05,07

Кристаллическая структура, пьезо- и диэлектрические свойства нового ряда твердых растворов $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)

© С.В. Зубков, Ю.А. Куприна

НИИ физики, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: svzubkov61@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 октябр 2025 г.
В окончательной редакции 22 октября 2025 г.
Принята к публикации 24 октября 2025 г.

Керамика Ауривиллиуса–Смоленского (АС) $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0), число перовскитоподобных слоев $n = 2$ была синтезирована (для $x = 0.2$, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) традиционным путем твердофазной реакции. По данным рентгеновской порошковой дифракции было установлено, что все соединения являются однофазными со структурой фаз АС (число перовскитоподобных слоев $n = 2$) с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа $A2_1am$). Были рассчитаны параметры кристаллической решетки a, b, c, измерены относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, тангенс угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$, температура Кюри T_C, пьезомодуль d_{33}.

Ключевые слова: фазы Ауривиллиуса–Смоленского, температура Кюри, микроструктура, диэлектрическая проницаемость, пьезомодуль.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61971.290-25

1. Введение

В 1949 г. при изучении системы $Bi_2O_3-TiO_2$ В. Ауривиллиус установил образование оксида $Bi_4Ti_3O_{12}$ со структурой типа перовскита [1]. Спустя десять лет группа Г. Смоленского [2] открыла сегнетоэлектрические свойства в $Bi_2PbNb_2O_9$, относящегося к этому семейству соединений, после чего начался интенсивный этап исследования данных соединений. В связи с этим, по праву, эти соединения можно назвать фазами Ауривиллиуса–Смоленского (ФАС) [3]. В 1961–1962 гг. Е.С. Суббарао получил около десяти новых соединений, почти все они оказались сегнетоэлектриками [4,5]. В настоящее время синтезированы сотни ФАС. Они образуют большое семейство висмут-содержащих слоистых соединений типа перовскита, химический состав которых описывается общей формулой $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$. Кристаллическая структура ФАС включает чередующиеся слои $[Bi_2O_2]^{2+}$, разделенные m перовскитоподобными слоями $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, где A-позиции заняты ионами большого радиуса: Na^+ [6], K^+ [7], Ca^{2+} [8], Sr^{2+} [9], Ba^{2+} [10], Pb^{2+} [11], Y^{3+} [12,13], Bi^{3+}, La^{3+} [14], Nd [15], Sm [16], Gd [17], Ce [18], Tb [19], Dy [20], Ho [21], Er [22], Eu [23] и Ac, Th, Pr (актиниды), которые демонстрируют додекаэдрическую координацию. B-позиции внутри кислородных октаэдров заняты высокозаряженными ($\geq 3^+$) катионами малого радиуса: Fe, Cr, Mn, Co [24–26], а также Cu^{2+} [27], Mg^{2+} [28], Ti^{4+}, W^{6+} [29], Nb^{5+} [30], Ta^{5+} [31]. Значение m определяется числом слоев перовскита m $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, расположенных между флюоритоподобными слоями $[Bi_2O_2]^{2+}$ вдоль псевдотетрагональной оси c [32], и может быть целым или полуцелым [33] числом в диапазоне 1–5. Замещения атомов в позициях A и B существенно влияют на электрические свойства ФАС. Имеют место большие изменения диэлектрической проницаемости и электропроводности; кроме того, температура Кюри T_C также может изменяться в широких пределах. Таким образом, изучение катион-замещенных соединений ФАС имеет большое значение при разработке материалов различного технического назначения.

$SrBi_2Nb_2O_9$ (SBN) является одним из наиболее перспективных кандидатов для энергонезависимой памяти с произвольным доступом и резонаторов с точностью изменения частоты (около 15%) [34–36].

Проведены многочисленные исследования, направленные на улучшение сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики SBN путем ионного легирования [37,38]. Легирование Pr, Nd и La позиции Bi в SBN приводит к релаксорному поведению [39–41]. Также сообщалось о высоком пьезомодуле $d_{33} \leq 20$ pC/N, низких диэлектрических потерях SBN [42–45] и превосходных свойствах отсутствия усталости [46–50].

Настоящая работа направлена на исследование влияния изоморфного замещения на пьезосвоства синтезированного ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0).

2. Эксперимент

Поликристаллический ряд ФАС $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) был синтезирован твердофазной реакцией соответствующих оксидов Bi_2O_3,

Таблица 1. Длины связей в кислородном октаэдре для $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$

№	Образец	$l(Nb_1-O_1)$	$l(Nb_2-O_2)$	$l(Nb_4-O_4)$	$l(Nb-O_5)$
1	$SrBi_2NbTaO_9$	2.1465	1.9295	2.0698	2.06287
2	$SrBi_2Nb_{1.2}Ta_{0.8}O_9$	2.1471	1.93101	2.0698	2.0623
3	$SrBi_2Nb_{1.4}Ta_{0.6}O_9$	2.144	1.9274	2.0698	2.0624
4	$SrBi_2Nb_{1.6}Ta_{0.4}O_9$	2.1455	1.92877	2.0698	2.0623
5	$SrBi_2Nb_{1.8}Ta_{0.2}O_9$	2.1437	1.9271	2.0709	2.065
6	$SrBi_2Nb_2O_9$	2.1456	1.9288	2.0698	2.0623

$SrCO_3$, Ta_2O_5, Nb_2O_5. Все исходные соединения были марки ЧДА (аналитической чистоты). После взвешивания по стехиометрическому составу и тщательного измельчения исходных оксидов с добавлением этилового спирта прессованные образцы прокаливали при температуре 860−870°C в течение 4 h. Обжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи на воздухе. Затем образец дробили, многократно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 9 mm и толщиной 1.0−1.5 mm с последующим финальным синтезом при температуре 1140°C (2 h). Рентгенограмма регистрировалась на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu-рентгеновской трубкой. Излучение Cu K_{α_1,α_2} было выделено из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Рентгенограмму измеряли в диапазоне углов 2θ от 10 до 60° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией (время регистрации интенсивности) 4 s на точку. Анализ профиля рентгенограммы, определение положения линий, их индексация (hkl) и уточнение структуры проведено методом Ритвельда в программе Full Prof Suitt. Для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности на плоские поверхности исследуемых образцов наносились электроды с использованием Ag-пасты, отожженной при температуре 720°C (20 min). Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик измерялись с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и в интервале температур от комнатной до 500°C. Для измерения пьезомодуля d_{33} образец подвергался поляризации в масляной бане при 150°C при напряжении 45−65 kV/cm в течение 30 min. Значение пьезомодуля исследуемых соединений находили из соотношения с известным значением пьезомодуля эталонного образца кварца X-среза.

3. Результаты и их обсуждение

Порошковые рентгенограммы всех исследованных твердых растворов $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) соответствуют однофазным ФАС с $m = 2$ и не содержат дополнительных рефлексов. Эти соединения изоструктурны известному перовскитоподобному оксиду ФАС SBN. Все пики были проиндексированы на основе орторомбических ячеек, связанных с пространственной группой $A2_1am$, которая соответствует файлу JCPDS под номером № 49-0617 (№ 36 в программе PCW 2.4). На рис. 1, *a* представлены экспериментальные порошковые рентгенограммы исследуемых соединений $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0). Пик (115) на рентгенограмме рис. 1, *a* показывает самую высокую интенсивность в плоскости $(11(2m+1))$. Этот типичный дифракционный пик соответствует слоистой структуре SBN [51].

В табл. 1 приведены длины связей Nb/Ta−O для ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0).

3.1. Кристаллическая решетка

По данным рентгеновской дифракции были определены параметры элементарной ячейки (постоянные решетки a_0, b_0, c_0 и объем V), которые приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены параметры орторомбической δb_0 и тетрагональной $\delta c'$ деформации; средний тетрагональный период a_t, средняя толщина одного перовскитоподобного слоя c', где $c' = 3c_0/(8+6m)$, $a_t = (a_0+b_0)/(2\sqrt{2})$ — среднее значение тетрагонального периода; a_0, b_0, c_0 — периоды решетки; $\delta c' = (c'-a_t)/a_t$ — отклонение ячейки от кубической формы, то есть удлинение или сокращение кубической формы; $\delta b_0 = (b_0-a_0)/a_0$ — орторомбическая деформация [52,53]. В.М. Гольдшмидтом [54] был введен толеранс-фактор t, как геометрический критерий, определяющий степень устойчивости и искажения кристаллической структуры:

$$t = (R_A + R_O)/\sqrt{2}(R_B + R_O), \quad (1)$$

где R_A и R_B — радиусы катионов в подрешетке A и B соответственно; R_O — ионный радиус кислорода. Очевидно, что значение t для для всего ряда синтезированных соединений имеет одно и тоже значение. В настоящей работе толеранс-фактор рассчитывался с учетом таблицы ионных радиусов Р.Д. Шеннона [55] для соответствующих координационных чисел (КЧ): O^{2-} (КЧ = 6), $R_{O^{2-}} = 1.40$ Å; Ta^{5+} (КЧ = 12), $R_{Ta^{5+}} = 0.64$ Å; Nb^{5+} (КЧ = 12), $R_{Nb^{5+}} = 0.64$ Å. Шеннон не привел ионный радиус Bi^{3+} для координации с КЧ = 12. Поэтому его значение определялось из ионного радиуса с КЧ = 6

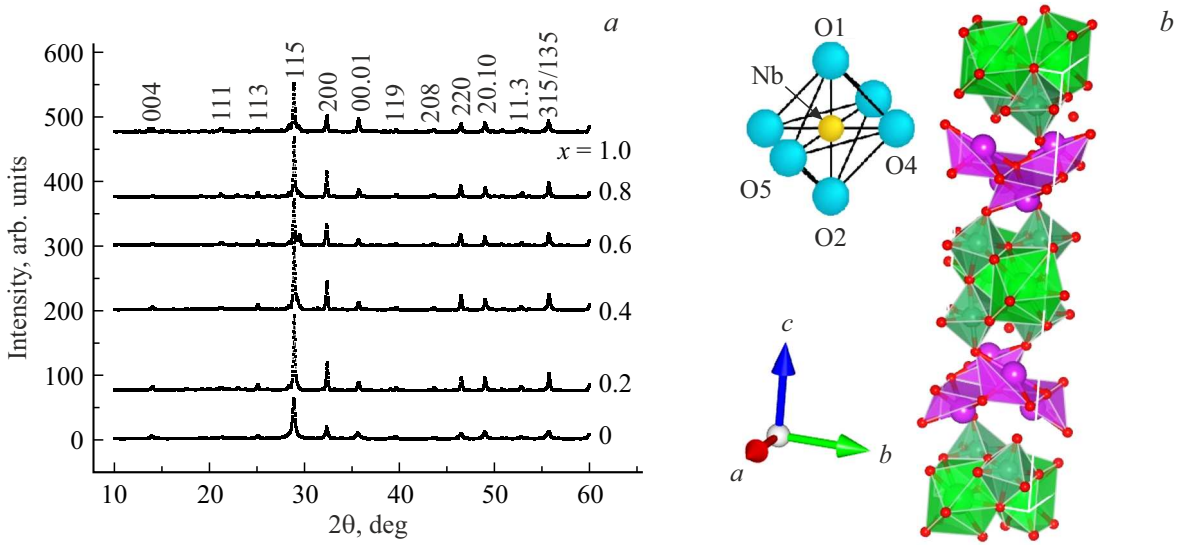

Рис. 1. *a*) Рентгеновские дифрактограммы керамики $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) в диапазоне 2θ 10–60°. *b*) Кристаллическая структура $SrBi_2Nb_2O_9$, изображенная с решеткой, и позиционные параметры в кислородном октаэдре.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки a_0, b_0, c_0, V, a_t — параметр тетрагонального периода, c' — высота октаэдра по оси c, $\delta c'$ — отклонение от кубической формы, δb_0 — ромбическое искажение

№	Образец	a_0, Å	b_0, Å	c_0, Å	c'	a_t	$\delta c'$	δb_0	V, Å^3
1	$SrBi_2NbTaO_9$	5.5103	5.513	25.0648	3.7686	3.9064	−3.52	0.235	761.425
2	$SrBi_2Nb_{1.2}Ta_{0.8}O_9$	5.5072	5.5142	25.0072	3.76365	3.9068	−3.66	0.216	759.413
3	$SrBi_2Nb_{1.4}Ta_{0.6}O_9$	5.5064	5.5168	25.0356	3.7674	3.9043	−3.5	0.345	760.275
4	$SrBi_2Nb_{1.6}Ta_{0.4}O_9$	5.5062	5.517	25.0537	3.7656	3.9046	−3.56	0.235	761.074
5	$SrBi_2Nb_{1.8}Ta_{0.2}O_9$	5.5109	5.5197	25.0317	3.767	3.905	−3.53	0.217	761.427
6	$SrBi_2Nb_2O_9$	5.5059	5.5167	25.054	3.768	3.904	−3.48	0.315	761.

($R_{Bi^{3+}} = 1.17$ Å), умноженного на коэффициент аппроксимации 1.179, тогда для Bi^{3+} (КЧ = 12) $R_{Bi^{3+}} = 1.38$ Å.

Как видно из табл. 2, $\delta c'$ имеет отрицательное значение, что соответствует „сжатому“ состоянию октаэдра в перовскитовом слое [56,57].

Практически все параметры ячеек остаются постоянными, что и ожидаемо при изоморфном замещении Nb на Ta.

3.2. Диэлектрические свойства

Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ от температуры для ФАС $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0), число перовскитоподобных слоев $n = 2$ представлены на рис. 2 и 3 соответственно, при значениях частоты от 100 kHz до 1 MHz для керамик, спеченных при температурах 1140–1150°C.

Максимум диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, соответствующий фазовому переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик, отчетливо наблюдается для всего ряда твердых растворов $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0), $n = 2$ на частотах от 100 kHz до 1 MHz. Для ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.2$, 0.4, 1.0), $n = 2$ можно также наблюдать уменьшение $\operatorname{tg}\delta$ практически в десять раз по сравнению с SBN, для ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.6$, 0.8) — в 2 раза. Уменьшение $\operatorname{tg}\delta$ для всего ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.2$, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) можно объяснить уменьшением дефектности кристаллической структуры и, как следствие, кислородных вакансий. Уменьшение дефектности связано с тем, что замещение Nb на Ta делает связи (Ta,Nb)–O менее ковалентными. Поскольку 5*d*-орбиталь Ta более протяженна, чем 4*d*-орбиталь Nb, гибридизация 5*d*-орбитали Ta с O2*p* уменьшает энергию связи и делает связь менее ковалентной. Ковалентность играет важную роль в структурных искажениях и сегнетоэлектричестве в сегнетоэлектрических оксидах [58]. Таким образом, уменьшение ковалентного взаимодействия в октаэдрическом звене приводит к уменьшению структурных искажений и к уменьшению значений температуры Кюри T_C.

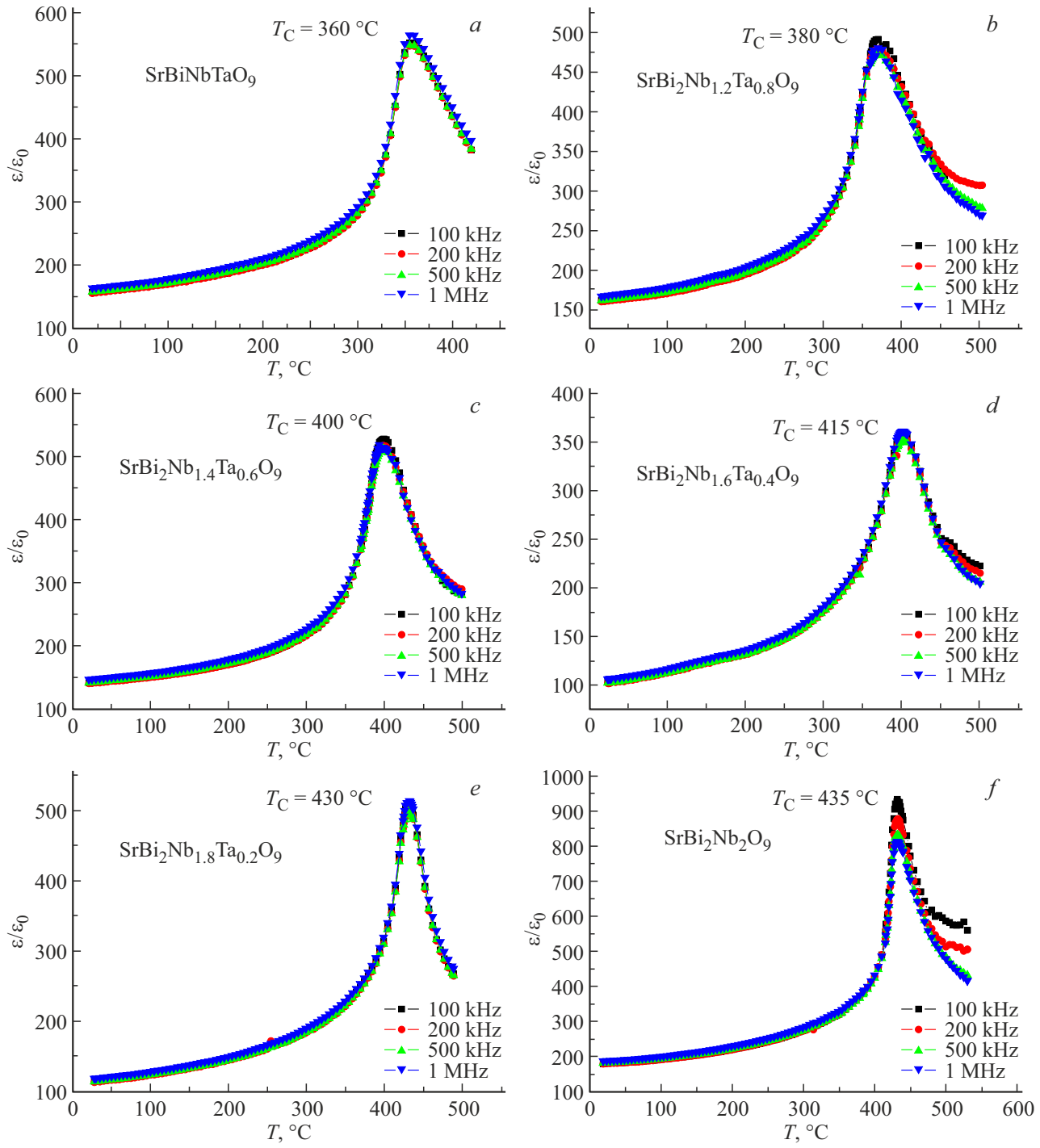

Рис. 2. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ для $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0).

Для всего ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.2$, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) наблюдается отсутствие дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ по частоте. Для $\operatorname{tg}\delta$ у $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.2$, 0.4) в интервале $x = 0.2{-}0.4$ не наблюдается привычной зависимости температуры Кюри T_C и минимума значения $\operatorname{tg}\delta$ (см. рис. 3,*f* и *e*). Кроме того, наблюдается смешение минимума $\operatorname{tg}\delta$ в сторону больших значений для $x = 0$ от температуры фазового перехода, что может быть косвенным признаком релаксорных свойств $SrBi_2Nb_2O_9$, с одной стороны. С другой стороны, замещение Nb на Ta при значениях $x = 0.2$ связано с уменьшением кислородных вакансий и уменьшением диэлектрических потерь. О том, что при концентрации $x = 0.2$ не происходит замещения Nb на Ta в кислородном октаэдре, можно судить о незначительном изменении температуры Кюри $T_C = 435$ и 430°C для $x = 0.0$ и 0.2 соответственно.

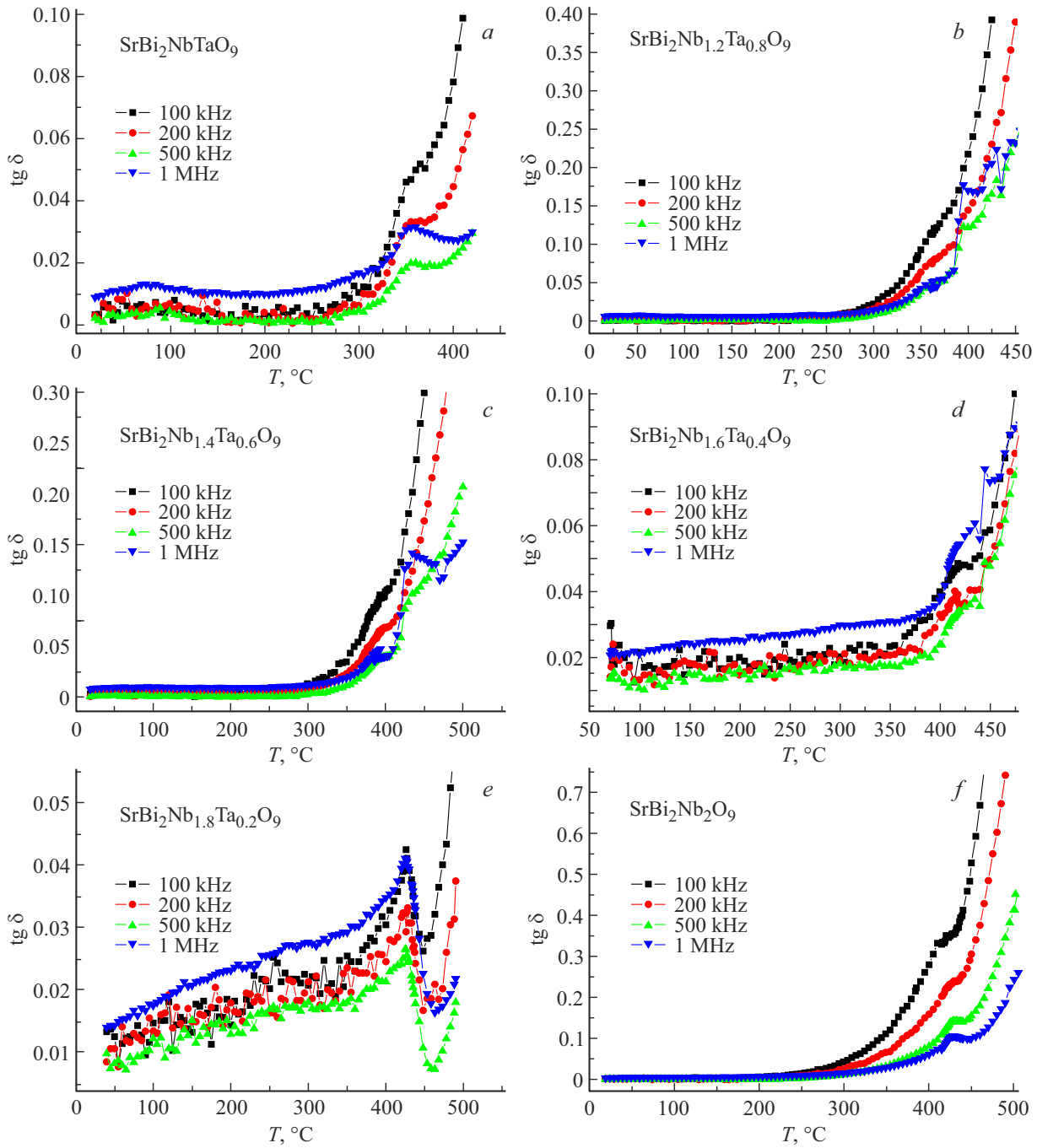

Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ для $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).

В табл. 3 приведены температуры фазового перехода T_C при увеличении параметра x. Температура Кюри T_C уменьшается практически линейно с увеличением x.

Как видно из табл. 3, температура фазового перехода T_C проявляет практически линейную зависимость от параметра x.

3.3. Пьезоэлектрические измерения

Для измерения пьезомодуля d_{33} образец подвергался поляризации в масляной бане при 150°C при напряжении 45–65 kV/cm в течение 30 min. Значение пьезомодуля, исследуемых соединений, находили из соотношения с известным значением пьезомодуля эталонного образца кварца X-среза. Значение пьезоэлектрической константы d_{33} для стехиометрической керамики SBN составило 14 pC/N и хорошо согласуется с опубликованными значениями [59]. Для составов $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.2$, 0.4, 0.6) значения пьезомодуля лежат в интервале 16–17 pC/N, для для $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.8$, 1.0) — в интервале 12–14 pC/N. Рост пьезомодуля от 14 до 17 pC/N можно связать с уменьшением дефектности

Таблица 3. Температура Кюри T_C, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенс потерь $\mathrm{tg}\,\delta$, измеренные на частоте 100 kHz, пьезомодуль d_{33}

№	Состав	T_C, °C	$\varepsilon/\varepsilon_0$	d_{33}, pC/N	$\mathrm{tg}\,\delta$ (100 kHz)
1	$SrBi_2NbTaO_9$	360	580	14	0.05
2	$SrBi_2Nb_{1.2}Ta_{0.8}O_9$	380	490	12	0.14
3	$SrBi_2Nb_{1.4}Ta_{0.6}O_9$	400	528	17	0.1
4	$SrBi_2Nb_{1.6}Ta_{0.4}O_9$	415	360	16	0.05
5	$SrBi_2Nb_{1.8}Ta_{0.2}O_9$	430	513	17	0.04
6	$SrBi_2Nb_2O_9$	435	935	14	0.38

соединений и уменьшением степени ковалентности и совершенно не связано с уменьшением ковалентности связей в кислородном октаэдре.

4. Выводы

Выполнены исследования электрофизических свойств перовскитоподобных оксидов АС твердых растворов $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0). Керамика была изготовлена традиционным методом твердофазной реакции. Рентгенограммы проиндексированы как орторомбические $A2_1am$ для всех твердых растворов ФАС. Изоморфное замещения Nb на Ta для состава $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) привело к уменьшению температуры Кюри T_C на 75°C, от 435°C для $SrBi_2Nb_2O_9$ до 360°C для $SrBi_2NbTaO_9$. Тангенс угла диэлектрических потерь уменьшился в 10 раз для $SrBi_2Nb_{1.8}Ta_{0.2}O_9$ по сравнению с нелегированным SBN. Очевидно, что уменьшние $\mathrm{tg}\,\delta$ приводит к увеличению d_{33}.

Пьезомодуль для всего ряда синтезированных соединений $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) имеет величину от 12 до 17 pC/N, что позволяет сделать вывод о независимости пьезомодуля от степени ковалентности связей в кислородном октаэдре при изоморфном замещении.

Синтезированные соединения ряда $SrBi_2Nb_{2-x}Ta_xO_9$ ($x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) являются кандидатами для высокотемпературных пьезоэлектрических приложений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г., проект № FENW-2023-0015).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **1**, *54*, 463 (1949).
[2] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. ФТТ **3**, *3*, 651 (1961). G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya. Sov. Phys. Solid State **3**, *3*, 651 (1961).
[3] I.A. Parinov, S.V. Zubkov. J. Adv. Dielectr. **14**, *06*, 2340007 (2024).
[4] E.C. Subbarao. J. Am. Ceram. Soc. **45**, *4*, 166 (1962).
[5] E.C. Subbarao. J. Chem. Phys. **34**, *2*, 695 (1961).
[6] C. Long, Q. Chang, Y. Wu, W. He, Y. Li, H. Fan. J. Mater. Chem. **3**, *34*, 8852 (2015).
[7] W.S. Woo, S.S. Won, C.W. Ahn, S.A. Chae, A. Ullah, I.W. Kim. J. Appl. Phys. **115**, *3*, 034107 (2014).
[8] T. Li, X.L. Li, Z. Zhao, H. Ji, Y. Dai. J. Integr. Ferroelectr. **162**, *1*, 1 (2015).
[9] S.V. Zubkov, I.A. Parinov, A.V. Nazarenko, Y.A. Kuprina. Springer Proceed. Mater. **20**, 163 (2023).
[10] S. Dubey, O. Subohi, R. Kurchanic. Appl. Phys. A **124**, *7*, 461 (2018).
[11] S.V. Zubkov. J. Adv. Dielectrics **11**, *5*, 2160016 (2021).
[12] С.В. Зубков, В.Г. Власенко. ФТТ **59**, *12*, 2303 (2017). [S.V. Zubkov, V.G. Vlasenko. Phys. Solid State **59**, *12*, 2325 (2017).]
[13] Y. Li, C.J. Lu, J. Su, Y.C. Zhang, C. Zhang, S.F. Zhao, X.X. Wang, D.J. Zhang, H.M. Yin. J. Alloys. Compd. **687**, 707 (2016).
[14] J. Su, Y. Long, Q. Li, C. Lu, K. Liang, J. Li, L. Luo, L. Sun, X. Lu, J. Zhu. J. Alloys. Compd. **747**, 1002 (2018).
[15] D.L. Zhang, L. Feng, W. Huang, W. Zhao, X. Li. J. Appl. Phys. **120**, *15*, 154105 (2016).
[16] F. Rehman, L. Wang, H.-B. Jin, P. Ahmad, Y. Zhao, J.-B. Li. J. Alloys. Compd. **709**, 686 (2017).
[17] V. Koval, I. Skorvanek, G. Viola, M. Zhang, C. Jia, H. Yan. J. Phys. Chem. C **122**, *27*, 15733 (2018).
[18] P. Fang, P. Liu, Z. Xi, W. Long, X. Li. Mater. Sci. Eng. B **186**, 21 (2014).
[19] A. Faraz, J. Ricote, R. Jimenez, T. Maity, M. Schmidt, N. Deepak, S. Roy, M.E. Pemble, L. Keeney. J. Appl. Phys. **123**, *12*, 124101 (2018).
[20] Y. Qiu, S. Zhao, Z. Wang. Mater. Lett. **170**, 89 (2016).
[21] Y. Bai, J. Chen, S. Zhao. RSC Adv. **6**, *47*, 41385 (2016).
[22] D. Peng, H. Zou, C. Xu, X. Wang, X. Yao, J. Lin, T. Sun. AIP Adv. **2**, *4*, 042187 (2012).
[23] Z. Zhu, X. Li, W. Gu, J. Wang, H. Huang, R. Peng, X. Zhai, Z. Fu, Y. Lu. J. Alloys. Compd. **686**, 306 (2016).
[24] Y. Li, M. Bian, N. Zhang, W. Bai, J. Yang, Y. Zhang, X. Tang, J. Chu. Ceram. Int. **45**, *7 Part A*, 8634 (2019).
[25] H. Sun, T. Yao, X. Xie, Y. Lu, Y. Wang, Z. Xu, J. Han, X. Chen. J. Colloid. Interf. Sci. **534**, 499 (2019).
[26] Y. Shu, Q. Ma, L. Cao, Z. Ding, X. Chen, F. Yang. J. Alloys Compd. **773**, 934 (2019).
[27] H. Zhao, H. Wang, Z. Cheng, Q. Fu, H. Tao, Z. Ma, T. Jia, H. Kimura, H. Li. Ceram. Int. **44**, *11*, 13226 (2018).
[28] Y. Huang, L. Mi, J. Qin, S. Bi, H.J. Seo. J. Am. Ceram. Soc. **102**, *6*, 3555 (2019).
[29] X.Z. Zuo, J. Yang, B. Yuan, D.P. Song, X.W. Tang, K.J. Zhang, X.B. Zhu, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun. J. Appl. Phys. **117**, *11*, 114101 (2015).
[30] F. Rehman, L. Wang, H.-B. Jin, A. Bukhtiar, R. Zhang, Y. Zhao, J.-B. Li. J. Am. Ceram. Soc. **100**, *2*, 602 (2017).

[31] H. Zou, J. Li, X. Wang, D. Peng, Y. Li, X. Yao. Opt. Mater. Express **4**, *8*, 1545 (2014).
[32] C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Nature **374**, *6523*, 627 (1995).
[33] T. Kikuchi. J. Less Common Met. **48**, *2*, 319 (1976).
[34] C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Nature **374**, *6523*, 627 (1995).
[35] D.P. Volanti, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, A.Z. Simöes, D. Keyson, V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, E. Longo, J.A. Varela, F.S. De Vicente, A.C. Hernandes. Appl. Phys. Lett. **90**, *26*, 261913 (2007).
[36] A. Ando, M. Kimura, Y. Sakabe. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, *2R*, 520 (2003).
[37] S. Sen, R.N.P. Choudhary, P. Pramanik. Ferroelectrics **324**, *1*, 121 (2005).
[38] S.E. Park, J.A. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, S.S. Kim, H.-S. Lee. J. Electroceram. **13**, *1*, 51 (2004).
[39] S. Huang, C. Feng, L. Chen, X. Wen. Solid State Commun. **133**, *6*, 375 (2005).
[40] S. Huang, C. Feng, M. Gu, Y. Li. J. Alloys. Compd. **472**, *1–2*, 262 (2009).
[41] L. Sun, C. Feng, L. Chen, S. Huang. J. Appl. Phys. **101**, *8*, 084102 (2007).
[42] R. Singh, V. Luthra, R.S. Rawat, R.P. Tandona. Ceram. Int. **l41**, 4468 (2015).
[43] B.J. Kennedy, Ismunandar. J. Mater. Chem. **9**, *2*, 541 (2006).
[44] P. Banerjee, A. Franco. Mater. Chem. Phys. **225**, 213 (2019).
[45] Y. Wu, M.J. Forbess, S. Seraji, S.J. Limmer, T.P. Chou, C. Nguyen, G. Cao. J. Appl. Phys. **90**, *10*, 5296 (2001).
[46] T. Wei, C.Z. Zhao, Q.J. Zhou, Z.P. Li, Y.Q. Wang, L.S. Zhang. Opt. Mater. **36**, *7*, 1209 (2014).
[47] V. Shrivastava. Ceram. Int. **42**, *8*, 10122 (2016).
[48] M. Nagata, D.P. Vijay, X. Zhang, S.B. Desu. Physica Status Solidi A **157**, *1*, 75 (1996).
[49] P. Banerjee, A. Franco. Physica Status Solidi **214**, *10*, 1700067 (2017).
[50] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Tauchi, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi. Appl. Phys. Lett. **77**, *17*, 2749 (2000).
[51] X. Du, I.-W. Chen. J. Am. Ceram. Soc. **81**, *12*, 3253 (1998).
[52] V.A. Isupov. Ferroelectrics **189**, *1*, 211 (1996).
[53] В.А. Исупов. Неорган. материалы **42**, *11*, 1353 (2006). [V.A. Isupov. Inorg. Mater. **42**, *11*, 1236 (2006).]
[54] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. J. Dybwad, Oslo (1923−1927).
[55] R.D. Shannon. Acta Crystallographica A **32**, *5*, 751 (1976)
[56] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, Y. Kubo. Appl. Phys. Lett. **74**, *2*, 290 (1999).
[57] N.C. Hyatt, J.A. Hriljac, T.P. Comyn. Mater. Res. Bull. **38**, *5*, 837 (2003).
[58] R.E. Cohen. Nature **358**, *6382*, 136 (1992).
[59] X. He, R. Chu, Z. Xu, Z. Yao, J. Hao. RSC Adv. **8**, *28*, 15613 (2018).

Редактор Е.В. Толстякова