

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ БЕСПОРЯДКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

А. А. Боков

*Научно-исследовательский институт физики
Ростовского государственного университета
344090, Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 22 сентября 1996 г.

Разработана новая модель сегнетоэлектрических фазовых переходов в неупорядоченных кристаллах. Модель учитывает неэквивалентность структурного окружения одинаковых ионов, приводящую к изменению баланса сил, которые определяют сегнетоэлектрическую неустойчивость структуры. В отличие от известных ранее моделей, она позволяет качественно, а во многих случаях и количественно, предсказывать величину температурного интервала размытия сегнетоэлектрического фазового перехода и величину вызванного беспорядком смещения средней температуры перехода в зависимости от степени беспорядка и химического состава. Этот вывод подтверждается сравнением теоретических результатов с большим количеством известных экспериментальных фактов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние беспорядка в структуре кристаллов на сегнетоэлектрический фазовый переход может проявляться как в изменении температуры перехода, так и в его размытии [1–3]. В отличие от нормальных сегнетоэлектрических фазовых переходов, при которых резкое изменение структуры и свойств кристалла происходит в определенной температурной точке (или при определенном значении других внешних параметров), в случае размытых фазовых переходов такую точку определить не удастся. Связанные с размытыми фазовыми переходами аномалии физических характеристик вещества наблюдаются в широком температурном интервале, составляющем десятки, а иногда и сотни кельвинов [1, 2]. Одной из основных проблем, возникающих при исследовании размытых фазовых переходов, является установление факторов, определяющих ширину такого интервала. Это интересно не только с фундаментальной, но и с прикладной точки зрения, поскольку многие возможности применения сегнетоэлектрических материалов связаны именно с явлением размытия.

В реальных образцах вклад в размытие сегнетоэлектрического фазового перехода могут вносить крупномасштабные неоднородности химического состава и распределения дефектов [4], размерные эффекты (например, в тонких пленках и мелкозернистой керамике) [5, 6], неоднородные внутренние и внешние напряжения [4]. В макроскопически однородных образцах сегнетоэлектрические фазовые переходы размывают точечные дефекты, если их концентрация достаточно высока [7]. Перечисленные факторы непосредственно связаны с технологией получения и обработки реальных образцов, и их роль может быть сведена к минимуму (по крайней мере, в принципе) технологическим путем. Существуют однако и более фундаментальные причины, приводящие к размытию фазовых переходов. К таким причинам относится беспорядок в распределе-

нии ионов разного сорта по одинаковым кристаллографическим положениям (композиционный беспорядок) [1, 3].

Несмотря на существование огромного количества экспериментальных данных, накопленных в процессе исследований размытых фазовых переходов, в вопросе о механизмах влияния композиционного беспорядка на сегнетоэлектрические фазовые переходы до сих пор нет ясности. Размытие обычно связывается с пространственными флуктуациями температуры Кюри, которые приводят к формированию при температурах, значительно превышающих среднюю температуру Кюри, микрообластей «новой фазы» — случайно ориентированных полярных кластеров, причем количество и размеры кластеров увеличиваются при понижении температуры. Появление таких полярных кластеров размером ~ 10 нм подтверждается большим количеством экспериментальных фактов (см., например, [8–13]).

Известные модели размытия сегнетоэлектрических фазовых переходов различаются прежде всего тем, что в них предлагаются различные причины флуктуаций локальной температуры Кюри T_0^{loc} . Исторически первой и наиболее широко известной является модель Исупова и Смоленского [1, 14, 15], связывающая флуктуации T_0^{loc} с флуктуациями состава. Пространственные флуктуации состава (например, флуктуации концентрации катионов V' и V'' в твердых растворах $A(V'_{1-x}V''_x)O_3$ со структурой типа перовскита) должны существовать благодаря композиционному беспорядку (в данном примере беспорядку в размещении ионов V' и V''). Если температура Кюри зависит от x , фазовый переход происходит при разных температурах в микрообластях с различным значением x .

Критический обзор других моделей размытия дается в [1, 16, 17]. Каждая из них с той или иной степенью успеха объясняет отдельные явления в отдельных веществах, но не дает возможности рассчитать априори ширину температурного интервала размытия (степень размытия) в веществе определенного состава или хотя бы сделать какие-либо качественные предсказания на этот счет. Нами была предложена [17, 18] новая модель сегнетоэлектрических фазовых переходов в композиционно-неупорядоченных кристаллах, в которой пространственные флуктуации T_0^{loc} связываются со случайными статическими смещениями ионов из узлов кристаллической решетки, вызванными различием размеров неупорядоченных ионов. В настоящей работе на основе этих представлений объясняются известные особенности влияния беспорядка на сегнетоэлектрические фазовые переходы в конкретных соединениях и твердых растворах, имеющих наиболее изученную среди сегнетоэлектриков структуру перовскита. Показано, в частности, что, используя простые формулы модели, можно априори рассчитывать степень размытия.

2. ПРИРОДА РАЗМЫТИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОМПОЗИЦИОННО-НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Рассматривая причины пространственных флуктуаций температуры Кюри, приводящих к появлению полярных кластеров в композиционно-неупорядоченных кристаллах, будем исходить из предположения, что природа спонтанной поляризации в упорядоченных сегнетоэлектриках и сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами одна и та же. Такое предположение вполне естественно, поскольку известно, что если в упорядоченный кристалл вносить беспорядок (например, отжигая сложное соединение [19] или изменяя концентрацию твердого раствора [20]), изменение свойств веще-

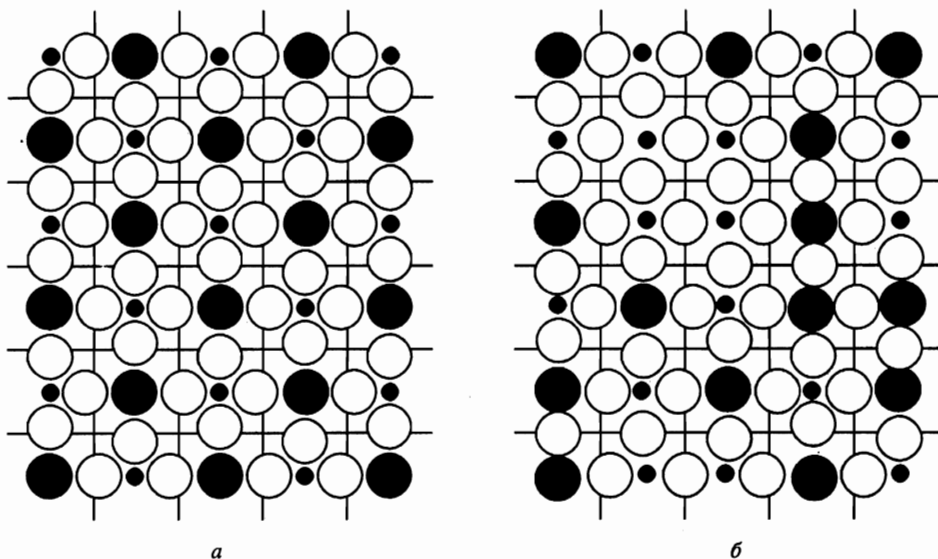


Рис. 1. Расположение катионов B' (малые черные кружки), B'' (большие черные кружки) и ионов кислорода (светлые кружки) в плоскости (200) оксида $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ со структурой перовскита в композиционно-упорядоченном (а) и неупорядоченном (б) состояниях. Отрезками прямых показаны проекции базисных плоскостей, на пересечении которых расположены катионы А

ства в области сегнетоэлектрического фазового перехода при изменении степени беспорядка будет, как правило, происходить постепенно. Можно поэтому считать, что появление дипольного момента кластера происходит в результате нарушения баланса между силами, стремящимися сместить ионы из положений, занимаемых ими в параэлектрической фазе (обычно это дальнедействующие кулоновские силы диполь-дипольного взаимодействия), и стабилизирующими высокосимметричную структуру (короткодействующими отталкивающими) силами.

В упорядоченном кристалле все ионы имеют одинаковое структурное окружение, беспорядок же приводит к искажению конфигурации соседних ионов. Проиллюстрируем это на примере оксидов семейства перовскита, имеющих общую формулу ABO_3 и обладающих в параэлектрической фазе кубической структурой [21], образованной каркасом из кислородных октаэдров, соединенных вершинами. Катионы В располагаются в центрах октаэдров, а положения между октаэдрами заняты катионами А. На рис. 1 перовскитная структура схематически изображена для кристалла $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$, в котором центры кислородных октаэдров заняты разными катионами B' и B'' . Если по соседству с октаэдром, содержащим катион B' , имеется октаэдр с катионом B'' , то ион кислорода, расположенный между этими катионами, оказывается смещенным из базисной плоскости, образованной катионами А, в сторону катиона В с меньшим радиусом [21, 22]. В упорядоченном состоянии (рис. 1а) расположение ионов во всех элементарных ячейках одинаково. В неупорядоченном состоянии (рис. 1б) в некоторых соседних элементарных ячейках расположены катионы В одного типа и ионы кислорода, находящиеся между ними, не смещены (в первом приближении) из базисных А-плоскостей. Размер и форма различных кислородных октаэдров с одинаковыми катионами В, таким образом, раз-

личаются, а в связи с этим различаются и межионные расстояния и действующие на ионы силы, ответственные за сегнетоэлектрический фазовый переход, причем как близкодействующие, так и дальнедействующие. Кроме того, к различию кулоновских сил, действующих на одинаковые ионы (даже в случае, если размеры неупорядоченных ионов одинаковы и кислородные октаэдры не искажены), должна приводить случайная конфигурация неупорядоченных ионов в соседних и более отдаленных ячейках. Локальная температура Кюри в какой-либо микрообласти кристалла будет определяться силами, действующими на ионы, находящиеся внутри этой микрообласти, а поскольку эти силы носят случайный характер, случайной будет и локальная температура Кюри.

3. ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТОВ РАЗМЫТИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЕРОВСКИТАХ ТИПА $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$

Чтобы проанализировать изложенные в предыдущем разделе качественные представления, используем модель связанных ангармонических осцилляторов для сегнетоэлектриков типа смещения с одной мягкой модой [23, 24]. В этой модели эффективный гамильтониан в приближении среднего поля является суммой гамильтонианов всех элементарных ячеек кристалла:

$$H = \sum_l H_l, \quad (1)$$

а гамильтониан l -й ячейки имеет вид

$$H_l = \frac{1}{2} \Pi_l^2 + \frac{A}{2} \xi_l^2 + \frac{B}{4} \xi_l^4 - \sum_{l'} v_{ll'} \xi_l \langle \xi_{l'} \rangle,$$

где Π_l и ξ_l — соответственно обобщенный импульс и координата смещения для мягкой моды, $A > 0$ и $B > 0$ — параметры одночастичного потенциала, которые определяются взаимодействиями (в основном короткодействующими) между ионами одной элементарной ячейки, $v_{ll'}$ — параметры, характеризующие взаимодействия (дальнедействующие диполь-дипольные) между разными ячейками.

Температура фазового перехода выражается в этой модели следующим образом [23]:

$$kT_0 \approx 0.5 \frac{V(V-A)}{B}, \quad V = \sum_{l'} v_{ll'}. \quad (2)$$

Пусть в перовскитном кристалле $AB'O_3$ с четким сегнетоэлектрическим переходом, описываемым гамильтонианом (1), мягкая мода связана со смещениями ионов B' относительно кислородных октаэдров (т.е. B' — сегнетоактивный ион). При добавлении примесных ионов B'' кристалл $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$ становится неупорядоченным и, как указывалось выше, силы диполь-дипольного взаимодействия и короткодействующие возвращающие силы, ответственные за сегнетоэлектрический фазовый переход, становятся различными в разных элементарных ячейках. Это означает, что гамильтониан H_l для каждой ячейки должен характеризоваться различными значениями параметров.

Назовем ячейку, содержащую катион B' и имеющую среди своих ближайших соседей m ячеек, содержащих катион B'' , ячейкой m -типа ($m = 0, 1, 2, \dots, Z$); Z — координационное число (в нашем случае $Z = 6$).

Как известно из эксперимента (см. выше), фазовый переход в неупорядоченном перовските размывается, т. е. в отдельных микрообластях при разных температурах происходят локальные фазовые переходы (иначе говоря, появляются полярные кластеры). Записывая гамильтониан H_{loc} такой микрообласти, будем для простоты полагать, что количество элементарных ячеек во всех микрообластях одинаково и равно N , параметры гамильтониана для всех ячеек одного типа (т. е. ячеек с одинаковым m) также одинаковы, а критические координаты ξ_l не зависят от типа ячейки. Тогда получим

$$H_{loc} = N \sum_m c_m \left(\frac{1}{2} \Pi_{lm}^2(x) + \frac{A_m(x)}{2} \xi_l^2(x) + \frac{B_m(x)}{4} \xi_l^4(x) - \sum_{l'=1}^{N(1-x)} v_{ll'm}(x) \xi_l(x) \langle \xi_{l'}(x) \rangle \right) + H_\rho + H_E.$$

Здесь c_m — концентрация ячеек m -типа в микрообласти, Π_{lm} , A_m , B_m , $v_{ll'm}$ — параметры гамильтониана для ячейки m -типа, суммирование по l' включает только взаимодействия с сегнетоактивными ионами, принадлежащими той же микрообласти, H_ρ — суммарный гамильтониан ячеек, содержащих примесные ионы, которые по условию являются несегнетоактивными и, таким образом, H_ρ не зависит от критических координат, H_E — вклад, связанный с дальнедействующими взаимодействиями сегнетоактивных ионов микрообласти с ионами, находящимися вне микрообласти. Известно [25], что кулоновские взаимодействия с удаленными областями могут быть учтены введением макроскопического электрического поля, которое не меняется на протяжении элементарной ячейки (и в случае однородного кристалла зависит от условий на его границах). Гамильтониан, описывающий взаимодействие с макроскопическим полем, представляет собой константу, которая может быть отброшена при микроскопическом рассмотрении и учтена затем в виде поправок к макроскопическим характеристикам системы. Зависимость параметров H_{loc} от x определяется типом примесных ионов V'' .

Умножив числитель и знаменатель в выражении для H_{loc} на $\sum_m c_m = 1-x$ и отбросив постоянные члены H_ρ и H_E , получим

$$H_{loc} = N(1-x) \left(\frac{1}{2} (\Pi_l^2)_{loc} + \frac{A_{loc}}{2} \xi_l^2(x) + \frac{B_{loc}}{2} \xi_l^4(x) - \sum_{l'=1}^{N(1-x)} v_{ll'loc} \xi_l(x) \langle \xi_{l'}(x) \rangle \right),$$

где

$$A_{loc} = \frac{\sum_m c_m A_m(x)}{\sum_m c_m}, \quad B_{loc} = \frac{\sum_m c_m B_m(x)}{\sum_m c_m},$$

$$V_{loc} = \frac{\sum_m c_m V_m(x)}{\sum_m c_m}, \quad v_{ll'loc} = \frac{\sum_m c_m v_{ll'm}}{\sum_m c_m}$$

— параметры, усредненные по всем сегнетоактивным ячейкам данной микрообласти. Таким образом, гамильтониан H_{loc} микрообласти представлен в виде суммы одинако-

вых гамильтонианов, т. е. имеет формально тот же вид, что и гамильтониан упорядоченного макроскопического кристалла. Поэтому для локальной температуры перехода (т. е. температуры перехода в микрообласти) получим

$$kT_0^{loc} \approx 0.5 \frac{V_{loc}(V_{loc} - A_{loc})}{B_{loc}}. \tag{3}$$

Согласно [18], флуктуации концентрации ячеек m -типа в рассматриваемых микрообластях $\Delta c_m = c_m - \langle c_m \rangle$ (здесь и далее угловые скобки обозначают усреднение по макроскопическому объему) подчиняются нормальному распределению или распределению Пуассона со средним квадратом флуктуации

$$\langle (\Delta c_m)^2 \rangle = (1 - x)(1 - p_m)p_m/N, \tag{4}$$

где

$$p_m = \frac{Z!}{m!(Z - m)!} [(1 - \alpha)x]^m [1 - (1 - \alpha)x]^{Z - m}, \tag{5}$$

α — параметр композиционного ближнего порядка.

Поскольку T_0^{loc} является функцией c_m , такое же распределение можно применить для аппроксимации вероятности $F_N(T_0^{loc})$ флуктуаций локальной температуры Кюри T_0^{loc} (при условии, что нелинейность функции $T_0^{loc}(c_m)$ не слишком велика):

$$F_N(T_0^{loc}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(\Delta T_0^{loc})^2}{2\sigma^2} \right], \tag{6}$$

где введены обозначения $\Delta T_0^{loc} = T_0^{loc} - \langle T_0 \rangle$, $\sigma^2 \equiv \langle (\Delta T_0^{loc})^2 \rangle$ (σ называют параметром размытия).

Заметим, что величина T_0^{loc} , определяемая выражением (3), — это температура термодинамического равновесия фаз, при которой плотности объемных свободных энергий обеих фаз равны. Для определения температуры появления кластера новой фазы в каком-либо микрообъеме, необходимо, как уже говорилось выше, учитывать энергию макроскопического (деполяризующего) поля, а также поверхностную и упругую энергии кластера. Учет этих факторов в рамках макроскопического подхода показал [26], что для всех кластеров температура их появления отличается от T_0^{loc} на одинаковую величину, и, таким образом, распределение температур появления кластеров такое же по форме, как и $F_N(T_0^{loc})$, и имеет ту же величину σ .

Используя (3), можно получить [18] приближенное выражение для величины параметра размытия:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\langle T_0 \rangle}{1 - x} \right)^2 \sum_m Q_m^2 \langle (\Delta c_m)^2 \rangle + \sigma_x^2, \tag{7}$$

где

$$Q_m \approx \frac{\nu_m \langle V \rangle - \mu_m \langle A \rangle}{\langle V \rangle - \langle A \rangle},$$

$\mu_m = A_m/\langle A \rangle$, $\nu_m = V_m/\langle V \rangle$, σ_x^2 — вклад, связанный с флуктуациями состава, которым по оценкам [18], как правило, можно пренебречь в связи с его малостью.

Из уравнения (7), учитывая (4) и считая для простоты, что $A = V$ (на самом деле $A \approx V$ [25]), находим окончательное выражение

$$\sigma^2 = \frac{0.25\langle A \rangle^4}{(1-x)Nk^2\langle B \rangle^2} \sum_m (\nu_m - \mu_m)^2 p_m (1 - p_m). \quad (8)$$

Чтобы модель могла быть использована для количественных оценок, попытаемся выразить параметры μ_m и ν_m через структурные характеристики. Поскольку параметры A и B одночастичного потенциала описывают отталкивающие короткодействующие силы, можно полагать, что это — силы, действующие между сегнетоактивным ионом V' и соседними ионами кислорода, образующими октаэдр вокруг V' . Тогда параметры A и B изменяются в зависимости от расстояния $V'-O$ внутри элементарной ячейки по степенному закону [27], и связь между параметрами, относящимися к ячейкам 0-типа и 6-типа может быть записана в форме

$$A_6 = A_0 \left(\frac{a}{a-2b} \right)^f, \quad B_6 = B_0 \left(\frac{a}{a-2b} \right)^g, \quad (9)$$

где a — средний параметр элементарной ячейки, b — смещение ионов кислорода из базисных плоскостей, образованных ионами A , $f \approx g \gg 1$. В элементарных ячейках других типов кислородные октаэдры искажены и расстояния $V'-O$ различаются даже внутри одной и той же ячейки. Можно полагать, что в этом случае параметры гамильтониана принимают значения, промежуточные между значениями соответствующих параметров для ячеек 0-типа и 6-типа. Положим по аналогии с (9), что

$$A_m = A_0 \left(\frac{a}{2I_m} \right)^f, \quad B_m = B_0 \left(\frac{a}{2I_m} \right)^g, \quad (10)$$

где $I_m = a/2 - mb/Z$ — среднее расстояние между ионами V' и O в элементарной ячейке m -типа (конечно, реальное соотношение между параметрами должно быть более сложным, в частности, должно зависеть от конфигурации ионов V'' в соседних ячейках).

Используя (10), можно получить [18]

$$\mu_m = \frac{1 + 2fmb/aZ}{1 + 2f(1-\alpha)xb/a}. \quad (11)$$

Раскладывая μ_m в ряд по степеням малой величины b/a и учитывая только линейный член, получаем

$$\mu_m = 1 + 2f \left[\frac{m}{Z} - (1-\alpha)x \right] \frac{b}{a}. \quad (12)$$

Для оценки величины ν_m требуется, вообще говоря, учесть взаимодействия между ионами различных ячеек, что сделать весьма непросто. Будем поэтому полагать, что, как и в случае близкодействующих взаимодействий, относительные изменения диполь-дипольных сил, действующих на сегнетоактивный ион, определяются только средним размером окружающего этот ион кислородного октаэдра и не зависят от состава соседних и более отдаленных элементарных ячеек (допущение далеко не очевидное, но

позволяющее, как показано ниже, количественно описывать экспериментальные данные). Тогда по аналогии с (12) легко получить

$$\nu_m = 1 + 2h \left[\frac{m}{Z} - (1 - \alpha)x \right] \frac{b}{a}, \tag{13}$$

где $h \ll f$ (близкодействующие силы изменяются с расстоянием быстрее, чем диполь-дипольные). Подставив (12) и (13) в (8), получим

$$\sigma = \delta D \frac{b}{a}, \tag{14}$$

где

$$\delta = \frac{\langle A \rangle^2 |f - h|}{k \langle B \rangle \sqrt{N}},$$

$$D = \sqrt{\frac{1}{1-x} \sum_m \left[\frac{m}{Z} - (1 - \alpha)x \right]^2 p_m (1 - p_m)}. \tag{15}$$

Отношение a/b может быть найдено, если использовать метод, предложенный Сахенко с соавторами [22]. Они выразили величины a и b в упорядоченном перовските $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ через известные параметры ионов. Используя такой же подход, можно найти

$$\frac{b}{a} = \left| \frac{(1/\sqrt{2})L_A \lambda_A [\lambda_{B'} - \lambda_{B''}] + L_{B'} \lambda_{B''} [\lambda_A + \lambda_{B'}] - L_{B'} \lambda_{B'} (\lambda_A + \lambda_{B''})}{(\lambda_{B'} + \lambda_{B''}) \left[\sqrt{2} \lambda_A L_A + 2(1-x) \lambda_{B'} L_{B'} + 2x \lambda_{B'} L_{B''} \right]} \right|, \tag{16}$$

где λ_A , $\lambda_{B'}$ и $\lambda_{B''}$ — валентности ионов соответственно А, В' и В'', L_A , $L_{B'}$ и $L_{B''}$ — «длины ненапряженных катион-анионных связей», которые характеризуют размер ионов и определены в [21, 22]. (Для приближительных расчетов можно использовать соотношения $L_A \approx R_O + R_A$, $L_{B'} \approx R_O + R_{B'}$, $L_{B''} \approx R_O + R_{B''}$, где R_O , R_A , $R_{B'}$, $R_{B''}$ — ионные радиусы кислорода, ионов А, В', В''.)

4. ИЗМЕНЕНИЯ СРЕДНЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ ПРИ КОМПОЗИЦИОННОМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИИ

В экспериментальных работах обычно определяется степень дальнего композиционного порядка s [19, 28, 29], поэтому будем анализировать зависимость средней температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (T_0) от s . Для упорядочения по типу NaCl (как на рис. 1а), которое наблюдается в перовскитах $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ и которое мы будем далее рассматривать, $\alpha = -s^2$ для не слишком малых s [30]. Используя это соотношение, из (12) найдем средний по объему кристалла параметр A :

$$\langle A(s) \rangle = \langle A(0) \rangle \left(1 + 2fxs^2 \frac{b}{a} \right), \tag{17}$$

где $\langle A(0) \rangle$ — средний параметр A в полностью разупорядоченном кристалле. Аналогично можно получить

$$\langle B(s) \rangle = \langle B(0) \rangle \left(1 + 2gxs^2 \frac{b}{a} \right), \quad (18)$$

$$\langle V(s) \rangle = \langle V(0) \rangle \left(1 + 2hxs^2 \frac{b}{a} \right), \quad (19)$$

причем, как и при рассмотрении влияния беспорядка на степень размытия фазового перехода, мы для простоты пренебрегли эффектами, связанными с изменением конфигурации катионов в соседних и более отдаленных элементарных ячейках при разупорядочении. Подставив (17)–(19) в (2), получим

$$\langle T_0(s) \rangle \approx \langle T_0(0) \rangle \left(1 + 2xs^2 \frac{a}{b} \frac{hV_0 - fA_0}{V_0 - A_0} \right). \quad (20)$$

5. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ ДЛЯ ПЕРОВСКИТОВ ТИПА $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$

Как известно [1], в районе сегнетоэлектрического размытого фазового перехода температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε описывается выражением

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + K(T - T_m)^2, \quad (21)$$

где T_m — температура, при которой ε достигает своего максимального значения ε_m ; K — параметр, различный в различных веществах. В [1, 31] показано, что в случае нормального распределения полярных микрообластей в районе размытого фазового перехода по их локальным температурам Кюри (а такое распределение и рассматривается в нашей модели) параметр K можно связать с дисперсией нормального распределения σ^2 :

$$K = \frac{1}{2\varepsilon_m \sigma^2}. \quad (22)$$

В таблице приведены все результаты экспериментальных измерений σ (с использованием формул (21), (22)), которые нам удалось обнаружить в литературе для перовскитов типа $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$. В тех случаях, когда для одного соединения разными авторами приводились разные значения σ , выбиралось наименьшее из них (по-видимому, более высокие значения найдены в образцах, в которых вклад в размытие помимо композиционного беспорядка вносят другие дефекты).

На рис. 2 построена зависимость σ от параметра Db/a , рассчитанного для соответствующих соединений по формулам (15), (16). В соответствии с [42], сегнетоактивным считался ион Ti, Nb или Ta. Для расчета величины b/a использовались уточненные по сравнению с [22, 23] значения длин ненапряженных связей, приведенные в [43]. Оказалось, что построенная зависимость линейна и, таким образом, согласно (14), параметр модели δ приблизительно одинаков для всех составов. Рассчитанный методом наименьших квадратов по наклону прямой $\sigma = F(Db/a)$ он оказался равным $1.1 \cdot 10^4$ К.

Параметр размытия σ можно найти для любого перовскита типа $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$, имеющего сегнетоактивные катионы в подрешетке B, по формуле (14), полагая $\delta = 1.1 \cdot 10^4$ К. Результаты таких расчетов приведены в таблице и в большинстве случаев хорошо совпадают с экспериментом.

Параметры размытия сегнетоэлектрических фазовых переходов и структурные характеристики соединений и твердых растворов со структурой перовскита $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$

| № | Состав | s | $L_A, \text{Å}$ | $L_{B'}, \text{Å}$ | $L_{B''}, \text{Å}$ | $(b/a) \cdot 10^4$ | $D \cdot 10^3$ | $\sigma_{exp}, \text{К}$ | $\sigma_{cal}, \text{К}$ | Литература |
|----|---------------------------|------|-----------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|------------|
| 1 | $PbNb_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.00 | 13 | 270 | 8 | 4 | [32, 33] |
| 2 | $PbTa_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.02 | 2.00 | 26 | 270 | 11 | 8 | [33, 34] |
| 3 | $PbNb_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.11 | 106 | 270 | 26 | 31 | [35] |
| 4 | $PbTa_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.02 | 2.11 | 93 | 270 | 25 | 27 | [36] |
| 5 | $PbTa_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0.40 | 2.83 | 2.02 | 2.11 | 93 | 267 | 25 | 27 | [37, 38] |
| 6 | $PbTa_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0.52 | 2.83 | 2.02 | 2.11 | 93 | 259 | 20 | 26 | [36] |
| 7 | $PbTa_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0.74 | 2.83 | 2.02 | 2.11 | 93 | 221 | 17 | 23 | [36] |
| 8 | $PbTa_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0.85 | 2.83 | 2.02 | 2.11 | 93 | 176 | 11 | 18 | [37, 38] |
| 9 | $PbTa_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ | 0.94 | 2.83 | 2.02 | 2.11 | 93 | 115 | 8 | 12 | [36] |
| 10 | $PbNb_{0.5}In_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.15 | 148 | 270 | 49 | 44 | [33] |
| 11 | $PbNb_{0.5}Lu_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.20 | 200 | 270 | 26 | 59 | [33] |
| 12 | $PbNb_{0.5}Yb_{0.5}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.21 | 211 | 270 | 46 | 63 | [33] |
| 13 | $PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.14 | 102 | 219 | 30 | 25 | [1, 35] |
| 14 | $PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.01 | 2.15 | 112 | 219 | 22 | 27 | [39] |
| 15 | $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ | 0 | 2.83 | 2.00 | 1.89 | 156 | 219 | 37 | 38 | [40] |
| 16 | $BaTi_{0.95}Sn_{0.05}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.06 | 112 | 78 | 10 | 10 | [41] |
| 17 | $BaTi_{0.90}Sn_{0.10}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.06 | 112 | 111 | 12 | 14 | [41] |
| 18 | $BaTi_{0.88}Sn_{0.12}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.06 | 112 | 123 | 14 | 15 | [41] |
| 19 | $BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.06 | 112 | 140 | 18 | 17 | [41] |
| 20 | $BaTi_{0.95}Zr_{0.05}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.11 | 174 | 77 | 13 | 14 | [41] |
| 21 | $BaTi_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.11 | 174 | 111 | 19 | 21 | [41] |
| 22 | $BaTi_{0.80}Zr_{0.20}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.11 | 173 | 166 | 30 | 32 | [41] |
| 23 | $BaTi_{0.70}Zr_{0.30}O_3$ | 0 | 2.91 | 1.97 | 2.11 | 172 | 207 | 42 | 39 | [41] |

Примечание. Примечания. В работе [36] температурный интервал размытия характеризовался шириной кривой диэлектрической проницаемости на высоте 3/4 от максимального значения. Величина σ_{exp} рассчитывалась нами путем деления этой ширины на 1.633. Параметр размытия, использовавшийся в работе [38], по определению в два раза больше, чем параметр σ , рассматриваемый нами.

Проанализируем причины, по которым столь грубая модель позволяет рассчитывать параметр размытия в реальных соединениях. На наш взгляд, дело в том, что размытие определяется в первую очередь не абсолютными величинами межатомных взаимодействий (как, например, температура Кюри), а их относительными изменениями, вызванными изменениями межатомных расстояний в локально деформированной неупорядоченной структуре. В нашей модели эти относительные изменения описываются параметрами μ_m и ν_m , которые, в свою очередь, зависят от величины локальных деформаций структуры и от скорости изменения межатомных взаимодействий с расстоянием. Эта скорость определяется фундаментальными параметрами, одинаковыми в различных соединениях одинаковой структуры (например, показателем степени в выражении для энергии межатомного отталкивания в форме Борна–Ланде B/r^n [44], которая часто ис-

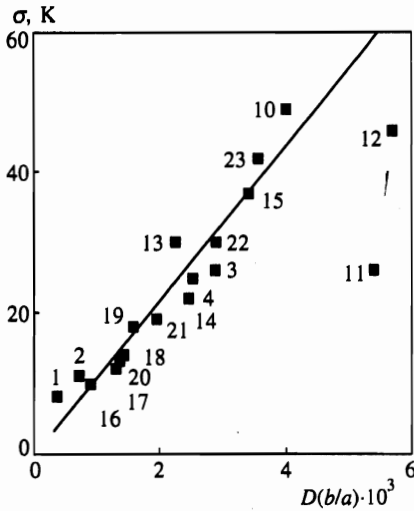


Рис. 2. Зависимость параметра размытия σ от Db/a для соединений и твердых растворов $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$ со структурой перовскита, имеющих сегнетоактивные катионы в подрешетке В. Точками показаны экспериментальные значения σ , прямая линия соответствует выражению (14) при $\delta = 1.1 \cdot 10^4$ К. Нумерация точек соответствует нумерации составов в таблице

пользуется для перовскитов). Что касается локальных деформаций, то мы постулировали их таким образом, чтобы μ_m и ν_m описывались простыми соотношениями (12), (13). Конечно, при этом мы допустили ошибки и, по всей вероятности, немалые. Однако во всех структурно-подобных соединениях локальные деформации подобны, поэтому и относительные ошибки одинаковы. В результате, величину δ в выражение (14) для σ можно рассматривать просто как подгоночный параметр, который определяется из эксперимента.

Перейдем теперь к рассмотрению влияния степени беспорядка на среднюю температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. Модель предсказывает (см. (20)) квадратичный характер зависимости $T_0(s)$, что согласуется с результатами термодинамического рассмотрения [45] и экспериментальными результатами [3, 19]. Влияние s на температуру фазового перехода должно быть тем более сильным, чем больше величина a/b , т. е. чем больше различие размеров упорядочивающихся ионов, что также согласуется с экспериментальными результатами [46].

На качественном уровне такое поведение становится понятным, если учесть, что разупорядочение изменяет средний размер кислородных октаэдров, окружающих сегнетоактивные катионы В, и, как следствие, изменяются средние параметры гамильтониана, определяющие температуру фазового перехода. В известных композиционно-упорядочивающихся сегнетоэлектриках $Pb(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ [3, 19] катионы B'' больше по размеру, чем сегнетоактивные катионы B' , и при упорядочении средний размер кислородных октаэдров вокруг последних уменьшается, увеличиваются короткодействующие возвращающие силы, и в результате понижается температура сегнетоэлектрического перехода. (По сходной причине понижается температура сегнетоэлектрического перехода в перовскитах под действием гидростатического давления [24].) Температура фазового перехода антисегнетоэлектрик–параэлектрик при увеличении s должна, напротив, возрастать (действительно, гидростатическое давление повышает эту температуру в перовскитах [24]). Экспериментальные результаты [3, 19] согласуются с этими выводами. Особого обсуждения требует скандотанталат свинца $Pb(Ta_{0.5}Sc_{0.5})O_3$ (PST), в котором, в отличие от других известных сегнетоэлектриков, температура фазового перехода сме-

щается при упорядочении вверх. По-видимому, это связано с тем, что при понижении температуры кристалл, как показано в [47], переходит сначала в модулированную антисегнетоэлектрическую (несоизмеримую) фазу и лишь затем в сегнетоэлектрическую. Температура же Кюри–Вейсса (которая имеет смысл границы устойчивости параэлектрической фазы, и зависимость которой от s , строго говоря, и рассматривается в простых моделях этой работы) в PST при упорядочении уменьшается [36], как и в других сегнетоэлектриках.

6. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЫТИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЕРОВСКИТАХ

Сформулируем теперь качественные закономерности размытия фазового перехода, справедливые для неупорядоченных перовскитов, и выясним, насколько теоретические выводы согласуются с известными экспериментальными данными.

В случае перовскитов $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$ с сегнетоактивными катионами в подрешетке В анализ выражения (16) показывает, что при увеличении разности длин ненапряженных катион-анионных связей $\Delta L_B = |L_{B'} - L_{B''}|$ (или разности радиусов) катионов B' и B'' относительный сдвиг ионов кислорода из базисных А-плоскостей (b/a) увеличивается, и, следовательно, согласно (14), увеличивается размытие перехода.

В результате замещения в подрешетке А (соединения или твердые растворы типа $(A'_{1-x}A''_x)BO_3$) ионы кислорода смещаются в А-плоскостях, не выходя из них. Из геометрических соображений ясно, что поскольку смещения ионов кислорода происходят перпендикулярно отрезку В–О, длина этого отрезка изменяется мало (по сравнению со случаем замещения в подрешетке В) и, таким образом, все расстояния В–О сравнительно мало различаются. Поэтому, если сегнетоактивна подрешетка В, сегнетоэлектрический переход не должен сильно размываться (хотя его размытие и увеличивается с увеличением $\Delta L_A = |L_{A'} - L_{A''}|$).

Если сегнетоактивны ионы А, замещение в подрешетке В по аналогичным причинам не должно вызывать существенного размытия фазового перехода, тогда как замещение в подрешетке А, приводящее к относительно сильному изменению расстояний А–О, должно вызывать размытие.

Таким образом, в разных бинарных твердых растворах при одинаковых их концентрациях размытие тем больше, чем больше разница размеров неупорядоченных ионов, причем оно должно быть относительно велико, если замещаются сегнетоактивные ионы и мало, если — несегнетоактивные.

В качестве примеров такого поведения можно привести твердые растворы на основе $BaTiO_3$, в которых замещение сегнетоактивного (согласно [42]) катиона Ti ионами Sn, Zr [41], Hf и Th [48] сильно размывает переход, в то время как замещение несегнетоактивного катиона Ba ионами Ca оставляет переход четким [49, 50], а ионами Sr размывает его слабо [41, 51]. В $PbTiO_3$ (в котором сегнетоактивен ион Pb [42]) переход размывается при замещении Pb на Ca и Sr [51] и остается четким при замещении несегнетоактивного иона Ti на Sn [52, 53] и Zr [53, 54]. При этом переход в $(Pb,Sr)TiO_3$ размыт слабо по сравнению с переходом в $(Pb,Ca)TiO_3$, поскольку разница размеров катионов в подрешетке А в первом случае меньше. В $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ и $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, в которых неупорядоченные катионы сильно различаются по размерам и расположены в сегнетоактивной подрешетке [42], переход сильно размыт [55–57].

При изменении концентрации бинарных твердых растворов можно рассматривать различные случаи.

1) Если при увеличении концентрации примеси не происходит смены сегнетоактивного иона (что следует ожидать в твердых растворах сегнетоэлектрика и несегнетоэлектрика или двух сегнетоэлектриков с одинаковыми сегнетоактивными ионами), то

а) замещение сегнетоактивного катиона должно приводить к монотонному увеличению размытия с концентрацией (подобное увеличение описывается выражением (14)). Такое поведение экспериментально наблюдалось, например, при замещении сегнетоактивного катиона Ti в BaTiO_3 на Zr и Sn (см. таблицу и [41]);

б) замещение несегнетоактивного катиона должно приводить к слабому размытию с максимумом, приходящимся на концентрацию $x \approx 0.5$ (очевидно, при этой концентрации кислородное окружение сегнетоактивных катионов будет в наибольшей степени деформировано). Экспериментально такой максимум степени размытия обнаружен в $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ [58].

2) Если при увеличении концентрации происходит смена сегнетоактивного катиона (что следует ожидать на морфотропной фазовой границе в твердых растворах двух сегнетоэлектриков с разными сегнетоактивными катионами), то

а) замещение в сегнетоактивной подрешетке может быть описано формулами типа (14), в которых при малых и больших x под сегнетоактивными следует понимать разные катионы; таким образом, параметр размытия должен стремиться к нулю при $x \rightarrow 0$ и при $x \rightarrow 1$, а при той концентрации, где происходит смена сегнетоактивного катиона, должен наблюдаться максимум. Такое поведение наблюдалось в твердых растворах $(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ [51] (в SrTiO_3 , как и в PbTiO_3 , сегнетоактивна подрешетка A [42]);

б) если при определенной концентрации происходит смена не только сегнетоактивного катиона, но и сегнетоактивной подрешетки (имеются в виду подрешетки A и B), при этой концентрации может наблюдаться скачок размытия. Такое поведение свойственно твердым растворам $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$. При $x < 0.8$ переход здесь слабо размыт [51, 59], поскольку подрешетка A, в которой происходит замещение, несегнетоактивна (причем подробные исследования [58] выявили наличие максимума размытия при $x \sim 0.5$, который должен наблюдаться в соответствии с п. 1б). При $x \gtrsim 0.8$ сегнетоактивным, по-видимому, становится ион Sr (как в чистом SrTiO_3), в результате чего переход сильно размывается (на возможность морфотропной фазовой границы при $x \approx 0.8$ указывается в [59]). При дальнейшем увеличении x происходит уменьшение размытия [51, 59], что можно объяснить увеличением концентрации иона Sr, ставшего сегнетоактивным.

Если в сегнетоактивной подрешетке содержатся ионы трех и более различных сортов, то увеличение концентрации примеси может приводить и к монотонному уменьшению размытия. Действительно, примесные ионы, размер которых мало отличается от размера сегнетоактивного иона, дают малый вклад в размытие, поэтому, если их концентрация увеличивается за счет концентрации ионов с сильно различающимися размерами, размытие должно уменьшаться. В качестве примера можно привести твердые растворы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, в которых наблюдается [60–62] уменьшение размытия при увеличении x , причем концентрационная граница, отделяющая растворы с поведением, характерным для размытого фазового перехода, от растворов с четким фазовым переходом совпадает с морфотропной фазовой границей ($x = 0.35$ для первого раствора, $x = 0.1$ для второго). В рамках нашей модели уменьшение размытия при увеличении x объясняется уменьшением

концентрации ионов Mg ($L = 2.14 \text{ \AA}$) или Zn ($L = 2.15 \text{ \AA}$), сильно отличающихся по размеру от сегнетоактивных ионов Nb ($L = 2.01 \text{ \AA}$). Вклад ионов Ti ($L = 1.97 \text{ \AA}$) в размытие незначителен, поскольку их размер близок к размеру Nb. За морфотропной границей переход становится четким в связи с изменением типа сегнетоактивной подрешетки — в чистом титанате свинца сегнетоактивной является подрешетка А [42], и естественно ожидать, что она останется сегнетоактивной и в твердом растворе вплоть до морфотропной границы. В твердых растворах $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ примесь Ti, наоборот, увеличивает размытие [63], поскольку разница между размерами Ti и Nb хотя и невелика, но все же больше, чем между размерами Nb и Fe ($L = 2.00 \text{ \AA}$).

К сильным локальным искажениям структуры и, следовательно, к сильному размытию фазового перехода должны в соответствии с рассматриваемой моделью приводить (в случае значительных концентраций) вакансии, атомы в междоузлиях, дислокации и другие протяженные дефекты. Экспериментально большое увеличение размытия, связанное с появлением вакансий, наблюдалось, в частности, в керамиках $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [7, 64]. В [65, 66] показано, что дислокации являются основной причиной размытия в тонких пленках BaTiO_3 , $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (композиционный беспорядок, как указывалось выше, не должен давать сильного вклада в размытие в этих твердых растворах). В [67] обнаружен значительный вклад дислокаций и других структурных дефектов в размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, все основные закономерности влияния беспорядка в структуре кристалла на сегнетоэлектрические фазовые переходы в перовскитах успешно объяснены, причем в отличие от работ других авторов роль различных видов беспорядка (точечных и протяженных дефектов, композиционного беспорядка) рассматривалась в рамках одного подхода. Его отличительным признаком является учет вызванных беспорядком различий структурного окружения одинаковых ионов, которые приводят к изменению баланса сил, определяющих сегнетоэлектрическую неустойчивость структуры. В соответствии с разработанной моделью причиной пространственных флуктуаций локальной температуры фазового перехода, приводящих к образованию полярных микрокластеров и размытию перехода, являются случайные статические искажения конфигурации ионов в элементарных ячейках, связанные с различием размеров композиционно-неупорядоченных ионов или с существованием вакансий, междоузельных ионов, дислокаций и других дефектов. Влияние степени композиционного беспорядка на среднюю температуру фазового перехода объясняется изменением при разупорядочении среднего размера кислородных октаэдров, окружающих сегнетоактивные ионы в структуре перовскита. Для перовскитов с общей формулой $\text{A}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$ удастся количественно определить степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода, используя для расчетов только данные о химическом составе, степени композиционного беспорядка и размерах ионов.

Исследование, описанное в этой публикации, стало возможным благодаря гранту Международного научного фонда и Российского правительства № J35100.

Литература

1. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др., *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Ленинград (1985).
2. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
3. A. A. Vokov, *Ferroelectrics* **183**, 65 (1996).
4. Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич, *Физика размытых фазовых переходов*, Изд-во Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону (1983).
5. В. П. Дудкевич, Е. Г. Фесенко, *Физика сегнетоэлектрических пленок*, Изд. Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону (1979).
6. G. Arlt, *Ferroelectrics* **104**, 217 (1990).
7. F. Chu, I. M. Reaney, and N. Setter, *Ferroelectrics* **151**, 343 (1994).
8. C. A. Randall, D. J. Barber, P. Groves et al., *J. Mater. Sci.* **23**, 3678 (1988).
9. C. A. Randall, D. J. Barber, and R. W. Whatmore, *J. Microsc.* **145**, Pt. 3, 275 (1987).
10. S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovsky, A. A. Nabereznov et al., *Physica B* **156&157**, 90 (1989).
11. S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovsky, A. A. Nabereznov et al., *Ferroelectrics* **90**, 173 (1989).
12. C. N. W. Darlington, *J. Phys. C* **21**, 3851 (1988).
13. C. W. N. Darlington, *Phys. Stat. Sol. (a)* **113**, 63 (1989).
14. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, *ЖТФ* **24**, 1375 (1954).
15. V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **90**, 113 (1989).
16. Z.-G. Ye, *Ferroelectrics* **184**, 193 (1996).
17. A. A. Vokov, *Ferroelectrics* **131**, 49 (1992).
18. A. A. Vokov, *Sol. St. Comm.* **90**, 687 (1994).
19. А. А. Боков, *Изв. РАН, серия физич.* **57**, 25 (1993).
20. В. Э. Юркевич, *Физика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах*, Изд. Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону (1988).
21. Е. Г. Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*, Атомиздат, Москва (1972).
22. В. П. Сахненко, Е. Г. Фесенко, А. Т. Шуваев и др., *Кристаллография* **17**, 316 (1972).
23. M. E. Lines, *Phys. Rev.* **177**, 797 (1969).
24. М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, Мир, Москва (1981).
25. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, Москва (1973).
26. А. А. Боков, *ФТТ* **36**, 36 (1994).
27. H. Braeter, N. M. Plakida, and W. Windsch, *Sol. St. Comm.* **67**, 1219 (1988).
28. C. G. F. Stenger, F. L. Scholten, and F. J. Burggraaf, *Sol. St. Comm.* **32**, 989 (1979).
29. N. Setter and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **51**, 4356 (1980).
30. Г. С. Жданов, *Физика твердого тела*, Изд. МГУ, Москва (1962), с. 349.
31. В. В. Кириллов, В. А. Исупов, *Изв. АН СССР, серия физич.* **35**, 2602 (1971).
32. N. Yasuda and Y. Ueda, *Phys. Lett.* **134**, 501 (1989).
33. В. Ю. Шонов, *Дисс. на соискание степени канд. физ.-мат. наук*, Ростовский гос. ун-т, Ростов-на-Дону (1992).
34. N. Yasuda, S. Fujimoto, and H. Terasawa, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr.* **36**, 402 (1989).
35. М. Ю. Лещенко, *Автореф. дисс. на соискание степени канд. физ.-мат. наук*, Ужгородский университет, Ужгород (1993).
36. C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, *Phys. Stat. Sol. (a)* **61**, 653 (1980).
37. N. Setter and L. E. Cross, *Phys. Stat. Sol. (a)* **61**, K71 (1980).
38. P. Groves, *Ferroelectrics* **76**, 81 (1987).
39. S. Nomura, J. Kuwata, S. J. Jang et al., *Mater. Res. Bull.* **14**, 769 (1979).
40. N. Yasuda, S. Fujimoto, and K. J. Tanaka, *J. Phys. D* **18**, 1909 (1985).
41. В. А. Исупов, *ФТТ* **28**, 2235 (1986).

42. Ю. Н. Веневцев, Е. Д. Политова, С. А. Иванов, *Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титана бария*, Химия Москва (1985), с. 114.
43. Г. А. Гегузина, В. П. Сахненко, Е. Г. Фесенко и др., Деп. ВИНТИ, № 3049-76 Деп., Москва (1976).
44. Дж. Слэтер, *Диэлектрики, полупроводники, металлы*, Мир, Москва (1969).
45. А. А. Боков, И. П. Раевский, В. П. Смотряков, ФТТ **25**, 2025 (1983).
46. А. А. Боков, И. П. Раевский, Письма в ЖТФ **16**, 44 (1990).
47. K. Z. Baba-Kishi and D. J. Vatber, J. Appl. Cryst. **23**, 43 (1990).
48. О. И. Прокопало, Е. Г. Фесенко, в сб. *Сегнетоэлектрики*, Изд. Ростовского гос. ун-та, Ростов-на-Дону (1961), с. 123.
49. З. А. Такаре, в сб. *Сегнетоэлектрические фазовые переходы*, Изд. Латв. ун-та, Рига (1978), с. 149.
50. К. Я. Борман, в сб. *Сегнетоэлектрические фазовые переходы*, Изд. Латв. ун-та, Рига (1978), с. 162.
51. Д. М. Казарновский, *Сегнетокерамические конденсаторы*, Госэнергоиздат, Москва, Ленинград (1956).
52. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, А. М. Калинина, ЖТФ **25**, 2134 (1955).
53. В. Я. Фрицберг, в сб. *Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах*, Изд. Латв. ун-та, Рига (1976), с. 5.
54. K. Tsuzuki, K. Sakata, and M. Wada, Ferroelectrics **8**, 501 (1974).
55. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др., *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*, Наука, Ленинград (1971).
56. И. П. Пронин, П. П. Сырников, В. А. Исупов и др., Письма в ЖТФ **5**, 705 (1979).
57. С. М. Емельянов, И. П. Раевский, О. И. Прокопало, ФТТ **25**, 1542 (1983).
58. В. Я. Фрицберг, К. Я. Борман, в сб. *Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита*, Уч. зап. Латв. гос. ун-та **189**, 99 (1974).
59. В. В. Леманов, Е. П. Смирнова, Е. А. Тараканов, ФТТ **37**, 254 (1995).
60. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang et al., Mater. Lett. **8**, 253 (1989).
61. C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, et al., J. Mat. Res. **5**, 829 (1990).
62. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1 **21**, 1298 (1982).
63. A. A. Bokov, L. E. Shpak, and I. P. Rayevsky, J. Phys. Chem. Sol. **54**, 495 (1983).
64. F. Chu, I. M. Reaney, and N. Setter, J. Am. Ceram. Soc. **78**, 1947 (1995).
65. Z. Surowiak, E. Nogas, A. M. Margolin et al., Ferroelectrics **115**, 21 (1991).
66. Z. Surowiak, D. Czekaj, A. A. Bakirov et al., Integrated Ferroelectrics **8**, 267 (1995).
67. К. Г. Абдулвахидов, М. Ф. Куприянов, Изв. РАН, серия физич. **59**, 73 (1995).