , а их четыре экваториальные (по отношению к оси c) атома кислорода $O(1)_{\text{equat}}$ находятся в общем положении и связаны между собой плоскостями симметрии, что обеспечивает равенство соответствующих расстояний Nb(1)– $O(1)_{\text{equat}}$. Расстояния же от атома Nb(1) до верхнего и нижнего вдоль оси c кислородов в цепочке различаются.

Иная ситуация с атомами Nb(2). Они находятся в общем положении, и расстояния до всех окружающих их атомов O кристаллографически независимы. Для упрощения анализа в Nb(2) октаэдрах можно заменить расстояния Nb(2)–O(5) до расщепления позиций кислорода и расстояния до четырех экваториальных атомов O_{equat} соответствующими средними значениями.

Как видно из табл. 2, в более симметричных Nb(1)-октаэдрах расстояния до четырех экваториальных кислородов Nb(1)– O_{equat} практически совпадают для всех составов SBN и лежат в интервале 1.95–1.96 Å. Расстояния же Nb(1)–O до верхнего и нижнего атомов O(4), образующих цепочки, параллельные оси c , значительно различаются для разных составов и лежат в пределах 1.82–2.17 Å. В Nb(2)-октаэдрах, на строение которых симметрия не налагает ограничений, разброс в соответствующих расстояниях несколько иные. Как видно из табл. 2, экваториальные (усредненные) расстояния Nb(2)– O_{equat} лежат в пределах 1.97–1.98 Å, хотя разброс индивидуальных расстояний Nb(2)– O_{equat} составляет по всем структурам 1.93–2.02 Å. Интервал же расстояний в Nb(2)–O цепочках, как и в цепочках Nb(1)–O, значительно выше и составляет 1.87–2.15 Å.

Характеристикой смещения атома Nb из центра октаэдра (ацентричность октаэдра) является разность расстояний Nb–O до верхнего и нижнего кислородов, образующих цепочку. Эти величины в Nb(1)–O и Nb(2)–O для разных составов SBN приведены в табл. 3. Важный вывод состоит в том, что ацентричность обоих октаэдров уменьшается по мере увеличения содержания в твердом

растворе стронция. Эти изменения характеризуют вариации соответствующих химических связей в кристаллах и отражают перестройку электронной структуры монокристаллов анализируемых твердых растворов.

2. Обсуждение результатов

Попытаемся на основании полученных результатов и имеющихся литературных данных проанализировать корреляцию между составом, строением и физическими свойствами этих кристаллов. (Мы не приводим здесь весьма объемных таблиц межатомных расстояний в Sr- и Ba-полиэдрах. Эти данные могут быть получены у авторов данной работы или легко вычислены по координатам атомов и размерам элементарных ячеек, приведенным в табл. 1 и в соответствующих таблицах публикаций [5–7]).

Прежде всего, сравним наши результаты с результатами работы [5], в которой исследовался монокристалл весьма близкого состава $Sr_{0.75}Ba_{0.27}Nb_2O_{5.78}$. Значения заселенностей барием широких каналов, полученные нами и авторами [5], близки 30.9 и 34.4% соответственно. Однако наши результаты и результаты работы [5] по распределению атомов Sr по двум структурным каналам существенно различаются. Еще раз подчеркнем, что в нашем случае в отличие от [5] стронций в широких каналах смещен с плоскостей симметрии m и отстоит от них на $0.255(1) \text{ Å}$. При этом суммарная заселенность двух позиций Sr (над и под m) в широких каналах составляет 57.2%; заселенность стронцием средних каналов в нашей работе равна 71.5%. Авторы [5] приводят для заселенностей Sr широких и средних каналов значения 50.3 и 82.2% соответственно. Надежность наших данных и данных работы [5] не вызывает сомнений. Выводы работы [8] позволяют утверждать, что различие в распределении Sr по каналам двух типов может быть следствием различной истории образцов, связанной с различием ростовых режимов отжига или с воздействием внешнего поля, которое использовалось в работе [5] для предварительной монодоменизации образцов. В пользу этого утверждения свидетельствует следующий факт. Авторы [5] приводят для исследуемого ими соединения $Sr_{0.75}Ba_{0.27}Nb_2O_{5.78}$ температуру фазового перехода $T_c = 348 \pm 5 \text{ K}$. Она значительно превышает ту же величину в нашем кристалле $T_c \approx 320 \text{ K}$, которая хорошо согласуется с наиболее часто встречающимися в литературе значениями для этого состава $T_c \approx 315\text{--}330 \text{ K}$ [1–4,12].

Для анализа связи свойств кристаллов SBN с их атомным строением естественно ограничиться сравнением результатов данной работы и работ [6,7], так как исследованные во всех этих работах монокристаллы выращены в идентичных условиях. При обсуждении наблюдаемых закономерностей в этих соединениях можно их надежно связывать со структурой твердых растворов указанных составов, не опасаясь влияния перераспределения атомов Sr из-за истории образцов.

Итак, сопоставим результаты исследований твердых растворов составов SBN-0.33 [6], SBN-0.61 [7] и

SBN-0.75 (настоящая работа). Наиболее важным структурным следствием изменения состава является изменение расщепления позиции Ba и Sr в широких каналах (табл. 1): в SBN-0.75 атомы Sr, смещенные с плоскости симметрии m , отстоят от нее на $0.255(1) \text{ \AA}$; в SBN-0.61 смещение Sr составляет $0.292(1) \text{ \AA}$, а в SBN-0.33 наблюдается "предельная неэквивалентность" позиций атомов Ba и Sr, поскольку пятиугольный канал заселен только барием, а четырехугольный канал — только стронцием. Уменьшение концентрации Sr в кристаллах сопровождается изменением заселенности только большого канала (увеличение заселенности позиций Ba и уменьшение заселенности Sr соответственно), тогда как заселенность среднего канала атомами Sr практически не меняется.

Та же последовательность изменения состава SBN (увеличение соотношения $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$) сопровождается снижением температуры фазового перехода и его размытием; релаксорные свойства усиливаются [1–4]. Как известно, релаксорные свойства обусловлены микроскопическим разупорядочением структуры, причем в кристаллах SBN оно связывалось с разупорядочением катионов Sr и Ba по двум структурным позициям [3,4]. Однако, согласно нашему анализу, заселенность среднего канала атомами Sr слабо зависит от состава. Поэтому мы предполагаем, что релаксорные характеристики SBN в основном определяются статистикой заселения больших (пятиугольных) каналов атомами Ba и Sr. С уменьшением концентрации Sr расщепление позиций атомов Ba и Sr (т.е. их неэквивалентность) возрастает, иными словами, возрастает упорядочение, что качественно коррелирует с зависимостью релаксорных свойств от состава и с уменьшением размытия фазового перехода.

Обсудим теперь качественную связь свойств SBN со степенью ацентричности NbO_6 -октаэдров, которая изменяется в зависимости от состава (табл. 3). Известно, что оптические свойства перовскитоподобных кристаллов ABO_6 определяются параметрами VO_6 -октаэдров [13]. Мы считаем правомерным в данном случае не исключать из рассмотрения данные [5], поскольку структурный блок VO_6 устойчив и не зависит от внешних воздействий в отличие от статистического заполнения позиций в широких и средних каналах. Действительно, расчеты асимметричности Nb(1)- и Nb(2)-октаэдров, сделанные для нашего состава $\text{Sr}_{0.746}\text{Ba}_{0.247}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и состава $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.27}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$, исследованного в [5] (табл. 3), дают сходные значения, несмотря на различие полученных заселенностей катионных позиций. Как видно из табл. 3, деформации Nb(1)- и Nb(2)-октаэдров при изменении состава очень близки.

В работе [6] в приближении модели поляризующихся Nb–O-связей в ниобатах [14] были сделаны оценки компонент тензора квадратичной оптической восприимчивости d_{ij} и, в частности, показано, что компонента d_{33} определяется разностью расстояний Nb–O до верхнего и нижнего кислородов в NbO_6 -октаэдрах. В соответствии с этим наблюдается качественная корреляция зависимостей ацентричности Nb(1)- и Nb(2)-октаэдров и значений d_{33} от состава SBN (табл. 3). Сходная ситуация была

ранее установлена в твердых растворах со структурой типа KTiOPO_4 [15]. Изоморфные замещения изменяют степень отклонения октаэдров Ti–O₆ от centrosymmetrichности, в результате чего наблюдаются значительные вариации нелинейной восприимчивости.

Таким образом, в работе проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-0.75) и проанализирована связь состав–структура–свойства для нескольких составов SBN на основании результатов настоящей работы и литературных данных. Показано, что изменение состава SBN приводит к структурным эффектам двух типов: 1) при уменьшении соотношения $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$ уменьшается заселенность только широких (пятиугольных) структурных каналов и параллельно увеличивается расщепление позиций атомов Ba и Sr в этих каналах. Можно полагать, что наблюдаемое одновременно уменьшение размытия фазового перехода и ослабление релаксорных свойств SBN связано именно в этом типом упорядочения в размещении атомов Ba и Sr; 2) с уменьшением соотношения $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$ увеличивается ацентричность октаэдров Nb(1)O₆ и Nb(2)O₆, т.е. увеличиваются величины смещения ионов Nb из центров октаэдров, что, по-видимому, ответственно за сопутствующее увеличение квадратичной оптической восприимчивости d_{33} .

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981).
- [2] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982).
- [3] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [4] J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **64**, 37 (1988).
- [5] P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968).
- [6] А.Е. Андрейчук, Л.М. Дорожкин, Ю.С. Кузьминов, И.А. Масляницын, В.Н. Молчанов, А.А. Русаков, В.И. Симонов, В.Д. Шигорин, Г.П. Шипуло. *Кристаллография* **20**, 6, 1094 (1984).
- [7] Т.С. Черная, Б.А. Максимов, И.А. Верин, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов. *Кристаллография* **42**, 3, 421 (1997).
- [8] M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith. *J. Mater. Sci.* **31**, 1435 (1996).
- [9] J.R. Carruthers, M. Grasso. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1426 (1970).
- [10] U. Zuker, K. Perenthaler, W.F. Kuhs et al. *J. Appl. Crystallography* **16**, 3, 358 (1983).
- [11] International tables for X-ray crystallography. V.IV. Kynoch press, Birmingham (1974). P. 366.
- [12] L.A. Bursill, Peng Jin Lin *Philos. Mag.* **B54**, 2, 157 (1986).
- [13] M. DiDomenico, S.H. Wemple. *J. Appl. Phys.* **40**, 2, 720 (1969).
- [14] C.R. Jeggo, G.D. Boyd. *J. Appl. Phys.* **41**, 2741 (1970).
- [15] Н.И. Сорокина, В.И. Воронкова, В.К. Яновский, И.А. Верин, В.И. Симонов. *Кристаллография* **41**, 3, 457 (1996).