

06,11

## К вопросу о фазовой диаграмме твердых растворов $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

© Л.С. Камзина, И.П. Пронин

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 мая 2023 г.

В окончательной редакции 13 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 июня 2023 г.

В твердых растворах  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  изучался вопрос взаимосвязи между концентрацией  $\text{BaTiO}_3(x)$  и наличием релаксорных свойств, а также, при какой величине  $x$  пропадают эти свойства. С этой целью проводились диэлектрические измерения поляризованных и неполяризованных соединений в широком интервале концентраций  $x$   $0.05 < x < 0.45$ . Исследовались керамические и монокристаллические образцы. Обнаружено, что в исследуемом интервале концентраций  $x$  релаксорные свойства существуют и нормального сегнетоэлектрического состояния достичь не удастся. Это противоречит ряду литературных данных, в которых релаксорные свойства пропадают уже при  $x = 0.18$ . Высказано предположение, что разные величины  $x$ , при которых теряются релаксорные свойства, могут быть связаны с разными размерами и числом полярных нанодоменов в кубической эргодической фазе, возникающими в результате синтеза керамики из-за разной температуры спекания и плотности образцов. Сделан вывод, что величина  $x$ , при которой пропадают релаксорные свойства, не является постоянной для всех соединений  $\text{NBT}-x\text{BT}$  и может меняться в зависимости от условий синтеза

**Ключевые слова:** бессвинцовые сегнетоэлектрики, релаксоры, фазовая диаграмма.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56254.97

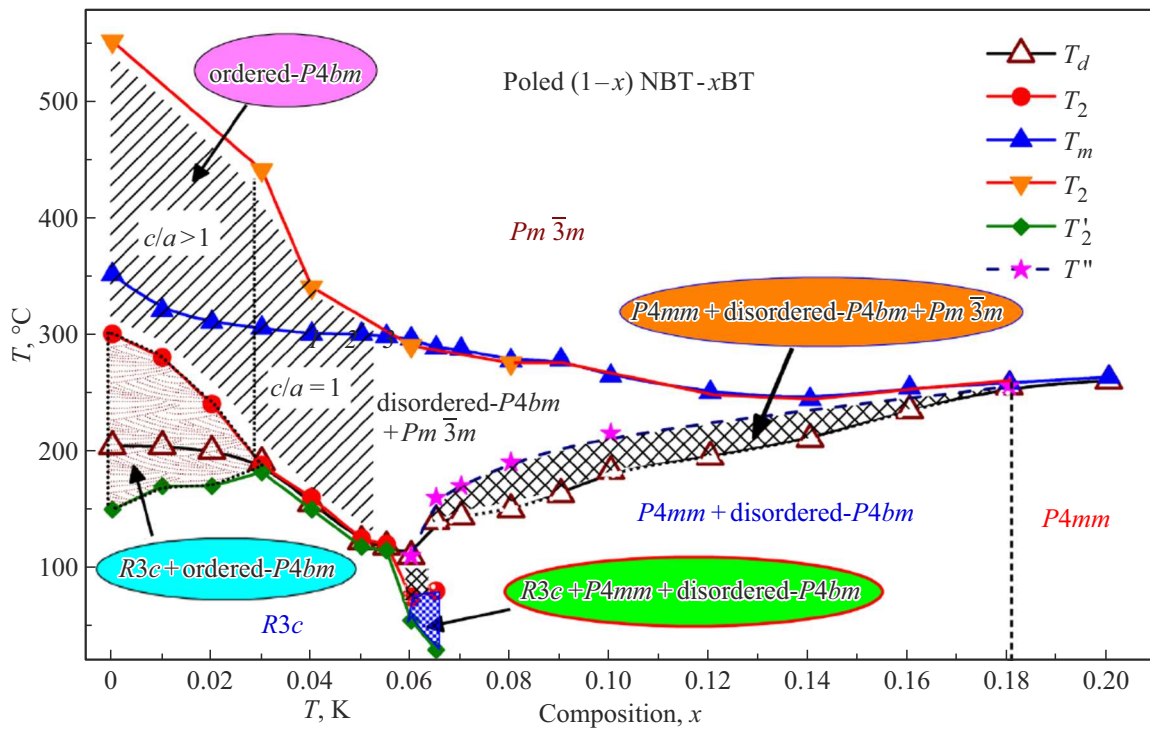
### 1. Введение

Оксидные пьезоэлектрики со структурой перовскита интенсивно используются в актюаторах, ультразвуковых двигателях и датчиках. Несмотря на то, что в последние почти пять десятилетий пьезоэлектрики на основе цирконата-титаната свинца (PZT) были наиболее предпочтительными для применений, новые законы/правила за последние два десятилетия заставили научно-техническое сообщество искать бессвинцовые альтернативы [1]. Это привело к разработке бессвинцовых пьезоэлектрических материалов, которые обладают большими электромеханическими свойствами вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ). Одними из наиболее перспективных бессвинцовых составов являются релаксоры  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (NBT- $x$ BT) [2,3], которые при приложении большого электрического поля превращаются в сегнетоэлектрик. МФГ между ромбоэдрической и тетрагональной фазами в NBT- $x$ BT существует при концентрациях Ba 6–8 mol%. Несмотря на более низкие пьезоэлектрические свойства NBT- $x$ BT ( $d_{33} \sim 150-200$  pC/N) по сравнению с PZT и другими свинцовосодержащими соединениями, они имеют ряд важных преимуществ, а именно, легкость воспроизведения свойств при их синтезе, а также умеренно высокие значения температуры Кюри. Более того, при использовании образцов бессвинцовой керамики NBT- $x$ BT в преобразователях Ланжевена для ультразвуковой очист-

ки, скорость вибрации была выше, чем у PZT при той же подводимой мощности. NBT- $x$ BT демонстрирует очень стабильные электромеханические свойства в широком диапазоне скоростей вибрации. Эта стабильность является ключом к увеличению выходной мощности в мощных устройствах следующего поколения [4,5].

Ниже температуры Бернса, при которой возникают полярные нанодомены (PNR), определяющие необычные свойства релаксоров, в них существует еще несколько характерных температур. Температура максимума диэлектрической проницаемости ( $T_{\max \epsilon}$ ), зависящая от частоты, температура  $T_{FR}$  — температура перехода из сегнетоэлектрической в релаксорную фазу поляризованных образцов и температура  $T_d$  — температура деполяризации предварительно поляризованных образцов.

В некоторых релаксорах, таких как 9/65/35PLZT и  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN), было найдено, что процесс деполяризации имеет общее происхождение с температурой  $T_{FR}$  и температуры  $T_{FR}$  и  $T_d$  совпадают [6,7]. В то же время в ряде других релаксоров, к которым относится NBT и твердые растворы на его основе, температуры  $T_{FR}$  и  $T_d$  отличаются друг от друга. Было замечено, что в соединениях NBT- $x$ BT, особенно в составах, лежащих на МРВ, в которых наблюдается сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз, температура  $T_d$  может быть ниже, выше или равна  $T_{FR}$  в зависимости от содержания  $x$  [8–12]. После приложения электрического поля возникшее сегнетоэлектрическое



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма поляризованных соединений  $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ .  $T_d$ —температура деполяризации,  $T_2$  — температура фазового перехода из ромбоэдрической  $R3c$  в тетрагональную  $P4bm$  фазу,  $T_{\text{max}\epsilon}$  — температура максимума диэлектрической проницаемости,  $T_1$  — температура перехода из тетрагональной  $P4bm$  в кубическую  $Pm\bar{3}m$  фазу,  $T_2'$  — температура, соответствующая началу октаэдрического наклона,  $T''$  — температура фазового перехода из тетрагональной  $P4mm$  в кубическую  $Pm\bar{3}m$  фазу [10].

состояние и макроскопическая поляризация при температурах выше  $T_d$  разрушаются. Домены начинают колебаться за счет термической активации, но взаимосвязь локальных диполей внутри доменов не теряется. После нагрева образца выше температуры  $T_{FR}$  домены распадаются на полярные области, и образец переходит в релаксорное состояние [12]. Таким образом, температура  $T_{FR}$  является верхней границей деполяризации. О таком двухэтапном процессе деполяризации в составах в  $\text{NBT}-6\text{BT}$  подробно описано в работах [12–15]. Однако, другие исследователи [16,17] не наблюдали сдвига между температурами  $T_d$  и  $T_{FR}$  в соединениях  $\text{NBT}-6\text{BT}$ .

Измерения кристаллических образцов  $\text{NBT}-x\text{BT}$  с разным  $x$ , проведенные в [18] показали, что оба эти сценария возможны, т.к.  $T_d$  и  $T_{FR}$  не обязательно должны совпадать. Разное взаиморасположение температур  $T_d$  и  $T_{FR}$  свидетельствует о том, что как прямой переход в эргодическое релаксорное состояние ( $T_d = T_{FR}$ ), так и предварительная детекстуризация поляризации домена ( $T_d < T_{FR}$ ) может вызвать деполяризацию.

Во многих работах [8,10,19–24] были построены фазовые диаграммы зависимости характерных температур для поляризованных и неполяризованных соединений  $\text{NBT}-x\text{BT}$  от величины  $x$ . В качестве примера на рис. 1 приведена фазовая диаграмма из работы [10] для поляризованных образцов. Аналогичная диаграмма получена в этой же работе для неполяризованных образцов, с той

лишь разницей, что вместо температуры  $T_d$  используется температура Фогеля–Фулчера ( $T_{VF}$ ), ниже которой замерзают динамические PNR. Небольшое различие в этих диаграммах, как следует из работы, наблюдается только для  $x < 0.07$ . При  $x = 0$  температура  $T_d$  ниже температуры  $T_{FR}$  почти на 100 градусов. По мере увеличения  $x$  обе температуры понижаются и при  $x \sim 0.06$  они практически совпадают, что указывает на то, что процесс деполяризации заканчивается при фазовом переходе сегнетоэлектрик-релаксор  $T_{FR}$ . Аномалия при  $T_{FR}$  на температурной зависимости диэлектрической проницаемости связана со смешанным вкладом от перехода из ромбоэдрической  $R3c$  фазы в тетрагональную  $P4bm$  фазу и тепловой эволюцией полярных  $P4bm$  нанодоменов [11–13,21].

Кроме того, из фазовой диаграммы видно, что составы с  $0.10 < x < 0.18$  обнаруживают при температурах ниже  $T_d$  только тетрагональное искажение с разупорядоченными полярными нанодоменами (PNR) тетрагональной  $P4bm$  фазы и областями тетрагональной высокотемпературной  $P4mm$  фазы с дальним порядком. Области ромбоэдрической фазы перестают существовать в составах с  $x > 0.1$  уже при комнатной температуре. Выше  $T_d$  в этих составах наблюдается релаксорная фаза, в которой разупорядоченные области  $P4bm$  фазы сосуществуют с областями кубической  $m\bar{3}m$  фазы. По мере приближения состава к  $x = 0.18$  область суще-

ствования этой релаксорной фазы сужается, и образец из тетрагональной фазы сразу переходит в кубическую, минуя релаксорную фазу.

В составах с  $x > 0.06$  температура  $T_d$  начинает повышаться и приближаться к температуре максимума диэлектрической проницаемости и, как следует из работы [10], при  $x = 0.18$  эти температуры ( $T_d = T_{\max \epsilon}$ ) совпадают и образец становится нормальным сегнетоэлектриком.

Кардинальные разногласия в литературе связаны как раз с тем, при каком твердые растворы NBT– $x$ BT теряют релаксорные свойства и становятся нормальными сегнетоэлектриками. Так в работе [19] при исследовании керамических образцов NBT– $x$ BT  $0.1 < x < 0.9$  было обнаружено, что сегнетоэлектрическое релаксорное поведение наблюдается в широком ряду концентраций BaTiO<sub>3</sub> вплоть до  $x = 0.9$ , стабильность которого уменьшается с увеличением  $x$ . Только для соединений с очень низким содержанием NBT ( $x \sim 0.9$ ) наблюдается нормальный сегнетоэлектрический-параэлектрический фазовый переход, характерный для чистого BaTiO<sub>3</sub>. В работе [20] авторы также показали, что в составах NBT– $x$ BT с  $x = 0.2$  температура  $T_d$  не совпадает с  $T_{\max \epsilon}$  и наблюдается релаксорное поведение.

В связи с разными и противоречивыми выводами, приведенными в литературе [10,19,20], которые касались поведения характерных температур ( $T_{\max}$ ,  $T_d$  и  $T_{FR}$ ) в составах с разным  $x$ , а также предельного значения  $x$ , при котором пропадают релаксорные свойства, в настоящей работе мы предполагаем выяснить факт наличия (или отсутствия) релаксорных свойств в монокристаллических и керамических твердых растворах NBT– $x$ BT в широком интервале концентраций BaTiO<sub>3</sub>  $0.05 < x < 0.45$ .

## 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Исследовались керамические образцы NBT– $x$ BT с концентрацией Ba от 10 до 45% ( $0.1 < x < 0.45$ ), а также монокристаллический образец NBT–0.05BT с концентрацией Ba 5%. Керамические образцы располагались с тетрагональной стороны фазовой диаграммы, а образец NBT–0.05BT — с ромбоэдрической. Напомним, что МФГ в NBT– $x$ BT существует при концентрациях Ba  $x = 6–8 \text{ mol}\%$ . Рентгеновские измерения подтвердили образование NBT– $x$ BT твердых растворов во всех изученных соединениях. Во всех исследуемых образцах в отсутствие электрического поля наблюдалась макроскопическая кубическая фаза с областями тетрагональной симметрии в керамических образцах и ромбоэдрической в NBT–0.05BT.

Керамические образцы с  $0.1 < x < 0.45$  готовились по обычной керамической технологии. Образцы толщиной 1–1.5 mm вырезались из объемного образца,

шлифовались и на них наносились серебряные электроды. Выращивание монокристаллов NBT–0.05BT подробно описано в работе [25]. Концентрация BaTiO<sub>3</sub> в исходном состоянии определялась с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии.

Изучались диэлектрические свойства как неполяризованных, так и частично поляризованных образцов. Из-за технических ограничений напряженность постоянного электрического поля, прикладываемого к образцу, не превышала 15 kV/cm. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на частотах 1 kHz и 1 MHz в температурном интервале 290–650 K.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

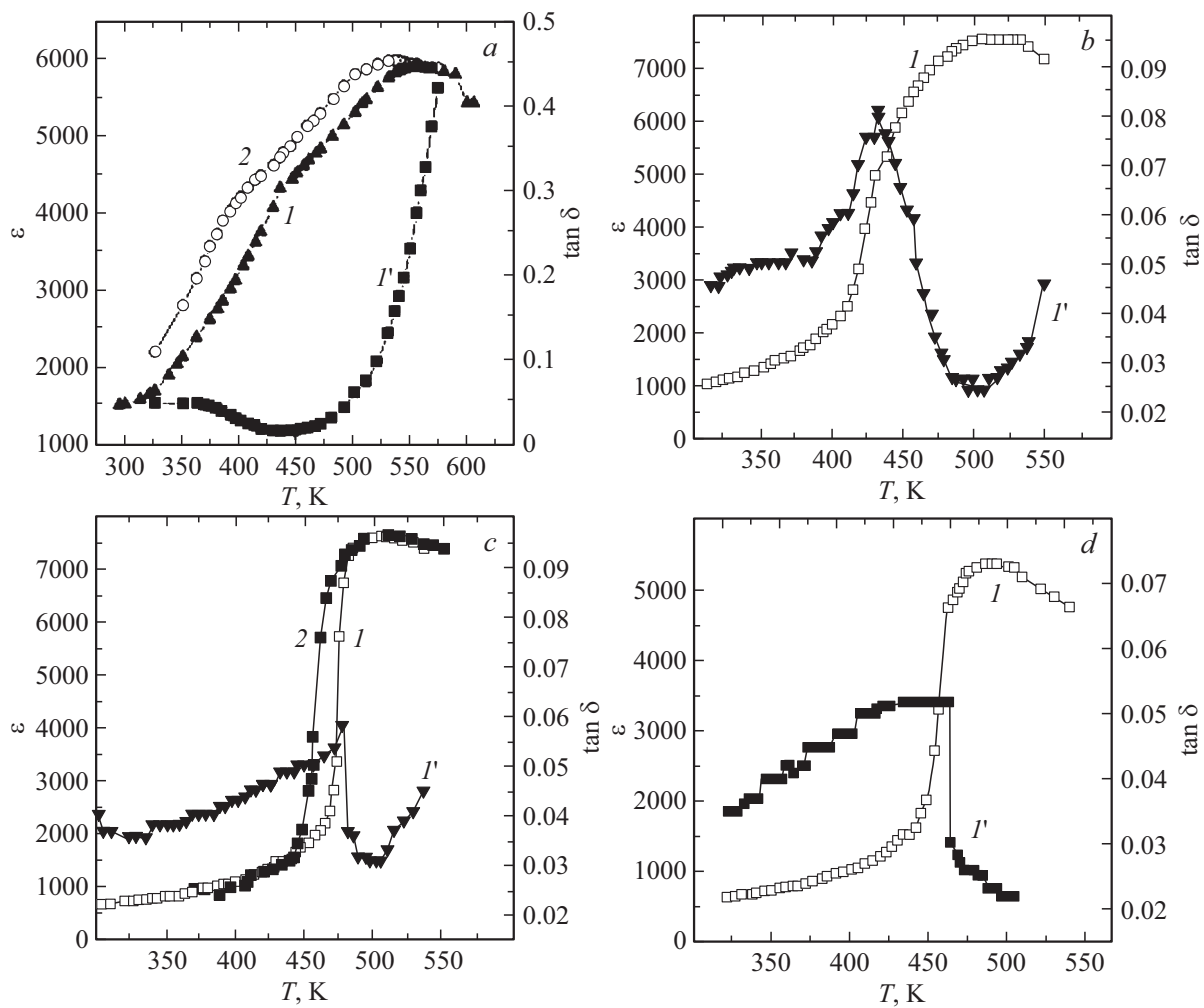
На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) для неполяризованных образцов с разными концентрациями BaTiO<sub>3</sub>( $x$ ).

Как видно из рисунка, во всех исследуемых образцах кроме основного максимума  $\epsilon$  при температуре Кюри, соответствующего переходу в кубическую фазу, при более низких температурах заметна небольшая аномалия, которая при малых  $x$  ( $x = 0.05$ ) проявляется в виде небольшого перегиба на кривой  $\epsilon$ , а при больших концентрациях  $x$  — в виде максимума  $\tan \delta$ . Эта температура соответствует фазовому переходу в релаксорную тетрагональную фазу ( $T_{FR}$ ). Следует отметить, что температуры  $T_{\max \epsilon}$  и  $T_{FR}$  не совпадают, причем, чем больше величина  $x$ , тем меньше разница между ними.

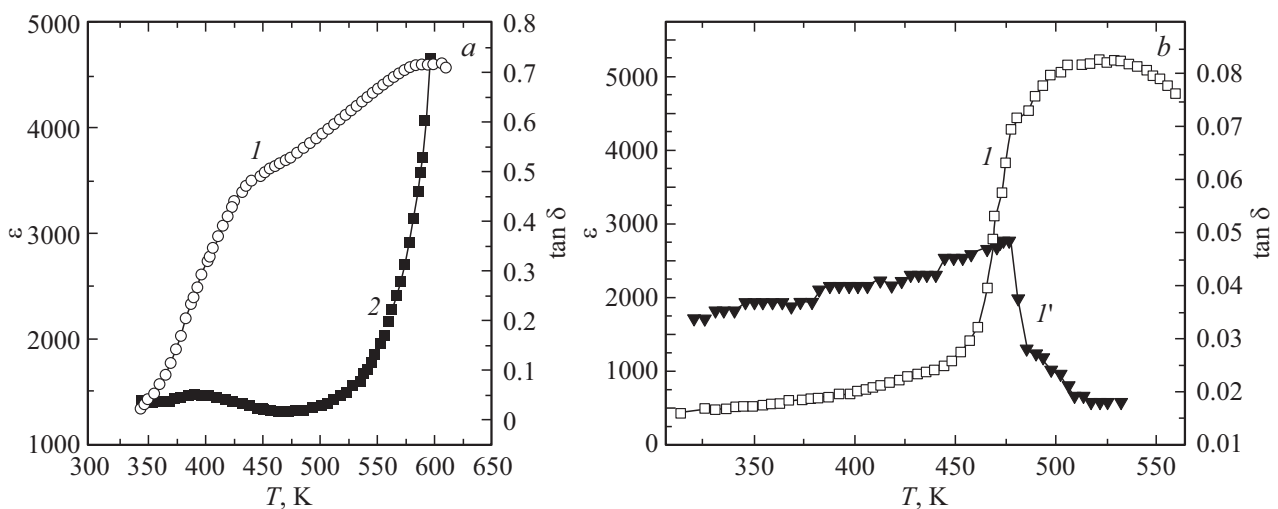
Более четко аномалия при  $T_{FR}$  заметна в поляризованных образцах, несмотря на прикладываемые небольшие поля. На рис. 3, *a, b* представлены температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\tan \delta$  в NBT–0.05BT (*a*) и NBT–0.45BT (*b*). На рис. 3, *a* в образце с малым содержанием  $x$  на кривой  $\epsilon$  кроме двух аномалий, наблюдаемых в неполяризованном образце, видна третья аномалия при температуре деполяризации ( $T_d \sim 395 \text{ K}$ ), при которой наблюдается наибольшее изменение наклона на кривой, а  $\tan \delta$  имеет небольшой максимум. Здесь необходимо заметить, что температура деполяризации  $T_d$  примерно на 40 K ниже температуры  $T_{FR}$ , что совпадает с литературными данными для соединений NBT– $x$ BT, в которых  $x < 0.06$  [9–13].

На рис. 3, *b* для состава NBT–0.45BT при температуре  $T_{FR}$  заметен небольшой перегиб на кривой  $\epsilon$ , совпадающий с максимумом  $\tan \delta$ . Никаких других аномалий не наблюдается. Это совпадает с фазовой диаграммой, полученной в работах [8,10–12], из которой следует, что в составах с  $0.06 < x < 0.18$  температуры  $T_d$  и  $T_{FR}$  совпадают.

Однако, наши результаты, приведенные на рис. 2, *c, d* и 3, *b* для больших концентраций  $x$ , отличаются от данных, приведенных на фазовых диаграммах для по-



**Рис. 2.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), измеренные в режиме нагрева (кривые 1) и охлаждения (кривые 2) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  (кривые I') для неполяризованных образцов NBT-xBT с разной концентрацией Ba:  $x = 0.05$  (a),  $x = 0.1$  (b),  $x = 0.2$  (c),  $x = 0.45$  (d). Частота измерения 1 kHz.



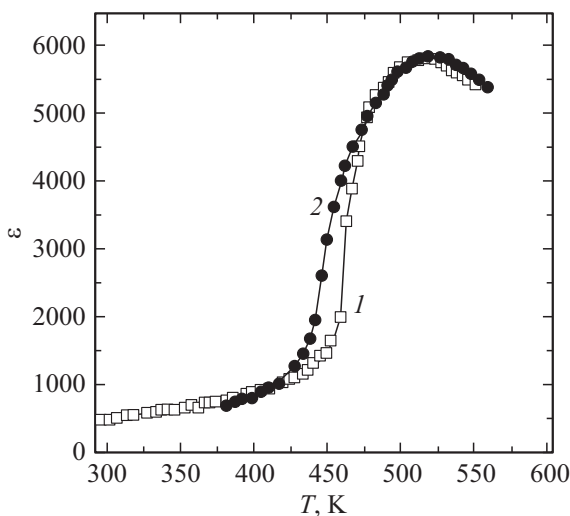
**Рис. 3.** Температурные зависимости ( $\epsilon$ ) (кривые 1) и тангенса  $\tan \delta$  (кривые I') измеренные в режиме нагрева в отсутствие электрического поля после приложения электрического поля 12 kV/cm, для образцов NBT-xBT с разным  $x$ :  $x = 0.05$  (a),  $x = 0.45$  (b). Частота измерения 1 MHz.

ляризованных (рис. 1) и неполяризованных образцов, опубликованных в работе [10].

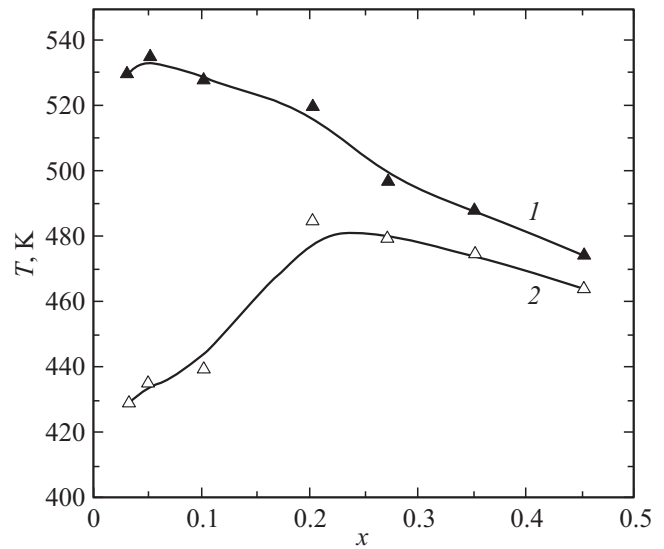
Из фазовой диаграммы (рис. 1) следует, что составы  $\text{NBT}-x\text{BT}$  с  $x > 0.18$  ведут себя как нормальные сегнетоэлектрики и не обнаруживает релаксорных свойств. Симметрия соединений с содержанием  $x$  выше 0.18 чисто тетрагональная и при температуре  $T_{\max}$  происходит переход из тетрагональной фазы в кубическую фазу, минуя релаксорную. При этом составе все характерные температуры, такие как  $T_{\max}$ ,  $T_d$  и  $T_{\text{RF}}$ , согласно [10], совпадают.

Наши данные, приведенные на рисунках рис. 2 и 3 не подтверждают эти выводы. Во-первых, четко видно, что даже в составах с достаточно большой величиной  $x = 0.45$  (рис. 3, *b*) температура деполяризации, совпадающая с  $T_{\text{FR}}$  (температура перехода), расположена ниже температуры  $T_{\max\epsilon}$ . Во-вторых, наблюдается температурный гистерезис диэлектрической проницаемости, измеренной при нагревании и охлаждении образца в отсутствие электрического поля. Эти данные представлены на рис. 2, *c* и рис. 4. Этот тепловой гистерезис наблюдается даже в составах с  $x = 0.35$  (рис. 4) в довольно широком диапазоне температур и заканчивается при температуре перехода  $T_{\text{FR}}$ . Выше этой температуры образец с большим содержанием  $x > 0.06$  переходит из практически тетрагональной фазы в релаксорную фазу, а затем при температуре  $T_{\max\epsilon}$  в кубическую. Наличие диэлектрического гистерезиса можно объяснить сосуществованием тетрагональных областей  $P4bm$ ,  $P4mm$  и областей кубической  $m3m$  фазы в этом диапазоне температур. Тепловой гистерезис может указывать на спонтанный переход 1-го рода.

Наши данные согласуются с выводами работы [19], из которой следует, что нормальное сегнетоэлектрическое состояние возникает только в соединениях  $\text{NBT}-x\text{BT}$



**Рис. 4.** Температурные зависимости  $\epsilon$ , измеренные в режиме нагревания (кривая 1) и охлаждения (кривая 2) для образца  $\text{NBT}-0.35\text{BT}$  на частоте 1 МГц.



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости (кривая 1) и температуры перехода  $T_{\text{FR}}$  (кривая 2), полученная на частоте 1 кГц.

с  $x = 0.9$ , а в составах с меньшим  $x$  наблюдается релаксорное поведение.

На рис. 5 представлена зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости и температуры  $T_{\text{FR}}$  от величины  $x$ . Видно, что обе температуры уменьшаются с увеличением  $x$ , причем  $T_{\max\epsilon}$  изменяется быстрее.

Разница между температурами  $T_{\max\epsilon} - T_{\text{FR}}$ , характеризующая стабильность релаксорного состояния, уменьшается с увеличением концентрации  $\text{BaTiO}_3(x)$ . Это подтверждает постепенный переход из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние. В исследуемых в данной работе керамических образцах с  $x < 0.45$  нормального сегнетоэлектрического состояния достичь не удалось.

Диэлектрические свойства  $\text{NBT}-x\text{BT}$  с  $x > 0.2$  очень схожи со свойствами разупорядоченных кристаллов  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST) и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN) с малой степенью размытия фазового перехода [26,27]. В этих соединениях в отсутствие электрического поля наблюдается спонтанный фазовый переход порядок–беспорядок в сегнетоэлектрическое состояние, который сопровождается острым пиком на кривой диэлектрической проницаемости. Температура этого перехода близка к температуре максимума диэлектрической проницаемости. В  $\text{NBT}-x\text{BT}$  с  $x > 0.2$ , как видно из рис. 2, фазовый переход при  $T_{\text{FR}}$  сопровождается максимумом  $\tan\delta$  и скачком диэлектрической проницаемости. Так как параметр размытия очень мал, то число и концентрация полярных областей PNR в высокотемпературной эргодической фазе незначительная, а сами PNR являются упорядоченными единицами. С понижением температуры при  $T_{\text{FR}}$  PNR могут значительно увеличиться в размерах вплоть до макроскопических сегнетоэлектрических

доменов, и сегнетоэлектрические взаимодействия между PNR приводят к сегнетоэлектрическому макроскопическому порядку. Ниже температуры  $T_{\text{FR}}$  устанавливается сегнетоэлектрический дальний порядок.

С увеличением  $x$  и приближением  $x$  к 1 (чистый титанат бария) число упорядоченных PNR в высокотемпературной фазе существенно уменьшается и при некоторой величине  $x$ , образец из релаксора становится нормальным сегнетоэлектриком. В этом случае число этих PNR ничтожно мало (или отсутствует) в кубической матрице.

Весь вопрос заключается в том, при каком  $x$  соединение перестает быть релаксором.

Разногласие в величине  $x$ , полученное в настоящей работе с работой [10], при которой в твердых растворах NBT- $x$ BT возникает нормальное сегнетоэлектрическое состояние и пропадает релаксорное (рис. 1) может быть связано с разными размерами и числом полярных  $P4bm$  нанодоменов, возникающими в результате синтеза керамики из-за разной температуры спекания и плотности образцов. Поэтому величина  $x$ , при которой пропадают релаксорные свойства, не является постоянной для всех соединений NBT- $x$ . Она может меняться в зависимости от условий синтеза.

#### 4. Заключение

Исследовалось поведение фазовых переходов в релаксорных твердых растворах NBT- $x$ BT в широком интервале концентраций  $\text{BaTiO}_3(x)$   $0 < x < 0.45$ , а также изучался вопрос, при какой концентрации  $x$  теряются релаксорные свойства и происходит переход в нормальное сегнетоэлектрическое состояние. Обнаружено, что в исследуемом интервале концентраций  $x$  нормального сегнетоэлектрического состояния достичь не удалось, что противоречит результатам работы [10], но совпадает с данными, приведенными в работе [19]. Высказано предположение, что величина  $x$ , при которой теряются релаксорные свойства не является постоянной величиной, а зависит от условий синтеза керамики, приводящих к разным размерам и числу полярных тетрагональных нанодоменов в кубической эргодической фазе.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] C. Herwig, H. Hofmann, G. Rowe, A. Turk. J. Eur. Union L **174**, 88 (2011).
- [2] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata. Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1, 2236 (1991).
- [3] V.A. Isupov. Ferroelectrics **315**, 123 (2005).
- [4] Y. Hiruma, T. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka. Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7659 (2008).
- [5] T. Tou, Y. Hamaguti, Y. Maida, H. Yamamori, K. Takahashi, Y. Terashima. Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 07GM03 (2009).
- [6] R. Farhi, M.E. Marssi, J.L. Dellis, J-C. Picot, A. Morell. Ferroelectrics **176**, 99 (1996).
- [7] D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross. Ferroelectrics **120**, 71 (1991).
- [8] F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, C. Galassi. Phys. Rev. B **81**, 144124 (2010).
- [9] M. Slabki, L. K. Venkataraman, T. Rojac, J. Rödel, J. Koruza. J. Appl. Phys. **130**, 014101 (2021).
- [10] G.D. Adhikary, B. Mahale, B. N. Rao, A. Senyshyn, R. Ranjan. Phys. Rev. B **103**, 184106 (2021).
- [11] Л.С. Камзина. ФТТ **64**, 11, 1792 (2022).
- [12] E. Sapper, S. Schaab, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel. J. Appl. Phys. **111**, 014105 (2012).
- [13] E.-M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel. J. Appl. Phys. **110**, 094108 (2011).
- [14] W. Jo, J. Daniels, D. Damjanovic, W. Kleemann, J. Rödel. Appl. Phys. Lett. **102**, 192903 (2013).
- [15] D. I. Woodward, R. Dittmer, W. Jo, D. Walker, D.S. Keeble, M.W. Dale, J. Rödel, P.A. Thomas, J. Appl. Phys. **115**, 114109 (2014).
- [16] L.M. Riemer, K.V. Lalitha, X. Jiang, N. Liu, C. Dietz, R.W. Stark, P.B. Groszewicz, G. Buntkowsky, J. Chen, S.-T. Zhang, J. Rödel, J. Koruza. Acta Mater. **136**, 271 (2017).
- [17] L. Kodumudi Venkataraman, T. Zhu, M. Pinto Salazar, K. Hofmann, A. Iqbal Waidha, J.C. Jaud, P.B. Groszewicz, J. Rödel. J. Am. Ceram. Soc. **104**, 2201 (2021).
- [18] D. Schneider, J. Rödel, D. Rytz, T. Granzow. J. Am. Ceram. Soc. **98**, 3966 (2015).
- [19] M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg. Ferroelectrics **447**, 1 (2013).
- [20] Y. Hiruma, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka. Key Eng. Mater. **350**, 93 (2007).
- [21] Wenwei Ge, Chengtao Luo, Qinhui Zhang, Yang Ren, Jiefang Li, Haosu Luo, D. Viehland. Appl. Phys. Lett. **105**, 162913 (2014).
- [22] I. Levin, I.M. Reaney, E.M. Anton, W. Jo, J. Rödel, J. Pokorny, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, M. Hinterstein, J.L. Jones. Phys. Rev. B **87**, 024113 (2013).
- [23] C. Ma, H. Guo, X. Tan. Adv. Funct. Mater. **23**, 5261 (2013).
- [24] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka. Ferroelectrics **346**, 114 (2007).
- [25] Q.H. Zhang, Y.Y. Zhang, F.F. Wang, Y.J. Wang, D. Lin, X.Y. Zhao, H.S. Luo, W.W. Ge, D. Viehland. Appl. Phys. Lett. **95**, 102904 (2009).
- [26] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **77**, 1671 (1995).
- [27] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **74**, 8, 5129 (1993).

Редактор Д.В. Жуманов