

УДК 536.227

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОЛЯРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА – ТИТАНАТА СВИНЦА

С. Н. Каллаев

Институт физики ДНЦ РАН

Исследованы теплоемкость, коэффициент теплового расширения и деформация соединения PLZT-9/65/35 в области температур 150–800 К. Обнаружены размытые аномалии на температурных зависимостях теплоемкости и теплового расширения в широких интервалах температур 250–650 К и 330–550 К соответственно. Показано, что аномальное поведение теплоемкости в области температур 250–650 К и теплового расширения в области 330–550 К связано с ростом и изменениями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей. Установлено, что аномальное поведение теплоемкости в области температур 250–650 К обусловлено проявлением двухуровневых состояний (аномалия Шоттки). Результаты исследований обсуждаются совместно с данными структурных и диэлектрических исследований.

Specific heat, thermal expansion and deformation of PLZT-9/65/35 compound in temperature range of 150–800 K are investigated. Diffuse abnormalities were detected in the temperature dependences of heat capacity and thermal expansion over the wide range of temperatures of 250–650 K and 330–550 K respectively. It is shown that the anomalous behavior of specific heat in temperature range of 250–650 K and thermal expansion of 330–550 K is due to the growth and changes in the system of nanopolar areas. It is found out that the anomalous behavior of specific heat in temperature range of 250–650 K is due to the manifestation of two-level states (Schottky anomaly). The research results are discussed together with the data of structural and dielectric studies.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик; релаксор; нанополярная структура; теплоемкость; тепловое расширение.

Keywords: ferroelectric; relaxer; nanopolar structure; specific heat; thermal expansion.

Введение

Сегнетокерамические материалы на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) со структурой типа перовскита благодаря своим превосходным физическим свойствам и возможности их варьирования при изменении химического состава находят широкое применение в различных устройствах и приборах современной техники. Изменять свойства PZT можно как варьируя соотношение Ti/Zr , так и введением акцепторных (Mg, Mn и др.) и донорных (La, Bi и др.) добавок, а также используя комплексное легирование. В последнее время особый интерес вызывают сегнетокерамические соединения, в которых легирование ниже определенной температуры приводит к нарушению дальнего порядка, а упорядоченные области (с ближним порядком), согласно структурным данным, имеют размеры порядка $10-10^2$ нм [1]. Соединения с таким малым корреляционным радиусом флуктуаций поляризации проявляют релаксорное поведение и называются сегнеторелаксорами. В релаксорных сегнетоэлектриках реализуется размытый сегнетоэлектрический фазовый переход, в области которого диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер, а диэлектрическая проницаемость и температура ее максимума зависят от частоты измерительного поля. Характерной особенностью этих материалов является и то, что в области размытого фазового перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура). При этом между близко расположенными полярными областями образуется сильно деформированная прослойка параэлектрической фазы, которая препятствует слиянию нанополярных областей и образованию сегнетоэлектрических доменов [2].

Известно, что для сегнеторелаксоров можно выделить три характерные температуры: T_d – температура появления наноразмерных полярных областей (температура Бернса), T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости и T_c – температура перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние (соответствует температуре деполяризации при нагреве поляризованного образца), причем $T_d > T_m > T_c$. Механизм фазового перехода в таких неоднородных мно-

гокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным.

Соединение PLZT – $(Pb_x La_{1-x})(Zr_y Ti_{1-y})O_3$ относится к семейству кислородных оптических керамических соединений и является типичным представителем материалов с релаксаторным поведением. Различные составы такой керамики PLZT обычно описываются соотношениями La: Zr :Ti как $x/y/z$, где x , y , z – концентрации элементов La, Zr и Ti соответственно, ат.%. Оптическая прозрачность и активность, а также наличие размытых фазовых переходов в широком температурном интервале с малыми коэрцитивными полями, наличие индуцированных электрическим полем и механическими напряжениями фазовых переходов сделали лантановую керамику на основе твердых растворов PZT одним из основных материалов для электрооптики. Согласно [17] в релаксорной керамике PLZT при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области), т.е. в отсутствие внешнего поля статическая доменная структура не образуется. Спонтанная поляризация наблюдается при температурах ниже T_c (~330 K) только в поляризованных образцах при наложении электрического поля с напряженностью, большей некоторой критической величины.

Оптическая керамика PLZT достаточно широко исследовалась в последние десятилетия с помощью различных методов, но, тем не менее, осталось немало нерешенных проблем, связанных с природой фазовых переходов в твердых растворах PZT, модифицированных La, и с особенностями поведения физических и структурных свойств в широкой области температур. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие подробные исследования релаксорных сегнетоэлектриков. В частности, исследования теплофизических свойств (которые в отличие от диэлектрических структурных и спектральных свойств мало изучены), и особенно теплоемкости, в широком интервале температур позволяют получить важную информацию о природе физических явлений в релаксорных сегнетоэлектриках.

Следует отметить, что исследование теплоемкости и теплового расширения сегнеторелаксоров проводилось ранее в ряде работ [3–10]. Наиболее обоснованные выводы о характере поведения теплоемкости в широкой области температур, включая область размытого фазового перехода, были сделаны только в последние годы в работах [6, 7], посвященных исследованию сегнеторелаксоров $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) и $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN). В работе [7] для монокристаллического SBN, легированного примесями лантана, получено хорошее согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости и расчетной кривой для двухуровневой модели, однако численные оценки, приведенные автором, имеют качественный характер из-за малости величины аномальной теплоемкости.

В данной работе представлены результаты комплексных исследований термодинамических свойств (теплоемкости, теплового расширения, диэлектрической проницаемости) и фазовых состояний неполяризованной сегнеторелаксорной керамики PLZT 9/65/35 в широком интервале температур (120–800 K) и анализ их поведения в области размытого фазового перехода.

Образец и методы измерений

Образец для исследований представлял собой горячепрессованную прозрачную керамику цирконата – титаната свинца, легированного лантаном (9% ат. La) – $(Pb_{0,91} La_{0,09})(Zr_{0,65} Ti_{0,35})O_3$ и был приготовлен в Институте физики твердого тела Латвийского университета. Все исследования проведены на одном и том же образце.

Измерение теплоемкости в интервале температур 120–800 K проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Скорость изменения температуры образца составляла $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостный dilatометр. Образец PLZT для измерения коэффициента теплового расширения представлял собой параллелепипед размерами $10 \times 2 \times 4$ мм. Погрешность измерения коэффициента теплового расширения составляет 2–3%. Управление процессом

измерения и обработки экспериментальных данных осуществлялось программой для автоматизации теплофизических исследований.

Топографическое изображение поверхности керамики и нанополярную структуру зерна керамики получали на атомно-силовом микроскопе АСМ «Integro» с использованием метода пьезоотклика, который позволяет проводить исследования доменной структуры сегнетоэлектриков.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводились стандартным методом с помощью измерительных мостов LCR-17 фирмы «Intek» и E7-12 на частотах от 1.0 КГц до 1.0 МГц.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены трехмерные и двумерные изображения поверхности PLZТ, полученные методом АСМ при комнатной температуре. Как следует из анализа топографического изображения поверхности (см. рис 1, а), монокристаллические

зерна в керамике не разрешаются, что связано с хорошей полировкой поверхности (величина шероховатости не превышает 15 нм). На рис. 1, б в увеличенном масштабе приведено распределение потенциала пьезоэлектрического отклика одной из областей керамики. «Лабиринтный» узор из светлых и темных областей в отдельном монокристаллическом зерне указывает на существование полярных нанодоменов на поверхности керамики с границами, разделяющими области с различным направлением вектора поляризации.

В отсутствие внешнего поля, как видно на рис. 1, при комнатной температуре ($T < T_m$) в зернах керамики образуется лабиринтная нанодоменная структура, т.е. реализуется ближний порядок поляризации. Размеры этих областей от 10 до 200 нм. Особенность материалов PLZТ заключается в том, что для образования ромбоэдрической сегнетоэлектрической структуры (дальнего порядка поляризации) необходимы внешние электрические поля.

Для определения температуры T_m для данного образца керамики проведены диэлектрические исследования, которые представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, в керамике

PLZТ-9 при температуре $T_m \approx 330$ К наблюдается максимум диэлектрической проницаемости ϵ , который имеет характерный для релаксоров частотно-зависимый характер. Причем максимум диэлектрической проницаемости с увеличением частоты смещается в область высоких температур и уменьшается по величине. Заметная зависимость ϵ от частоты выше температур $T \gg T_m$, по-видимому, обусловлена проводимостью образца при высоких температурах.

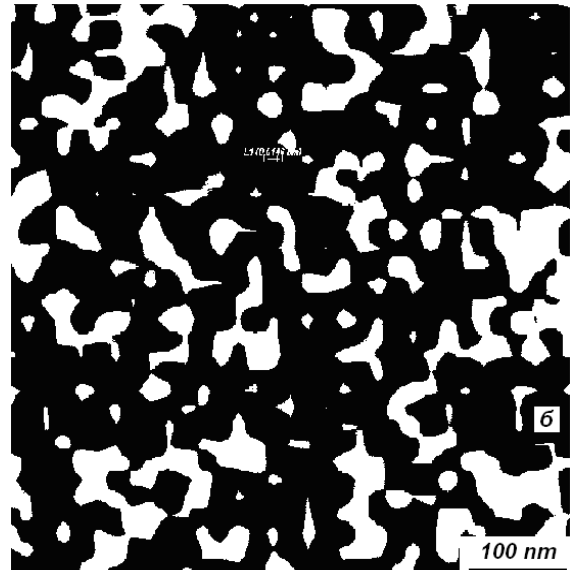
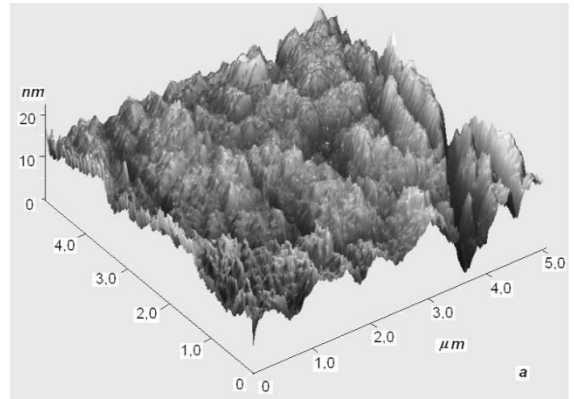


Рис. 1. Топографическое изображение поверхности (а) и лабиринтная нанодоменная структура зерна (б) керамики PLZТ

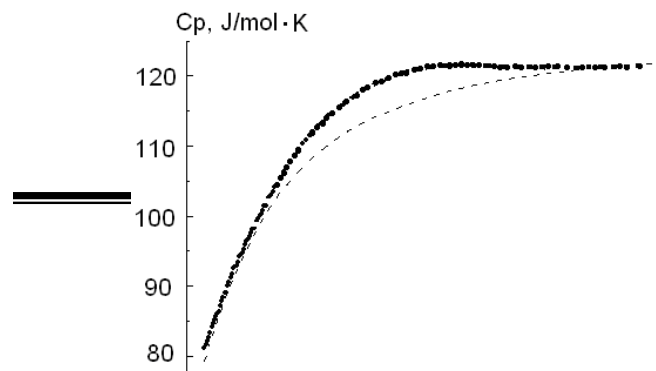
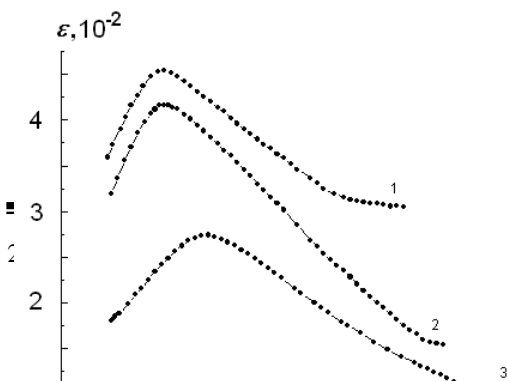


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики PLZT на различных частотах (1 – 1.0 кГц; 2 – 10

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости PLZT: точки – эксперимент, штриховая линия – результат аппроксимации фоновой теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна на основе выраже-

Результаты исследования теплоемкости C_p релаксорной керамики PLZT в интервале температур 150–800 К, включая область размытого фазового перехода, представлены на рис. 3. На кривой температурной зависимости теплоемкости не наблюдается ярко выраженных аномалий, характерных для традиционных фазовых переходов. Однако в области температур 250–650 К на зависимости $C_p(T)$ наблюдается широко размытая особенность теплоемкости (куполообразная аномалия с максимумом в окрестности $T \approx 450$ К).

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фоновую теплоемкость. Для этого необходимо иметь данные по сжимаемости и коэффициенту теплового расширения. Данные по сжимаемости PLZT в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фоновую теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения (рис. 6) и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики $\text{PrZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ [11], родственного PLZT. Это значение модуля объемной сжимаемости составляет $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. На основании указанных данных ангармонический вклад в фоновую теплоемкость PLZT при 700 К составил примерно 1 Дж/мольК, т.е. менее одного процента общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения PLZT. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание. Коэффициент теплового расширения PLZT в интервале 150–750 К меняется от $4.3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ до $9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (рис. 6).

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновой и аномальной вкладов используется простая модель, описывающая фоновую теплоемкость соединений суммой функций Дебая и Эйнштейна

$$C_p^0 \sim [D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T)],$$

(1)

где Θ_D и Θ_E – характеристические дебаевская и эйнштейновская температуры. Результаты анализа наших данных дают величины $\Theta_D \approx 445$ К и $\Theta_E \approx 435$ К. Результаты обработки решеточной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна показаны на рис. 3 штриховой линией. На рис. 3 видно, что в интервале температур 250–650 К наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости, которое свидетельствует об избыточной теплоемкости. В интервале 120–200 К теплоемкость с понижением температуры уменьшается почти линейно (рис. 3). Такая зависимость теплоемкости от температуры характерна для большого числа кристаллов [4], и это обусловлено особенностями реальных функций распределения частот при низких температурах.

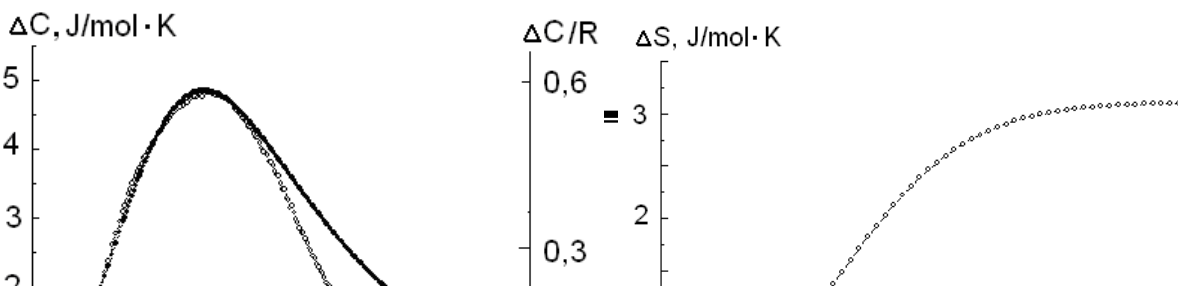


Рис. 4. Аномальная составляющая теплоемкости PLZT: точки – из эксперимента, сплошная линия – результат аппроксимации выражением (2)

Рис. 5. Температурная зависимость аномальной энтропии керамики PLZT

Аномальная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной теплоемкостью $\Delta C = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис. 4. Характер выделенной таким образом аномалии теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для двухуровневых состояний, разделенных энергетическим барьером ΔE . Это могут быть как нанодомены, разделенные барьером ΔE , так и атомы одного типа или группа атомов, имеющие две структурно-эквивалентные позиции [7]. Выражение для теплоемкости Шоттки для двухуровневой модели имеет вид [12, 13]:

$$\Delta C_p / R = D \cdot (\Delta E / kT)^2 \times \exp(-\Delta E / kT) / [1 + D \times \exp(-\Delta E / kT)]^2, \quad (2)$$

где D – отношение кратностей вырождения уровней, R – универсальная газовая постоянная.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2), и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC получены модельные параметры $D \approx 0.019$ и $\Delta E \approx 0.17$ eV. Согласие эксперимента с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достигнуто путем деления теплоемкости Шоттки на R (рис. 4). Это свидетельствует о том, что количество атомов, переходящих на вышележащий энергетический уровень (или меняющих свои позиции), составляет примерно 0.12 моля одного из элементов (или группы элементов), входящих в состав PLZT. Этими атомами могут быть атомы лантана.

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как

$$\Delta S(T) = \int \Delta C / T \, dT,$$

показано на рис. 5.

Результаты исследования температурной зависимости деформации и коэффициента теплового расширения α керамики PLZT-9 приведены на рис. 6 (а, б). Как видно из рис. 6, на температурных зависимостях α и деформации при температурах 330 и 560 К наблюдаются слабовыраженные аномалии. Причем аномалия $\alpha(T)$ при 330 К совпадает с T_m на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 2). Для аппроксимации удлинения $\Delta L/L(T)$ при высоких температурах обычно используется уравнение, описывающее линейную зависимость

$$\Delta L/L(T) = a + bT.$$

(3)

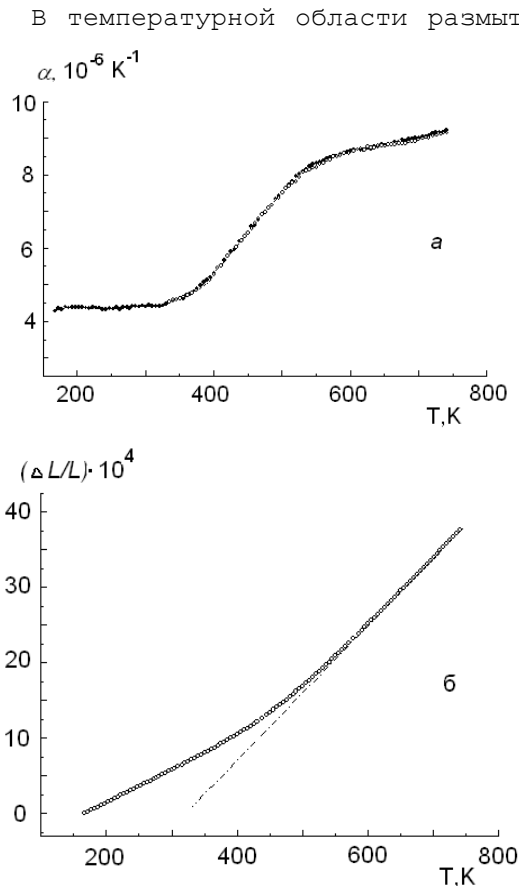


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения (а) и деформации (б) PLZT: точки – экспериментальные данные, пунктир – аппроксимация неаномального вклада на основе уравнения (3)

ориентированных областей, которые начинают появляться в неполярной кристаллической структуре в участках с недостатком лантана. Эту температуру, при которой происходит образование наноразмерных полярных областей, обычно называют температурой Бернса T_d .

Позже в работе [17] при исследовании PLZT 8.7/65/35 методом рентгеновского рассеяния высокого разрешения было обнаружено, что при $T_d = 640$ К в областях с дефицитом лантана начинают возникать нанобласти с неоднородной локальной поляризацией, которые при понижении температуры увеличиваются и при $T = 560$ К приводят заметному ромбоэдрическому искажению решетки. Т.е. при T_d происходит фазовый переход, который приводит к ромбоэдрическому искажению решетки в локальных наноразмерных областях и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопическая поляризация не возникает.

В нашем случае anomальное поведение теплоемкости PLZT 9/65/35, которое начинает экспериментально наблюдаться в области 650 К, соответствует температуре Бернса T_d , определенное на основании структурных исследований близкой по составу керамики PLZT 8.7/65/35 [17]. Размытость аномалии теплоемкости, возможно, обусловлена тем, что температуры фазового перехода в отдельных наноразмерных областях различаются.

Как видно на рис. 5, величина изменения энтропии PLZT в области размытого фазового перехода (как и для PMN [6]) составляет $\Delta S \approx 0.4$ R. Этот факт указывает на то, что заметную роль в формировании нанополярных областей играют

В температурной области размытого фазового перехода $T_d > T > T_m$ (330–550 К), где идет процесс образования наноразмерных полярных областей, коэффициент линейного расширения убывает с температурой быстрее (рис. 6). Такое anomальное поведение α , согласно теории теплового расширения Грюнайзена, может быть обусловлено диполь-дипольным взаимодействием полярных областей, которые возникают и развиваются в этой области. Эти дальнедействующие силы притяжения приводят к понижению частот некоторых колебаний акустических ветвей фононного спектра вблизи границы зоны Бриллюэна [14].

Рассмотрим результаты приведенных исследований с учетом особенностей структуры керамики PLZT. Необычные свойства параэлектрической фазы в сегнеторелаксорах при температурах $T \gg T_m$ наблюдались разными методами. Так, в керамике PLZT обнаружен эффект генерации второй гармоники, характерный для нецентросимметричных структур, значительно выше температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m . В работах [15, 16] обнаружено, что в PLZT 8/65/35 температурная зависимость показателя преломления отклоняется от линейной в области температур, соответствующей температуре сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c \approx 630$ –640 К для «чистого» PLZT 0/65/35. Поэтому предполагалось, что такое необычное поведение в материалах PLZT (как и в других кислородно-октаэдрических структурах) может быть обусловлено возникновением случайным образом ориентированных локальных полярных

процессы типа порядок – беспорядок, связанные с упорядочением ионов свинца и лантана ниже температуры Бернса.

Следует отметить, что температура максимума диэлектрической проницаемости PLZT не совпадает с температурой максимума аномальной теплоемкости. Возможно, эта температура T_m соответствует фазовому переходу при понижении температуры из состояния с полным беспорядком локальных диполей в состояние с частичным их упорядочением в масштабе нанодоменов.

Согласно рентгеновскому эксперименту [17] при $T \sim 560$ К с понижением температуры начинается заметный рост нанобластей с ромбоэдрическим искажением решетки по всему объему образца PLZT. Электростатическое взаимодействие таких полярных областей создает в окружающей параэлектрической среде сложную картину механических напряжений [2]. Поэтому в области этой температуры можно ожидать аномального поведения тепловой деформации в PLZT, что и наблюдалось нами экспериментально (отклонение деформации от регулярного поведения) в области ~ 560 К (см. рис. 6).

Следует отметить, что ранее [18] считалось, что температура аномального вклада в деформацию соответствует температуре Бернса T_d . Однако наши калориметрические исследования и их сравнительный анализ со структурными данными [17] свидетельствуют о том, что области с локальной поляризацией в PLZT начинают возникать при более высоких температурах, т.е. температура Бернса T_d заметно выше температуры отклонения деформации от регулярного поведения.

Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов работы и литературных данных можно предположить следующее. В керамике PLZT 9/65/35 при понижении температуры в областях с недостаточным содержанием лантана при температуре Бернса $T_d \approx 650$ К происходит фазовый переход с образованием в неполярной кубической фазе нанобластей с локальной поляризацией (ромбоэдрической структуры), которые распределены случайным образом, и макроскопическая поляризация в образце не возникает вплоть до комнатных температур. Аномальное поведение теплоемкости в области температур 250–650 К и теплового расширения в области 330–560 К обусловлено ростом, изменениями и взаимодействиями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей.

Характер температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части сегнеторелаксора PLZT позволяет однозначно говорить об отсутствии термодинамического фазового перехода в области температуры максимума диэлектрической проницаемости, а также об отсутствии спонтанного фазового перехода из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние. В области размытого фазового перехода отсутствует температурный гистерезис, характерный для фазовых переходов 1-го рода в сегнетокерамических материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-96504-р_юг_а) и Федерального агентства по науке и инновациям (Гос. контракт № 02.740.11.0397).

ЛИТЕРАТУРА

1. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 151. P. 305–315.
2. Isupov V.A. New approach to phase transition in relaxor ferroelectrics // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1999. Vol. 213. P. 211–216.
3. Fracton contribution to the specific heat of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_8$ relaxor ferroelectric at low temperatures / S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake // *Crystallography Reports*. 2001. Vol. 46. N 6. P. 1025–1031.
4. Струков Б.А., Минаева К.А., Скороморохова Т.Л. и др. Тепловые свойства антисегнетоэлектрической керамики // *ФТТ*. 1966. Т. 8. С. 972–976.
5. Specific Heat of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / A. Fouskova, V. Kohl, N.N. Krainik and I.E. Milnikova // *Ferroelectrics*. 1981. Vol. 34. P. 119–121.
6. Исследования теплоемкости релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в широком интервале температур / М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, Ф. Сью // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 123. С. 599–606.
7. Якушкин Е.Д. Теплоемкость сегнетоэлектрика-релаксора SBN // *ФТТ*. 2004. Т. 46. С. 325–329.

8. *Mueller V., Jager L., Beige H. et. al.* Thermal expansion in the Burns-phase of barium titanate stannate // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 129. P. 757-763.
9. *He Y.* Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics // *Thermochimica Acta.* Vol. 2004. 419. P. 135-141.
10. Исследование теплового расширения твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x}/4\text{O}_3$ Sciau / *М.В. Горев, И.Н. Флеров, Ph. Sciau, S. Guillemet-Fritsch* // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 746-753.
11. *Ronguette J., Haines J., Bornand V. et.al.* Transition to a cubic phase with symmetry-breaking disorder in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ at high pressure // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 214102.
12. Жузе В.П. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. С. 304.
13. Ландау Л.Д. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. С. 425.
14. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 292.
15. *Burns E.* Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28. P. 2527-2530.
16. *Burns G., Dacol F.H.* Soft phonons in a ferroelectric polarization glass system // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 58. P. 567-571.
17. *Darlington C.N.* On the changes in structure of PLZT(8.7/65/35) between 80 and 750 K // *Phys. Stat. Sol.(a).* 1989. Vol. 113. P. 63-69.
18. *Bhalla A.S., Guo R, Cross L.E. et.al.* Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Polarization effects // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 36. P. 2030-2037.

Поступила в редакцию 15.03.2012 г.
Принята к печати 21.12.2012 г.