### 06,11

# Формирование кластерной структуры в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

© Л.А. Шилкина, П.Г. Гринь, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, Ю.И. Юрасов, О.Н. Разумовская

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lid-shilkina@yandex.ru

#### (Поступила в Редакцию 10 августа 2015 г.)

Рассчитаны величины микродеформаций кристаллической решетки в ромбоэдрической и тетрагональной областях фазовой диаграммы системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  и построены их зависимости от концентрации титана. На основе анализа этих зависимостей сделано заключение о том, что в интервале 0.11 < x < 0.12 появляются кластеры тетрагональной фазы, а в интервале 0.725 < x < 0.750 — кластеры ромбоэдрической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части госзадания (тема № 1927, задание № 3.1246.2014/К, проект № 213.01-2014/012-ВГ) и ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007).

### 1. Введение

Образование и развитие объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба (кластеров) — зародышей новых фаз в системах, испытывающих концентрационные фазовые переходы (ФП) с изменением симметрии кристаллической решетки морфотропные ФП (МФП), играют существенную роль в формировании макроскопических свойств этих объектов. Процесс зарождения новых фаз (кластерных структур) подробно описан в [1]. В [2] на примере твердых растворов (ТР) бинарной системы на основе ниобата натрия и многокомпонентной системы на основе цирконата-титаната свинца показано, что формирование кластерных структур по мере приближения к МФП проходит в несколько этапов, каждый из которых приводит к изменению макросвойств объектов. Наибольший интерес с этой точки зрения представляет система PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> — основа многих промышленных сегнетопьезокерамических материалов, так как она имеет две области сосуществования фаз с различной симметрией кристаллической решетки (морфотропные области — MO): первая — с ромбической (R) и ромбоэдрической (*Rh*) в интервале  $0.040 < x \le 0.065$ , вторая — с *Rh*- и тетрагональной (*T*) симметрией в интервале 0.445 < x ≤ 0.490. Исследованию этой системы посвящено множество работ [3-12] (см. также ссылки в [3]). Нами в [13-21] изучены процессы формирования кристаллической структуры, микроструктуры и электрофизических свойств ТР этой системы в интервале  $0 \le x \le 1.00$  и построена ее фазовая диаграмма (ФД). В [16,20] мы высказали предположение о том, что в интервале 0.09 < x < 0.10 исчезают кластеры *R*-фазы, что согласуется с данными [22], а в интервале концентраций  $0.11 \le x \le 0.12$  в *Rh*-области образуются кластеры Т-фазы. Подобное предположение делают и авторы [23], которые, используя данные нейтронной дифракции, методом Ритвельда уточнили структуру ТР из Rh-области. Ими обнаружено, что наряду с характерными для *Rh*-симметрии смещениями Pb<sup>2+</sup> в направлении [111] имеют место смещения Pb<sup>2+</sup> вдоль направлений (100),

которые рассматриваются как предшественники Т-фазы. Авторы [24] исследовали ТР системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> с x = 0.04, 0.14, 0.23 и также высказали предположение о том, что в Rh-фазе существуют локально упорядоченные области с другой симметрией, отличающейся от симметрии средней кристаллической решетки. Таким образом, существование в *Rh*-области системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> кластеров *R*-фазы вблизи первой МО и Т-кластеров задолго до второй МО установлено как в наших исследованиях, так и другими авторами, причем в наших работах достаточно точно указаны концентрации, при которых происходят эти изменения структуры, так как изучение ТР проводилось с малым концентрационным шагом. О появлении же Rh-кластеров в T-области ФД названной системы нет достаточной информации. В [25], исследуя пленки состава PbZr<sub>0.35</sub>Ti<sub>0.65</sub>O<sub>3</sub> толщиной 4000 Å, авторы установили их сложный состав, включающий фракции Rh- и T-фаз, объемная доля которых зависит от температуры обжига пленки. В [20] мы высказали предположение о появлении кластеров *Rh*-фазы в интервале 0.675 < x < 0.800. Такой широкий интервал и ограниченность литературных данных требуют более детального изучения процессов возникновения кластерной структуры в Т-фазе. Наиболее информативным методом выявления такой структуры является определение величины микродеформации  $\Delta d/d$  (где d межплоскостное расстояние) в зависимости от концентрации компонентов ТР. При сохранении когерентности в процессе роста кластеров в плоскости их сопряжения с матрицей возникают значительные упругие деформации, нарастающие по мере увеличения их размеров. По мере увеличения размера кластеров до критического, а также их количества с определенного момента процесс становится лавинообразным, что вызывает резкое возрастание микродеформаций [1]. Достигнув предела упругой деформации, система переходит в фазу пластической деформации с разрывом когерентной связи исходной и новой фаз и выделением последней в самостоятельную структурную единицу. Это сопровождается резким уменьшением микродеформаций и релаксацией напряжений. Таким образом, следя за их "жизненным" циклом, можно изучить процессы формирования новых фаз (кластеризацию структуры) в исследуемой системе.

В связи с изложенным выше цель работы состоит в том, чтобы на основе анализа зависимостей величины  $\Delta d/d$  от концентрации титана подтвердить концентрационные интервалы образования кластерных структур в *Rh*-области ФД системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> и установить в *T*-области концентрационный интервал, в котором появляются *Rh*-кластеры.

## Методы получения и исследования образцов

Объекты исследования — ТР системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. ТР изучены в интервалах  $0.07 \le x \le 0.12$  с концентрационным шагом  $\Delta x = 0.01; 0.12 < x \le 0.20$  с шагом  $\Delta x = 0.02$ ;  $0.60 \le x \le 1.00$  с шагом  $\Delta x = 0.025$ . Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом при температурах  $T_1 = T_2 = 870^{\circ}$ С и длительностях изотермических выдержек  $\tau_1 = \tau_2 = 7 \, {
m h} \, {
m c}$  последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах  $T_{\rm sin} = 1220 - 1240^{\circ} {\rm C}$  (в зависимости от состава),  $\tau_{\rm sin} = 3\,{\rm h}$ . Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (отфильтрованное СоКа-излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Исследовались измельченные объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе приготовления керамик. Параметры перовскитной ячейки определялись по стандартной методике [26], микродеформации  $\Delta d/d$  в Rh-области рассчитывались аналитически методом аппроксимации по двум одиночным рентгеновским линиям, которые представляют собой два разных порядка отражения от одной плоскости: 100 и 200 [27]. В Т-области одиночными рентгеновскими линиями являются линии 111 и 222, но для расчета микродеформаций аналитический метод аппроксимации не подходит, так как линия в области малых углов очень узкая и отношение  $\beta_{222}/\beta_{111}$  практически равно отношению tg  $\theta_{222}$ / tg  $\theta_{111}$  ( $\beta$  — физическое уши-рение рентгеновской линии,  $\theta$  — угол дифракции). Это свидетельствует о том, что уширение линий в области больших углов вызвано только микродеформациями, и для их расчета использовалась формула  $\Delta d/d = \beta_{222}/(4 \operatorname{tg} \theta_{222})$  [28].

Высокотемпературные диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  в широком интервале температур и частот) изучались на неполяризованных образцах ТР при помощи специального стенда, сконструированного в НИИ физики ЮФУ с использованием измерителя иммитанса Е7-20 [29]. Исследования проводились в автоматическом режиме в интервале температур 25–700°С и частотном диапазоне 25–10<sup>6</sup> Hz [30]. Глубина диэлектрической дисперсии определялась в соответствии с [31] как разность значений относительной диэлектрической проницаемости на частотах, соответствующих началу и окончанию диэлектрической дисперсии при комнатной температуре по формуле  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0) = [(\varepsilon/\varepsilon_0)_{25 \text{ Hz}} - (\varepsilon/\varepsilon_0)_{1 \text{ MHz}}].$ 

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена ФД системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  при комнатной температуре по данным [20]. Из рисунка видно, что с ростом *x* внутри односимметрийных полей



Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров и объемов ячейки твердых растворов системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> в интервале  $0 \le x \le 1.00$  по данным [20]:  $1 - c, 2 - a, 3 - \alpha$ ,  $4 - V_{\text{exp}}, 5 - V_{\text{th}}, 6 - (c/a - 1)$ . Расшифровка фаз: I — R  $(0 \le x \le 0.04)$ ; II —  $R + Rh_1$  (0.04 <  $x \le 0.065$ ); III —  $Rh_1$  $(0.065 < x < 0.20); \text{ IV} - Rh_1 + Rh_2 (0.20 < x < 0.22); \text{ V} - Rh_2$  $(0.22 < x \le 0.24)$ ; VI —  $Rh_2 + Rh_3$   $(0.24 < x \le 0.26)$ ; VII —  $Rh_3$  $(0.26 < x \le 0.28)$ ; VIII —  $Rh_3 + Rh_4$   $(0.28 < x \le 0.30)$ ; IX —  $Rh_4$  $(0.30 < x \le 0.34); X - Rh_4 + Rh_5 (0.34 < x \le 0.35); XI - Rh_5$  $(0.35 < x \le 0.39);$  XII —  $Rh_5 + Rh_6$   $(0.39 < x \le 0.41);$  XIII —  $Rh_6$  (0.41 <  $x \le 0.425$ ); XIV —  $Rh_6 + Rh_7$  (0.425 <  $x \le 0.44$ );  $Rh_7$ XV \_\_\_\_  $(0.44 < x \le 0.445);$  $XVI - Rh_7 + Psk_1$  $(0.445 < x \le 0.45)$ ; XVII —  $Rh_7 + Psk_1 + Psk_2$   $(0.45 < x \le 0.455)$ ; XVIII —  $Rh_7 + Psk_1 + Psk_2 + T_1$  (0.455 <  $x \le 0.48$ ); XIX —  $Psk_2 + T_1$  (0.48 <  $x \le 0.49$ ); XX -  $T_1$  (0.49 <  $x \le 0.50$ );  $T_1 + T_2$ XXI —  $(0.50 < x \le 0.515);$ XXII  $T_{2}$  $(0.515 < x \le 0.65);$  XXIII —  $T_2 + T_3$   $(0.65 < x \le 0.725);$ XXIV  $- T_3$  $(0.725 < x \le 0.75);$ XXV —  $T_{3} + T_{4}$  $(0.75 < x \le 0.775);$  XXVI —  $T_4$  $(0.775 < x \le 0.925);$ XXVII —  $T_4 + T_5$  (0.925 <  $x \le 0.95$ ); XXVIII —  $T_5$  $(0.95 < x \le 1.00).$ 



**Рис. 2.** Зависимости от *х* угла  $\alpha$ , объема *V* ромбоэдрической ячейки, микродеформации  $\Delta d/d$  в направлениях (100) и глубины дисперсии относительной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре в интервале частот измерительного поля 25–10<sup>6</sup> Hz для твердых растворов PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Названия фаз даны в соответствии с [20]. На вставке показана глубина дисперсии в области зарождения кластеров ромбической фазы.

(Rh и T) однофазные состояния сменяются областями сосуществования фазовых состояний, расшифровка фаз дана в подписи к рисунку. Исследуемый в настоящей работе интервал  $0.07 \le x \le 0.20$  охватывает область фазового состояния  $Rh_1$ , а интервал  $0.60 \le x \le 1.00$  включает в себя области как фазовых состояний, так и их сосуществования.

На рис. 2 приведены зависимости углового параметра  $\alpha$ , объема V ромбоздрической ячейки и микродеформации  $\Delta d/d$  в направлениях (100) от x. Зависимость  $\Delta d/d(x)$  полностью отражает изменение кластерной структуры в этой области ФД: рост  $\Delta d/d$  в интервале x = 0.10-0.08 при уменьшении концентрации Ті связан с появлением зародышей *R*-фазы, их ростом и разрывом связи с исходной структурой вблизи x = 0.08, при x = 0.065 следы *R*-фазы уже фиксируются рентгенографически [20]. При x = 0.10-0.11 микродеформации не изменяются, в интервале 0.11 < x ≤ 0.14 резко возрастают, а в интервале  $0.14 < x \le 0.16$  еще более резко уменьшаются. Все это происходит в соответствии с зарождением кластеров T-фазы при x = 0.11 - 0.12, их развитием при x = 0.12 - 0.14 и отделением в самостоятельную структурную единицу вблизи x = 0.16. Лальнейший постепенный рост  $\Delta d/d$  обусловлен переходом в область ФД с частой сменой фазовых состояний и близостью перехода из низкотемпературной Rh-фазы R3c в высокотемпературную R3m. Параметр  $\alpha$  и объем V ячейки в точках максимума  $\Delta d/d$  откликаются скачкообразным уменьшением и изменением наклона, соответственно.

На рис. З приведены зависимости параметров a, c, объема V тетрагональной ячейки и микродеформации в направлениях (111) от x. В отличие от предыдущего случая концентрационный интервал предполагаемого появления кластеров Rh-фазы насыщен областями сосуществования фазовых состояний. Однако это не помешало установить его точно в пределах концентрационного шага. Из рис. 3 видно, что на границах смены фазовых состояний  $\Delta d/d(x)$  имеет широкие малоинтенсивные максимумы, но при x = 0.750 - 0.725 в сторону уменьшения концентрации титана микродеформации резко увеличиваются, а в интервале x = 0.725 - 0.700еще более резко уменьшаются. Аналогичная картина наблюдалась и в Rh-фазе. Поскольку фазовые состояния имеют одинаковую симметрию и очень близкие параметры ячейки, их смена не должна привести к большим локальным искажениям кристаллической решетки и вызвать большие микродеформации. Появление кластеров с другой симметрией, когерентно связанных с исходной кристаллической решеткой, как показано в Rh-области, приводит к их значительному увеличению. Поэтому можно утверждать, что в интервале 0.750 > x > 0.725 зарождаются кластеры *Rh*-фазы, в точке максимума  $\Delta d/d(x)$  при x = 0.725 происходит разрыв их связи с матрицей, который заканчивается при x = 0.70. Более жесткая структура в *T*-фазе по сравнению с Rh-фазой откликнулась едва заметным



**Рис. 3.** Зависимости от *x* параметров *a* (1), *c* (2), объема *V* (3) тетрагональной ячейки, микродеформации  $\Delta d/d$  (4) в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и глубины дисперсии относительной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре до (5) и после (6) нагрева твердых растворов PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> в интервале частот измерительного поля 25–10<sup>6</sup> Hz. Названия фаз даны в соответствии с [20].



**Рис. 4.** Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  для твердых растворов системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> при различных частотах f измерительного электрического поля.

изменением наклона зависимости a(x) в точке максимума  $\Delta d/d(x)$ : в чистой *T*-фазе коэффициент линейного расширения равен  $6 \cdot 10^4 \,(\text{mol.}\%)^{-1}$ , а в гетерогенной области —  $5 \cdot 10^4 \,(\text{mol.}\%)^{-1}$ .

Влияние кластеризации структуры в начальном этапе этого процесса на электрофизические свойства может быть не очень сильно выражено, поскольку последние являются макроскопическими характеристиками. Однако есть величина, чувствительная и к мезоскопическому характеру структуры сегнетоэлектрика. Это глубина дисперсии относительной диэлектрической проницаемости  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$ . На рис. 4 приведены зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  для трех ТР из *Rh*- и *T*-фаз в интересующем нас интервале концентраций, на вставках показаны спектры при близких к комнатной температуре. Зависимости  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  от *x* приведены на рис. 2, 3.

Из рис. 2 видно, что после зарождения Т-кластеров  $(x > 0.12) \Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  растет вместе с ростом их количества и размера до момента отделения от исходной структуры (x > 0.14). Далее начинает превалировать процесс слияния зародышей новой фазы и, как следствие, уменьшается количество границ раздела, при этом  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$ замедляет свой рост и немного уменьшается. Такая же картина имеет место при зарождении *R*-кластеров (вставка на рис. 2), но изменение  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  значительно меньше и происходит в более узком концентрационном интервале. Это связано с тем, что сегнетоактивный ион  $Pb^{2+}$  и в *R*-, и в *Rh*-фазе смещается одинаково вдоль направления (110) [32] и для образования зародышей новой фазы требуется значительно меньше энергии. В Т-фазе с ростом х увеличивается степень тетрагональности ячейки *с*/*а* и структура ТР становится значительно более жесткой, чем в Rh-фазе. Поэтому зависимость  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  от x может менее активно, чем в Rh-фазе, откликаться на кластеризацию структуры. Кроме того, картина осложняется еще и тем, что по мере приближения к титанату свинца происходит саморазрушение керамики, которому предшествуют возникающие в ней из-за большого значения с/а напряжения [33]. На рис. 3 приведены зависимости  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  от x при комнатной температуре до и после нагрева образца. Видно, что до нагрева на зависимости  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  от x не фиксируются никакие максимумы, в то время как в интервале 0.725 > x > 0.70, где происходит отрыв зародышей новой фазы и увеличивается число границ между матрицей и кластерами, должен быть максимум  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$ . Однако скорость, с которой уменьшается глубина дисперсии  $(\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0))'$ , при увеличении концентрации Zr (см. вставку на рис. 3) резко падает при x = 0.75. На зависимости  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$ , измеренной после нагрева образцов, четко виден небольшой максимум именно при x = 0.70, как и должно быть.

## 4. Заключение

Построены зависимости величин микродеформаций  $\Delta d/d$  от концентрации титана в Rh- и T-областях ФД системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, на основании которых сделано заключение, что в Rh-области ФД кластеры T-фазы появляются в интервале 0.11 < x < 0.12, а в T-области кластеры Rh-фазы появляются в интервале 0.725 < x < 0.750.

Изучены дисперсионные спектры относительной диэлектрической проницаемости исследуемых TP в диапазоне частот измерительного поля  $25-10^6$  Hz. Анализ зависимостей глубины дисперсии  $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)$  от *x* показал их полное соответствие развитию кластерной структуры в твердых растворах системы.

Полученные результаты представляют научный интерес и их целесообразно использовать при анализе закономерностей формирования макроскопических свойств керамики на основе системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

### Список литературы

- [1] В.И. Архаров. Проблемы современной физики. Наука, Л. (1980). С. 357.
- [2] С.В. Титов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская, С.И. Шевцова, Е.М. Кузнецова. Письма в ЖТФ 26, 18, 9 (2000).
- [3] B. Noheda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. 6, 27 (2002).
- [4] Н.Г. Леонтьев, Е.Г. Фесенко, В.Г. Смотраков. ФТТ 25, 1958 (1983).
- [5] Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. ФТТ 28, 324 (1986).
- [6] Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, С.Г. Шмалько, А.Т. Козаков. Кристаллография 32, 1049 (1987).
- [7] В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.Г. Фесенко. ФТТ 31, 6, 156 (1989).
- [8] V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, E.G. Fesenko. Ferroelectrics 110, 137 (1990).
- [9] Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, Н.А. Корчагина, В.Г. Кузнецов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 589 (2008).
- [10] A.A. Spivakov, Yu.N. Zakharov, N.V. Ter-Oganessian, A.G. Lutokhin, E.M. Panchenko, V.P. Sakhnenko. Solid State Sci. 40, 105 (2015).
- [11] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland. J. Am. Ceram. Soc. 78, 2815 (1995).
- [12] F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, C. Galassi. Phys. Rev. B 87, 094 108 (2013).
- [13] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрюшина. ФТТ 50, 8, 1469 (2008).
- [14] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрюшина. ФТТ 51, 5, 958 (2009).
- [15] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina, S.V. Titov, V.V. Titov, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina. Ceram. Int. **39**, *1*, 753 (2013).
- [16] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina. Ceramics Int. 39, 2, 1285 (2013).
- [17] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina. Ceramics Int. **39** *3*, 2889 (2013).
- [18] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, I.M. Shmitko, L.A. Shilkina, K.P. Andrushin, Yu.I. Yurasov, S.I. Dudkina. Ceramics Int. **39**, *4*, 3979 (2013).
- [19] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andrushin, Yu.I. Yurasov, S.I. Dudkina. Ceramics Int. 39, 7, 7635 (2013).
- [20] Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андрюшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская. ФТТ 57, 712 (2015).
- [21] А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, И.Н. Андрюшина, Ю.И. Юрасов, К.П. Андрюшин, О.Н. Разумовская. ФТТ 57, 2358 (2015).
- [22] J. Ricote, D.L. Corcer, R.W. Whatmore, S.A. Impey, A.M. Glazer, J. Dec, K. Roleder. J. Phys.: Condens. Matter 10, 1767 (1998).
- [23] D.L. Corcer, A.M. Glazer, R.W. Whatmore, A. Stallard, F.J. Fauth. J. Phys.: Condens. Matter 10, 6251 (1998).

- [24] B. Noheda, J.A. Gonzalo, M. Hagen. J. Phys.: Condens. Matter 11, 3959 (1999).
- [25] M.B. Kelman, P.C. McIntyre, B.C. Gruverman. J. Appl. Phys. 94, 5210 (2003).
- [26] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [27] В.П. Нагорнов. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Машиностроение, Л. (1982). В. 28. С. 67–71.
- [28] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Металлургия, М. (1970). 368 с.
- [29] Ю.И. Юрасов. Патент на полезную модель. Рег. № 66552 от 10.09.2007. Решение о выдаче патента от 21.05.2007. Заявка 2007102548 от 23.01.2007 (приоритет). Опубл. 10.09.2007. Бюл. № 25.
- [30] А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Павелко, И.А. Вербенко. Методика ГСССД. Аттестат № 212 от 15.05.2013 г. Зарегистрир. в Рос. научн.-техн. центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия (ФГУП "Стандартинформ"), М. № ГСССД МЭ 212-2013.
- [31] Материалы диэлектрические. Термины и определения. ГОСТ 21515-76.
- [32] W. Dmowski, T. Egami, L. Farber, P.K. Davies. Fundamental Physics of Ferroelectrics. Proc. AIP Conf. 11th Williamsburg Workshop. Virginia, USA (2001). V. 582. P. 33.
- [33] Е.И. Бондаренко, В.Д. Комаров, Л.А. Резниченко, В.А. Чернышков. ЖТФ 58, 9, 1771 (1988).