

УДК 620.72(075.8)

С. Г. ДЖАБАРОВ

Институт физики НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИТАНАТА БАРИЯ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Детально исследована кристаллическая структура титаната бария BaTiO_3 со структурой типа смещения, в которой наблюдается целый ряд физических явлений, изучение которых является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированных сред – сегнетоэлектричество, пьезоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, структурные фазовые переходы. Представлены результаты исследования температурной и барической зависимости кристаллических параметров и особенностей фазовых переходов в BaTiO_3 .

Ключевые слова: титанат бария, сегнетоэлектричество, пьезоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, структурные фазовые переходы.

SAKIN HAMID OGLY JABAROV

Institute of Physics Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

CRYSTAL STRUCTURE OF BARIUM TITANATE AT THE INFLUENCE OF PRESSURE AND TEMPERATURE

Annotation. Review of aimed at detailed study of the crystal structure of barium titanate BaTiO_3 with the structure of the displacement type, in which there are a number of interesting physical phenomena, the study of which is one of the most urgent problems of modern condensed matter physics – ferroelectricity, pyroelectric effect, piezoelectricity, structural phase transitions. The author presents the results of studies of the temperature and pressure dependence of the crystal parameters and features of phase transitions in BaTiO_3 .

It was experimentally proved that at a high temperature of $T=406\text{ K}$, a structural phase transition was discovered in the BaTiO_3 ferroelectric from the tetragonal crystal structure with the $P4/\text{mm}$ space group (ferroelectric phase) to a high-temperature cubic structure with the Pmm space group. At a low temperature of $T=263\text{ K}$, a structural phase transition was discovered in the BaTiO_3 from the tetragonal crystal structure with the $P4/\text{mm}$ space group (ferroelectric phase) to a low-temperature orthorhombic structure with the $\text{Amm}2$ space group (ferroelectric phase), and at a temperature of $T=180\text{ K}$ – to the low-temperature rhombohedral structure with the $R3\text{m}$ space group (ferroelectric phase).

At high pressure of $P=2.16\text{ GPa}$ and room temperature, a phase transition takes place in BaTiO_3 from the tetragonal crystal structure with the $P4/\text{mm}$ space group (ferroelectric phase) to a cubic structure with the Pmm space group (paraelectric phase). In the BaTiO_3 ferroelectric, the temperature of the phase transition from monocline phase into the orthorhombic phase reduces at a pressure with a coefficient of $dT_c/dP=-46\text{ K/GPa}$. The P - T phase diagram of the composite oxide BaTiO_3 requires study under a wide range of pressures and temperatures.

Keywords: barium titanate, ferroelectricity, pyroelectric effect, piezoelectricity, structural phase transitions.

Введение

Исследование физических свойств оксидных сегнетоэлектрических материалов является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированного состояния. Это связано с широким кругом уникальных физических явлений, которые наблюдаются в таких соединениях при высоких давлениях и температурах: формирование сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических состояний, структурные фазовые переходы различного типа, развитие магнетоэлектрического эффекта. Кроме этого, такие материалы находят широкое применение в современной электронике, что обуславливает необходимость тщательного изучения их структуры и физических свойств. Относительная простота кристаллической структуры делает перовскитные сегнетоэлектрики удобными модельными объектами для теоретических расчетов, в том числе для описания сегнетоэлектрического эффекта, построения моделей развития магнетоэлектрического эффекта и других сложных физических явлений. Кроме этого, перспективы создания новых уникальных материалов для различных технологических применений, в которых электрическими и магнитными свойствами можно управлять через варьирование особенностями атомной структуры, сделали исследование кристаллической структуры сегнетоэлектриков-мультиферроиков одной из наиболее актуальных проблем современной физики конденсированного состояния. В настоящее время ведутся широкомасштабные исследования известных материалов и поиск новых материалов.

Физические свойства сегнетоэлектрических материалов напрямую связаны с особенностями их строения на атомарном уровне. Структурные исследования при высоких давлениях, при низких и высоких температурах дают уникальную возможность изучения взаимосвязи изменений структурных параметров кристалла, межатомных расстояний и углов с изменениями магнитной структуры и макроскопических физических свойств, что необходимо для понимания природы и механизмов физических явлений.

В данном обзоре представлены результаты исследования структурных изменений сегнетоэлектрика типа смещение BaTiO_3 при высоких давлениях при высоких и низких температурах методом рентгеновского дифракции.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Перовскитовая структура

Среди неорганических соединений выделяют группу кристаллов, у которых основными структурными элементами являются октаэдры BO_6 , сочлененные друг с другом разными способами. Среди октаэдрических структур особое место занимают семейство перовскита, в том числе слоистые перовскитоподобные, содержащие двумерные одинарные, двойные и т. д. слои связанные вершинами октаэдров.

Структура перовскита впервые была обнаружена в CaTiO_3 [1]. Идеальный перовскит представляет собой простейшую структуру ионных кристаллов с двумя разными катионами. Перовскит является беспараметрической структурой и положение всех ионов в этих структурах полностью задается величиной параметра примитивной кубической ячейки a_0 . В ячейке имеется одна единица ABO_3 ($Z=1$), а для координат ионов обычно используется один из двух вариантов выбора

начала координат в пространственной группе $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. В основном используется случай, в котором в объемном каркасе октаэдры BO_6 , соединены с катионами А в кубооктаэдрических анионных пустотах (рис. 1).

Параметр ячейки правильного перовскита a определяется при помощи межатомных расстояний А–О и В–О. Если рассматривать упаковку как идеальную, в которой ионные радиусы R_A , R_B и R_O таковы, что все ближайшие катионы и анионы в структуре касаются друг друга, то параметр ячейки правильного перовскита a можно представить следующим образом:

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

Структура перовскита сохраняется также при отличии размеров ионов от идеального соотношения (1). Гольшмидт ввел понятие толеранс-фактора t для описания степени этого отклонения:

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

При идеальном виде упаковки $R_A = R_O$ в слое AO_3 ионы А и О, О и О касаются друг друга, а катионы В полностью соответствуют размерам октаэдрических анионных пустот ($R_B = 0.41R_O$). В данном случае (но не только в этом) $t = 1$. При $R_A > R_O$ размеры октаэдрических пустот увеличиваются так, что туда помещаются катионы В с $R_A > 0.41R_O$ и ионы О оказываются раздвинутыми. При $R_A < R_O$ ионы А становятся меньшими, чем полость с $Z_A = 12$ и параметр кубической ячейки определяется в первую очередь величиной $2(R_B + R_O)$. Следовательно, в структуре перовскита величины пустот с $Z_A = 12$ и $Z_B = 6$ взаимосвязаны, и данная особенность определяет широкую приспособляемость ее к ионам разных размеров. И поэтому соединения со структурой типа перовскита распространены очень широко и число известных простых и сложных по составу кристаллов, которые принадлежат этому семейству, насчитывает несколько тысяч. Предельные значения t для оксидов меняются $1.0 \geq t \geq 0.8$.

Однако толеранс-фактор недостаточен для полного описания состояния связей в структуре перовскита. Более точные сведения о состоянии связей А–О, В–О, О–О можно получить из геометрических соотношений (рис. 1). При отличии соотношений радиусов ионов от идеальных (1), параметр решетки кристалла определяется одним из следующих выражений:

$$2(R_B + R_O) = a, \sqrt{2}(R_A + R_O) = a, 2\sqrt{2}R_O = a, \quad (3)$$

в зависимости от того, какие из рассматриваемых пар ионов в данном соединении наиболее тесно соприкасаются между собой. Тогда величины:

$$S_{AO} = a_0 / \sqrt{2}(R_A + R_O), S_{BO} = a_0 / \sqrt{2}(R_B + R_O), S_{OO} = a_0 / 2\sqrt{2}R_O, \quad (4)$$

где a_0 – экспериментальное значение параметра (кубической) решетки, характеризует степень напряженности каждой из связей. Действительно, для идеальной упаковки ($R_A = R_O, R_B = 0.41R_O$) $S_{AO} = S_{BO} = S_{OO} = 1$. При $S_{ik} < 1$ связи напряжены, при $S_{ik} > 1$ ионам типа i свободно в такой упаковке. Ясно, что в любом кристалле ABO_3 , по крайней мере, одна из величин $S_{ik} \leq 1$. Значение a_0 , выпадающее из соотношения $t = S_{BO} / S_{AO}$ характеризует решетку реального кристалла. Помимо кристаллов с правильной структурой перовскита различают еще множество схожих структур, в которых также наблюдаются малые смещения атомов из частных положений в кубической ячейке. Эти структуры носят названия кристаллов семейства перовскита. Во всех кристаллах семейства перовскита сохраняются важнейшие признаки структуры правильного перовскита: кубическая упаковка слоев AO_3 и заполнение ионами В всех октаэдров, которые связаны вершинами в трехмерный каркас [2, 3, 4].

Во всех перовскитоподобных соединениях основной причиной возникновения

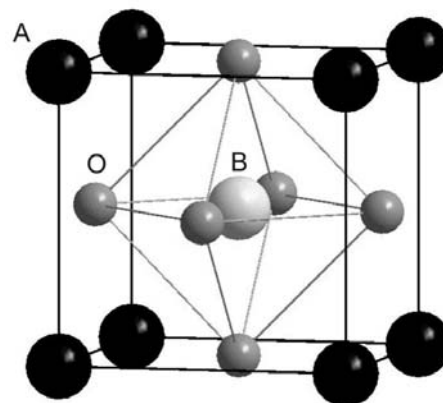


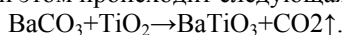
Рис. 1. Идеальная перовскитовая структура ABO_3

сегнетоэлектричества являются различные изменения октаэдра BO_6 в структуре ABO_3 . В идеальной перовскитной структуре межатомные расстояния одинаковы и ни при каких условиях сегнетоэлектричество не может наблюдаться. В случае отклонений от идеальной структуры происходят значительные смещения атомов, и при этом происходит спонтанная поляризация, в результате чего возникает сегнетоэлектричество. Поэтому перовскиты считаются сегнетоэлектриками типа смещения. Искаженный кристалл принадлежит к одному из полярных классов тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической систем. Все полярные искажения структуры устраняются при повышении температуры, а направление дипольных моментов, появляющихся при смещении, ионов, может быть изменено внешним электрическим полем. Искажениями такого типа обладают многие представители окисных сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков: BaTiO_3 [5], PbTiO_3 [6], Pb_2MgWO_6 [7] и др.

2.2. Синтез и спекание сегнетоэлектрической керамики титаната бария

Керамические образцы титаната бария получают стандартным методом твердофазной реакции [8]. Кинетика образования при твердофазном синтезе новых структур определяется коэффициентами диффузии атомов и их зависимостью от температуры, образованием в реакционной зоне фаз постоянного и переменного состава и т.д. К сожалению, несмотря на исследования физико-химических процессов образования оксидных перовскитов, до настоящего времени не проведены теоретические оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза перовскитов любого задаваемого состава. Большинство сложнооксидных материалов получают по твердофазной технологии в реакциях типа оксид-оксид, оксид-гидроксид или оксид-углекислоты [9].

Керамику BaTiO_3 получают обычно путем спекания при высокой температуре 1573-1673 К эквимолекулярной смеси BaCO_3 и TiO_2 . При этом происходит следующая реакция:



Более подробное описание режима синтеза приведено в работах [10-13].

В табл. 1 приведены структурные параметры перовскитовых фаз BaTiO_3 , образующихся после отжига при разных температурах. Можно видеть, что низкотемпературный отжиг BaTiO_3 (до 923 К) геттер-смеси приводит к образованию кубической фазы. Причем с повышением температуры отжига при комнатной температуре уменьшается параметр a ячейки. Отжиг в интервале температур $1023 \text{ K} \leq T_{\text{отж}} \leq 1473 \text{ K}$ приводит к существованию при комнатной температуре тетрагональной фазы BaTiO_3 с увеличением спонтанной деформации (тетрагональное искажение) при увеличении $T_{\text{отж}}$ [14].

Таблица 1

Структурные параметры BaTiO_3 синтезированных при различных температурах

Фазы	Температуры синтеза	Параметры ячейки		Объем ячейки	Спонтанная деформация
	$T_{\text{отж}}, \text{K}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V_{\text{яч}}, \text{\AA}^3$	$c/a-1$
Кубическая	723	4.067(2)	—	67.3(1)	—
	763	4.058	—	66.8	—
	823	4.040	—	65.9	—
	923	4.028	—	65.4	—
Тетрагональная	1023	4.027	4.032	65.4	0.001(1)
	1123	4.025	4.031	65.3	0.002
	1223	4.022	4.029	65.2	0.002
	1473	4.014	4.029	64.9	0.004

2.3. Влияние высокой температуры на кристаллическую структуру BaTiO_3

Титанат бария BaTiO_3 является одним из наиболее известных и изученных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита [15-17]. Открытие в 1945 г. Вулом и Гольдманом сегнетоэлектричества в кристалле BaTiO_3 , не содержащем водорода, в существенной степени изменило физическое понимание данного явления [18]. Композитные материалы на основе сегнетоэлектрических наночастиц титаната бария BaTiO_3 являются перспективными материалами для создания конденсаторов, обладая одновременно высокими значениями диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя, а также хорошими механическими свойствами [5; 19; 20].

Относительная простота кристаллической структуры типа перовскита делает титанат бария удобным модельным объектом для построения теоретических моделей сегнетоэлектрического эффекта в ионных кристаллах [21; 22]. Развитие сегнетоэлектрического эффекта в титанате бария связано с искажением кислородного октаэдра в тетрагональной кристаллической структуре с соответствующими изменениями положения атомов кислорода и титана.

При нормальном давлении в диапазоне температур 0-180 К кристаллические структуры BaTiO_3 соответствуют ромбоэдрической кристаллической структуре симметрии $R3m$. При повышении температуры наблюдается следующая последовательность структурных фазовых переходов: Ромбоэдрический $R3m$ (180 К) \rightarrow Орторомбический $\text{Amm}2$ (263 К) \rightarrow Тетрагональный $\text{P}4\text{mm}$ (403 К) \rightarrow Кубический Pmm [23].

В низкотемпературных фазах BaTiO_3 , обладающих сегнетоэлектрическими свойствами [24], ион

титана смещается из центра элементарной ячейки, а следовательно, из центра октаэдра TiO_6 и возникает спонтанная поляризация – появление в низкотемпературных фазах электрических диполей Ti-O. В соседних доменах диполи ориентированы параллельно друг другу. Спонтанная поляризация происходит вдоль полярных осей (рис. 2), число эквивалентных осей спонтанной поляризации типа $[100]$ равно 6 в тетрагональной, 12 осей типа $[110]$ в орторомбической и 8 осей типа $[111]$ в ромбоэдрической фазах [25; 26].

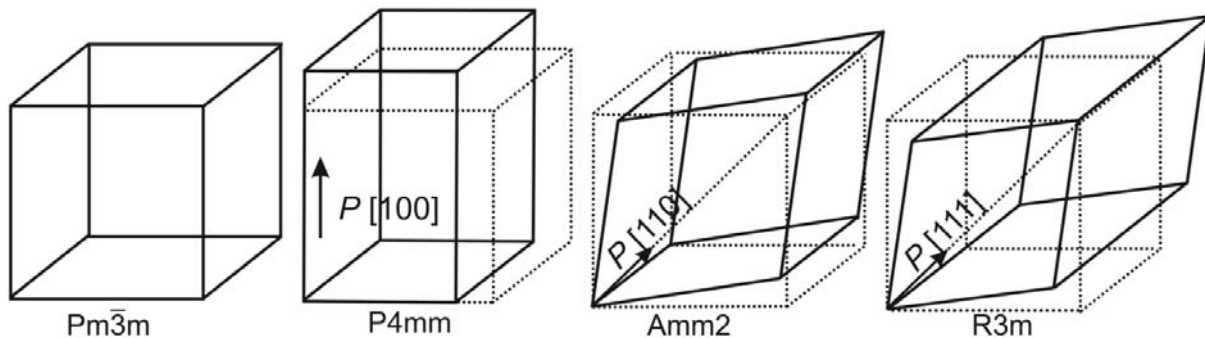


Рис. 2. Элементарная ячейка титаната бария. Стрелками показаны направления полярных осей в спонтанно поляризованных модификациях

На рис. 3 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для каждой фаз BaTiO_3 [27].

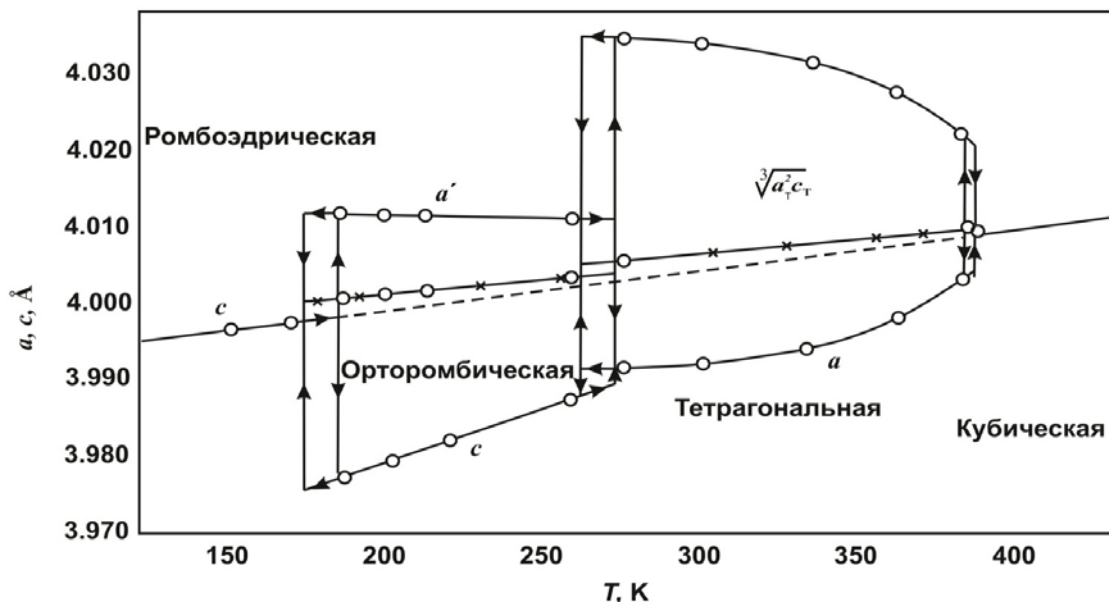


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки ромбоэдрической, тетрагональной, орторомбической и кубической фазы титаната бария при нормальном давлении

2.3.1. Кубическая фаза

В параэлектрической фазе кристаллическая структура BaTiO_3 обладает кубической симметрией с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [29-31]. При температуре $T = 406$ К параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 4.009$ Å [30]. Все атомы в данной структуре находятся в частных положениях: Ba : (0, 0, 0); Ti : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); 3O : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Иногда бывает удобным представлять перовскитовую структуру с несколько другой точки зрения, а именно выбирая начало в атоме Ba. Каждый атом бария окружен шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах правильного октаэдра. Октаэдры, связанные своими вершинами, образуют трехмерный каркас а возникающие большие полости заняты атомами свинца. Однако с кристаллохимической точки зрения перовскитовую структуру удобнее рассматривать как гранецентрированную кубическую плотнейшую упаковку ионов Ba^{2+} и O^{2-} . В плотнейших упаковках имеются два типа полостей: тетраэдрические и октаэдрические. В кристаллах BaTiO_3 ионы Ti^{4+} заселяют только октаэдры, образованные ионами O^{2-} , причем эти октаэдры связаны своими вершинами [32].

Температурная зависимость изменения значения объема элементарной ячейки для кубической фазы носит линейный характер [29]: $V = 64.4576 + 0.00218 T$. Рассчитанные значения объемного коэффициента

теплового расширения $\alpha = 1/V(dV/dT)_p$ для кубической фазы: $\alpha = 3.382110^{-5} \text{ K}^{-1}$.

2.3.2. Тетрагональная фаза

При температурах ниже 403 К BaTiO_3 переходит в фазу с пространственной группой $P4mm$ и приобретает тетрагональную симметрию [33-35]. Это фазовый переход связанный с переходом из параэлектрической в кубическую фазу и является фазовым переходом первого рода [22]. Сегнетоэлектрическое состояние в BaTiO_3 обусловлено смещением атомов. Атомы смещаются из своих начальных положений вдоль одной из осей $[001]$. При этом происходят тетрагональные искажения параметров решетки и именно в результате этого тетрагонального искажения происходят определенные превращения в октаэдре TiO_6 , образованные атомами Ti и O. Вследствие этого в кристалле BaTiO_3 происходит спонтанная поляризация и возникает сегнетоэлектричество. При нормальных условиях параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 3.994 \text{ \AA}$ и $c = 4.036 \text{ \AA}$, параметр тетрагонального искажения $c/a = 1.011$ [36]. Полученные кристаллические данные при комнатной температуре от рентгеновской дифрактограммы показаны в таблице 2 [33].

Таблица 2

Информация о расчетной рентгеновской дифрактограммы BaTiO_3 в тетрагональной $P4mm$ фазе при комнатной температуре (h, k, l – индексы Миллера, 2θ – угол дифракции,

d_{hkl} – межплоскостное расстояние, $|F(hkl)|$ – структурный фактор, FWHM – полная ширина на уровне половинной амплитуды)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$ F(hkl) $	<i>FWHM</i>
1	0	0	25.651	4.0296	22.37	0.138
1	0	1	36.76	2.83687	55.1	0.1575
1	1	0	36.926	2.82454	54.92	0.1578
1	1	1	45.504	2.31292	42.81	0.1767
0	0	2	52.714	2.0148	68.31	0.1951
2	0	0	53.214	1.99725	68.24	0.1965
1	0	2	59.636	1.79892	21.14	0.215
2	1	0	60.097	1.78639	20.96	0.2164
1	1	2	66.096	1.64026	44.99	0.2357
2	1	1	66.423	1.63311	45.44	0.2368
2	0	2	78.193	1.41843	55.9	0.2808
2	2	0	78.6	1.41227	55.88	0.2825
0	0	3	83.51	1.3432	20.89	0.3037
2	1	2	84.012	1.33666	20.15	0.306
1	0	3	89.271	1.27315	39.73	0.3313

Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через три параметра δz_{Ti} , δz_{O1} и δz_{O2} , представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений: Ba : (0, 0, 0); Ti : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$); O1 : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{O1}), O2 : ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{O2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{O2}$) [32]. Для тетрагональной фазы рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки и координаты атомов представлены в таблице 3 [37].

Таблица 3

Структурные параметры в тетрагональной $P4mm$ фазе соединения BaTiO_3

Параметры	Температура образцы, К				
	280	290	300	320	350
Параметры решетки					
<i>a</i> , \AA	3.9970(5)	3.9925(5)	3.99095(29)	3.9938(3)	3.9956(5)
<i>c</i> , \AA	4.0314(6)	4.0365(5)	4.0352(3)	4.0361(3)	4.0354(5)
Объем ячейки <i>V</i> , \AA^3	64.406(26)	64.341(24)	64.271(14)	64.378(16)	64.426(24)
Координаты атомов					
Ba (0, 0, 0)					
Ti ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$)					
δz_{Ti}	0.0203(10)	0.0215(10)	0.0224(6)	0.0215(7)	0.0195(11)
O1 ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{O1})					
δz_{O1}	-0.0258(6)	-0.0253(6)	-0.0244(4)	-0.0233(5)	-0.0251(7)
O2 ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{O2}$)					
δz_{O2}	-0.0123(10)	-0.0105(9)	-0.0105(5)	-0.0095(6)	-0.0110(10)

Температурная зависимость изменения значения объема элементарной ячейки для тетрагональной фазы носит линейный характер [30]: $V = 64.2665 + 0.00173 T$. Рассчитанные значения объемного

коэффициента теплового расширения $\alpha = 1/V(dV/dT)_p$ для кубической фазы: $\alpha = 2.691910^{-5} \text{ K}^{-1}$.

2.3.3. Орторомбическая фаза

При температуре $T = 263 \text{ K}$ в титаната барию наблюдается следующий фазовый переход в орторомбическую фазу с пространственной группой $\text{Amm}2$ [37, 38]. Оси a и b параллельны диагоналям грани псевдокубической ячейки, a ось c параллельна ее ребру. Полярная ось параллельна оси, обозначенной через a , т.е. длинной диагонали грани псевдокубической ячейки. Положения атомов могут быть рассчитаны через смещения атомов из исходных положений, находящихся на элементах симметрии кубической фазы. Искривление кислородных октаэдров в тетрагональной и орторомбической фазах очень невелико, можно считать, что в обеих фазах это небольшое искривление обусловлено смещениями Ti и Ba вдоль полярной оси [32]. Орторомбическая фаза также сегнетоэлектрическая фаза, направление спонтанной поляризации оказывается параллельным одному из направлений $[110]$ исходной кубической фазы [30].

Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через четыре параметра δz_{Ti} , δz_{O1} , δy_{O2} и δz_{O2} , представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений: 2Ba : (0, 0, 0), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); 2Ti : ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{Ti}); 2O1 : (0, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{O1}$), (0, $\frac{1}{2}$, δz_{O1}); 4O2 : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} + \delta y_{O2}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{O2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} + \delta y_{O2}$, $\frac{3}{4} + \delta z_{O2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} - \delta y_{O2}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{O2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} - \delta y_{O2}$, $\frac{3}{4} + \delta z_{O2}$) [38].

Для орторомбической фазы рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки и координаты атомов представлены в табл. 4 [35].

Таблица 4

Структурные параметры в орторомбической $\text{Amm}2$ фазе соединения BaTiO_3

Параметры	Температура образцы, K				
	190	210	230	250	270
Параметры решетки					
a , Å	3.9828(3)	3.9806(5)	3.9841(3)	3.9855(5)	3.9874(3)
b , Å	5.6745(5)	5.6710(8)	5.6741(5)	5.6738(8)	5.6751(5)
c , Å	5.6916(5)	5.6904(8)	5.6916(5)	5.6903(8)	5.6901(5)
Объем ячейки V , Å ³	128.63(3)	128.46(5)	128.66(3)	128.67(5)	128.76(3)
Координаты атомов					
Ba (0, 0, 0)					
Ti ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$)					
δz_{Ti}	0.0170(5)	0.0143(10)	0.0079(8)	0.0124(13)	0.0169(6)
O1 (0, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{O1}$)					
δz_{O1}	-0.0110(6)	-0.0110(3)	-0.0146(6)	-0.0091(12)	-0.0090(8)
O2 ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} + \delta y_{O2}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{O2}$)					
δy_{O2}	0.0061(3)	0.0061(6)	0.0044(3)	0.0067(6)	0.0060(4)
δz_{O2}	-0.0157(4)	-0.0167(7)	-0.0189(4)	-0.0146(8)	-0.0140(5)

2.3.4. Ромбоэдрическая фаза

При температурах ниже 180 K BaTiO_3 переходит в фазу с пространственной группой $R3m$ и приобретает ромбоэдрическую симметрию. При температуре $T = 180 \text{ K}$ параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 4.0043(3) \text{ Å}$, $\alpha = 89.855(1)^\circ$ [37].

Изучение ромбоэдрической фазы осложнено тремя экспериментальными трудностями: она существует только при низких температурах, в этой фазе все образцы сильно сдвойникованы, весьма сложно получить пластинки перпендикулярные псевдокубическому направлению осей $[111]$. Ромбоэдрическое искажение исходной кубической элементарной ячейки состоит в ее растяжении по одной из пространственных диагоналей [32].

Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через три параметра δz_{Ti} , δx_O и δz_O , представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений: Ba : (0, 0, 0); Ti : ($\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$); 3O : ($\frac{1}{2} + \delta z_O$, $\frac{1}{2} + \delta z_O$, δx_O), ($\frac{1}{2} + \delta z_O$, δx_O , $\frac{1}{2} + \delta z_O$), (δx_O , $\frac{1}{2} + \delta x_O$, $\frac{1}{2} + \delta z_O$) [36].

Для ромбоэдрической фазы рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки и координаты атомов представлены в табл. 5 [35].

2.4. Влияние высокого давления на кристаллическую структуру BaTiO_3

В работе [37] проведено исследование кристаллической структуры соединения BaTiO_3 методом рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 5.07 ГПа и комнатной температуре.

При комнатной температуре и нормальном давлении дифракционный спектр соответствует тетрагональной кристаллической структуре с симметрией $P4/\text{mm}$. С повышением давления $P \approx 2.1 \text{ ГПа}$ происходят заметные изменения в рентгеновских спектрах BaTiO_3 . Эти изменения связаны со структурным фазовым переходом из антисегнетоэлектрической орторомбической фазы в параэлектрическую кубическую. Кристаллическая структура параэлектрической фазы описывается кубической симметрией с

пространственной группой $R\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки для второй кубической фазы при давлении $P=2,16$ ГПа составили $a=3,9931(4)$ Å. Барическая зависимость параметров и объема элементарной ячейки BaTiO_3 представлены на рис. 4 и 5.

Таблица 5

Структурные параметры в ромбоэдрической $R3m$ фазе соединения BaTiO_3

	Температура образцы, К				
Параметры	15	20	40	70	100
Параметры решетки					
a , Å	4.00360(25)	4.0036(4)	4.0035(4)	4.0042(4)	4.0042(4)
α , °	89.839(1)	89.840(2)	89.843(2)	89.837(2)	89.836(2)
Объем ячейки V , Å ³	64.172(12)	64.170(18)	64.168(19)	64.200(19)	64.201(20)
Координаты атомов					
Ba (0, 0, 0)					
Ti ($\frac{1}{2}+\delta x_{Ti}$, $\frac{1}{2}+\delta x_{Ti}$, $\frac{1}{2}+\delta x_{Ti}$)					
δx_{Ti}	-0.0128(4)	-0.0120(7)	-0.0153(6)	-0.0155(6)	-0.0107(5)
O ($\frac{1}{2}+\delta x_O$, $\frac{1}{2}+\delta x_O$, δz_O)					
δx_O	0.0109(4)	0.0116(5)	0.0088(6)	0.0086(6)	0.0113(7)
δz_O	0.01930(23)	0.0195(3)	0.0183(4)	0.0175(4)	0.0200(3)
	Температура образцы, К				
Параметры	130	150	170	180	
Параметры решетки					
a , Å	4.00385(25)	4.0057(4)	4.0041(3)	4.0043(3)	
α , °	89.843(1)	89.846(2)	89.852(1)	89.855(1)	
Объем ячейки V , Å ³	64.184(12)	64.272(21)	64.196(12)	64.206(12)	
Ba (0, 0, 0)					
Ti ($\frac{1}{2}+\delta x_{Ti}$, $\frac{1}{2}+\delta x_{Ti}$, $\frac{1}{2}+\delta x_{Ti}$)					
δx_{Ti}	-0.0147(4)	-0.0136(6)	-0.0140(4)	-0.0130(5)	
O ($\frac{1}{2}+\delta x_O$, $\frac{1}{2}+\delta x_O$, δz_O)					
δx_O	0.0088(4)	0.0093(6)	0.0084(4)	0.0092(5)	
δz_O	0.0185(2)	0.0181(4)	0.0185(3)	0.0189(3)	

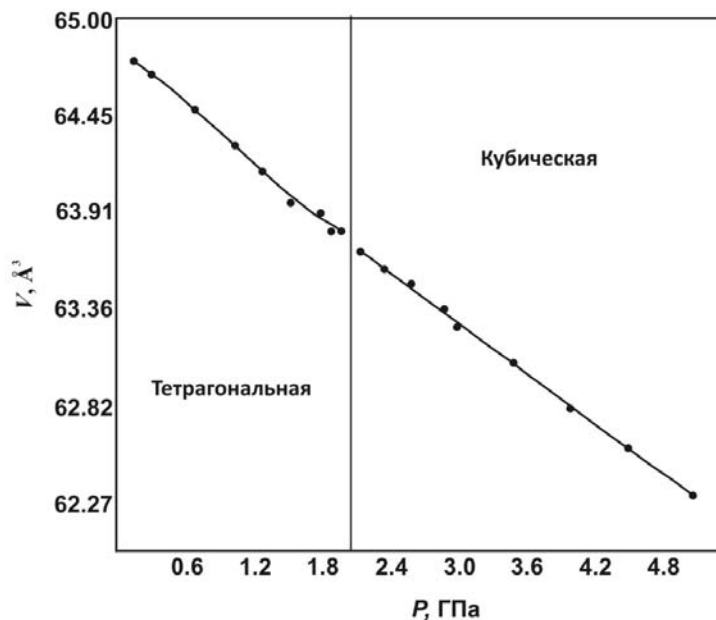


Рис. 4. Барические зависимости параметров элементарной ячейки BaTiO_3 тетрагональной (a_T , c_T) и кубической (a_K) фазы BaTiO_3 . Данные для каждой фазы представлены при комнатной температуре.

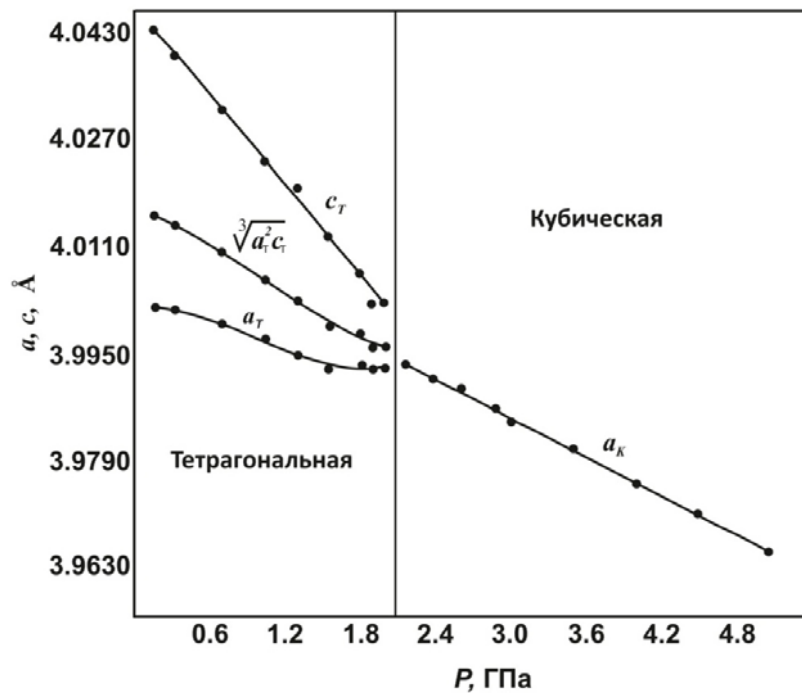


Рис. 5. Зависимость объема элементарной ячейки для тетрагональной и кубической фаз от давления BaTiO₃. Данные для каждой фазы представлены при комнатной температуре.

Значения рис. 4, 5 представлены в табл. 6 [37].

Таблица 6

Кристаллографические параметры BaTiO₃ при различных давлениях

<i>P</i> , ГПа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³	(<i>a</i> ² <i>c</i>) ^{1/3} , Å
0.16	4.0019(5)	4.0430(5)	1.0103(2)	64.75(2)	4.0156(4)
0.32	4.0013(5)	4.0392(5)	1.0095(2)	64.67(2)	4.0139(4)
0.70	3.9992(4)	4.0313(4)	1.0080(1)	64.48(1)	4.0099(3)
1.05	3.9968(4)	4.0235(4)	1.0067(1)	64.27(1)	4.0057(3)
1.30	3.9945(5)	4.0194(5)	1.0062(2)	64.13(2)	4.0028(4)
1.55	3.9924(4)	4.0123(4)	1.0050(1)	63.95(1)	3.9990(3)
1.80	3.9931(4)	4.0067(4)	1.0034(1)	63.89(1)	3.9976(3)
1.90	3.9924(4)	4.0023(4)	1.0025(1)	63.79(1)	3.9957(3)
2.00	2.9924(5)	4.0022(5)	1.0025(2)	63.79(2)	3.9957(4)
2.16	3.9931(4)		1.0000	63.67(2)	
2.37	3.9910(4)		1.0000	63.57(2)	
2.60	3.9894(4)		1.0000	63.49(2)	
2.88	3.9863(4)		1.0000	63.35(2)	
3.00	3.9843(6)		1.0000	63.25(3)	
3.50	3.9803(5)		1.0000	63.06(2)	
4.00	3.9749(4)		1.0000	62.80(2)	
4.50	3.9705(5)		1.0000	62.59(2)	
5.07	3.9645(6)		1.0000	62.31(3)	

Зависимости объема элементарной ячейки для тетрагональной и кубической фазы титаната бария были аппроксимированы уравнением состояния Берча-Мурнагана [38]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(x^{-7/3} - x^{-5/3} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4) (x^{-2/3} - 1) \right] \quad (5)$$

где $x = (V/V_0)$ – относительное изменение объема, V_0 – объем элементарной ячейки при $P=0$, B_0 и B' – эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия и его первой производной по давлению. Их рассчитанные значения для каждой фазы BaTiO₃ представлены в табл. 7.

Эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия (B) в состоянии равновесия и его первой производной по давлению (B') при различных фазах

Фаза	$V_0, \text{\AA}^3$	$B, \text{ГПа}$	B'	Литература
	64.00	162		[39]
Кубическая		135	6.4	[40]
	65.85	160.84	4.5	[36]
	64.28	167.64	4.45	[41]
	61.30	189		[34]
	60.93	194.2	3.68	[42]
	65.45	169		[43]
	65.45	175		[43]
Тетрагональная	67.50	82.94		[36]
	65.95	96.60		[41]
Орторомбическая	67.81	87.39		[36]
	66.02	97.54		[41]
Ромбоэдрическая	67.76	94.62		[36]
	65.99	103.50		[41]

2.5. Структурные исследования P - T фазовой диаграммы ниобата натрия

При нормальных условиях, вплоть до температуры фазового перехода ($T_C = 403 \text{ К}$) BaTiO_3 проявляет сегнетоэлектрические свойства. При температурах свыше T_C наблюдается структурный фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик с образованием параэлектрической фазы. Воздействие высоких давлений может смещать критическую температуру фазового перехода. В работе [37] показано, что в условиях $P \approx 2 \text{ ГПа}$ переход сегнетоэлектрик-параэлектрик имеет место при комнатной температуре. Установлено, что высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры переходы из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую фазу со средним барическим коэффициентом $dT_C/dP = -46 \text{ К/ГПа}$.

В работах по исследованию P - T фазовых диаграмм, полученных для BaTiO_3 , есть много несоответствий [39]. В работах [39-42] указано, что при $P = 6.5 \text{ ГПа}$ и $T = 130 \text{ К}$ имеет место критическая точка, в которой могут сосуществовать кубическая, тетрагональная, орторомбическая и ромбоэдрическая фазы (рис. 6).

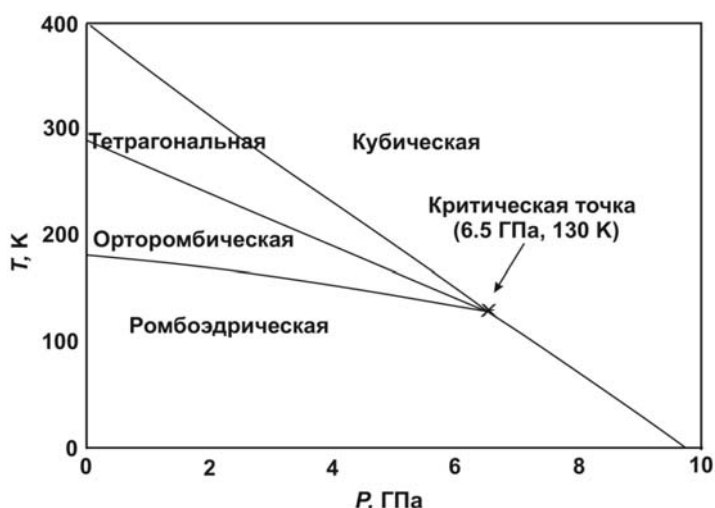


Рис. 6. P - T фазовая диаграмма титаната бария в диапазоне давлений 0-10 ГПа и температур 0-400 К.

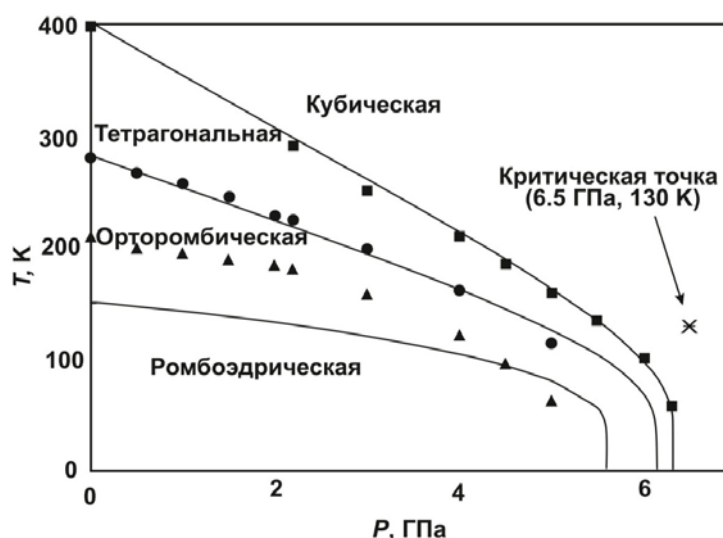


Рис. 7. P - T фазовая диаграмма титаната бария в диапазоне давлений 0-7 ГПа и температур 0-400 К.

Однако в работах [39; 43] эта точка осталась вне P - T фазовой диаграммы и существование такой

критической точки опровергнуто (рис. 7).

3. Выводы

1. При высокой температуре $T=406$ К в сегнетоэлектрике BaTiO_3 обнаружен структурный фазовый переход от тетрагональной кристаллической структуры с пространственной группой $P4/\text{mm}$ (сегнетоэлектрическая фаза) к высокотемпературной кубической структуре с пространственной группой $P\text{mm}$ (параэлектрическая фаза).

2. При низкой температуре $T=263$ К в BaTiO_3 обнаружен структурный фазовый переход от тетрагональной кристаллической структуры с пространственной группой $P4/\text{mm}$ (сегнетоэлектрическая фаза) к низкотемпературной орторомбической структуре с пространственной группой $\text{Amm}2$ (сегнетоэлектрическая фаза) и при температуре $T=180$ К к низкотемпературной ромбоэдрической структуре с пространственной группой $R3\text{m}$ (сегнетоэлектрическая фаза).

3. При высоком давлении $P=2,16$ ГПа и комнатной температуре в BaTiO_3 происходит фазовый переход из тетрагональной фазы с пространственной группой $P4/\text{mm}$ (сегнетоэлектрическая фаза) в кубическую фазу с пространственной группой $P\text{mm}$ (параэлектрическая фаза).

4. В сегнетоэлектрике BaTiO_3 температура фазового перехода из моноклинной в орторомбическую фазу уменьшается при давлении с коэффициентом $dT_c/dP=-46$ К/ГПа.

5. Р-Т фазовой диаграммы сложного оксида BaTiO_3 требует исследования в широком диапазоне давлений и температур.

Литература

1. Liu X. X-ray powder diffraction study of CaTiO_3 perovskite at high temperatures / X. Liu, R.C. Liebermann // *Phys. and Chem. of Min.* – 1993. – 20. – №3. – P. 171-175.
2. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. – Новосибирск : Наука, 1981. – 262 с.
3. Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы (иерархия структур, многообразие физических свойств, возможности синтеза новых соединений) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск : Наука, 1997. – 217 с.
4. Александров К.С. Перовскиты. Настоящее и будущее (многообразие фаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск : Наука, 2004. – 232 с.
5. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO_3 / M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist [et al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – 130. – №22. – P. 6955-6963.
6. High-pressure effect on the ferroelectric-paraelectric transition in PbTiO_3 / S.G. Jabarov, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov [et al] // *Phys. of the Sol. Stat.* – 2011. – 53. – №11. – P. 2300-2304.
7. Structural aspects of the antiferroelectric-paraelectric phase transition in double perovskite Pb_2MgWO_6 at high pressures and temperatures / R.Z. Mekhdieva, E.V. Lukin, S.E. Kichanov [et al] // *Phys. of the Sol. Stat.* – 2014. – 56. – №4. – P. 765-770.
8. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // *Соросовский образовательный журнал.* – 1999. – №4. – С. 35-39.
9. Панич А.Е. Физика сегнетоэлектрической керамики / А.Е. Панич, Т.Г. Левина. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2002. – 45 с.
10. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М. : Энергия, 1976. – 327 с.
11. Potdar H.S. Chemical coprecipitation of mixed (Ba + Ti) oxalates precursor leading to BaTiO_3 powders / H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – №58. – P. 121-127.
12. Xu H. Tetragonal nanocrystalline barium titanate powder: preparation, characterization, and dielectric properties / H. Xu, L. Gao // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – №86. – P. 203-205.
13. Wet routes of high purity BaTiO_3 nanopowder / L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu // *J. Alloys Comp.* – 2007. – №440. – P. 78-83.
14. Чебанова Е.В. Особенности неоднородных структурных состояний BaTiO_3 и PbTiO_3 / Е.В. Чебанова, Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов // *Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ».* – 2012. – №4. – С. 1-6.
15. Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO_3 substrate / M.K. Lee, T.K. Nath, C.B. Eoma, M.C. Smoak, F. Tsui // *App. Phys. Lett.* – 2000. – 77. – №22. – P. 3547-3549.
16. Characterization of barium titanate ceramic powders by raman spectroscopy / Z. Lazerevic, N. Romcevic, M. Vijatovic [et al] // *Acta Phys. Pol. A.* – 2009. – 115. – №4. – P. 808-810.
17. Tkacz-Smiesz K. Crystal-chemical aspects of phase transitions in barium titanate / K. Tkacz-Smiesz, A. Kolezynski, W.S. Ptak // *Sol. Stat. Comm.* – 2003. – №127. – P. 557-562.
18. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский. – Л. : Наука, 1985. – 396 с.
19. A systematic study on electrical properties of the BaTiO_3 – epoxy composite with different sized BaTiO_3 as fillers / W. Yang, S. Yua, S. Luo, R. Sun, W.-H. Liao, C.-P. Wong // *J. Alloys and Comp.* – 2015. –

№620. – P. 315-323.

20. Xiao C.J. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics / C.J. Xiao, C.Q. Jin, X.H. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – №111. – P. 209-212.

21. Ramirez R. Pressure dependence of free-energy expansion coefficient in PbTiO₃ and BaTiO₃ and tricritical-point behavior / R. Ramirez, M.F. Lapena, J.A. Gonzalo // *Phys. Rev. B*. – 1990. – 42. – №4. – P. 2604-2606.

22. Hayward S.A. The pressure–temperature phase diagram of BaTiO₃: a macroscopic description of the low-temperature behavior / S.A. Hayward, E.K.H. Salje // *J. of Phys.: Cond. Matt.* – 2002. – 14. – №36. – P. L599-L604.

23. Ram S. Ferroelectric BaTiO₃ phase of orthorhombic crystal structure contained in nanoparticles / S. Ram, A. Jana, T.K. Kundu // *J. Appl. Phys.* – 2007. – №102. – P. 054-107.

24. Tkacz-Smiech K. Crystal-chemical aspects of phase transitions in barium titanate / K. Tkacz-Smiech, A. Koleziynski, W.S. Ptak // *Solid State Comm.* – 2003. – №127. – P. 557-562.

25. Гуртов В.А. Физика твердого тела для инженеров / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко. – М. : Техносфера, 2007. – 520 с.

26. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М. : МИСИС, 2003. – 480 с.

27. *Nanomaterials and Nanochemistry* / eds. C. Brechignac, P. Houdy, M. Lehmani. – Berlin : Springer, 2007. – 747 p.

28. Vijatovic M.M. History and challenges of barium titanate: part I / M.M. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic // *Science of Sintering*. – 2008. – №40. – P. 155-165.

29. Pradhan S. Study the crystal structure and phase transition of BaTiO₃ – a perovskite / S. Pradhan, G.S. Roy // *Researcher*. – 2013. – 5. – №3. – P. 63-67.

30. Иона Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане. – М. : Мир, 1965. – 556 с.

31. Wodecka-Dus B. Fabrication and dielectric properties of donor doped BaTiO₃ ceramics / B. Wodecka-Dus, D. Czeka // *Arch. of Met. and Mat.* – 2009. – 54. – №4. – P. 923-933.

32. Effect of microwave sintering on grain size and dielectric properties of barium titanate / P. Kuruva, U.M.S. Rajaputra, S. Sanyadanam, R.M. Sarabu // *Turk. J. Phys.* – 2013. – №37. – P. 312-321.

33. X-ray investigation, high-resolution electron holography, and density functional calculations of single-crystalline BaTiO₃ / A. Rother, M. Reibold, H. Lichte [et al] // *Phys. Rev. B*. – 2006. – №74. – P. 134116.

34. Ghosez P. First-principles characterization of the four phases of barium titanate / P. Ghosez, X. Gonze, J.-P. Michenaud // *Ferroelectrics*. – 1999. – №220. – P. 1-15.

35. Kwel G.H. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate / G.H. Kwel, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge // *J. Phys. Chem.* – 1993. – №97. – P. 2368-2377.

36. Uludogan M. First principles approach to BaTiO₃ / M. Uludogan, T. Cagin // *Turk. J. Phys.* – 2006. – №30. – P. 277-285.

37. Malinowski By. M. The influence of high hydrostatic pressure on lattice parameters of a single crystal of BaTiO₃ / By. M. Malinowski, K. Lukaszewicz, S. Asbrink // *J. Appl. Cryst.* – 1986. – №19. – P. 7-9.

38. Birch F.J. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-temperature Domain / F.J. Birch // *J. Geophys. Res.* – 1986. – №91. – P. 4949-4954.

39. Hayward S.A. The pressure-temperature phase diagram of BaTiO₃: a macroscopic description of the low-temperature behavior / S.A. Hayward, E.K.H. Salje // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – №14. – P. L599-L604.

40. Samara G.A. Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO₃ and SrTiO₃ / G.A. Samara // *Phys. Rev.* – 1966. – №151. – P. 378-386.

41. Samara G.A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: PbTiO₃ and BaTiO₃ / G.A. Samara // *Ferroelectrics*. – 1971. – №2. – P. 277-289.

42. Decker D.L. Dielectric and polarization measurements on BaTiO₃ at high pressures to the tricritical point / D.L. Decker // *Phys. Rev. B*. – 1989. – №39. – P. 2432-2438.

43. Ishidate T. Phase diagram of BaTiO₃ / T. Ishidate, S. Abe, H. Takahashi, N. Mori // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – №78. – P. 2397-2400.

References

1. Liu X., Liebermann R. C. *Phys. and Chem. of Min.* 1993, 20, No. 3: 171.
2. Aleksandrov K. S., Anistratov A. T., Beznosikov B. V., and Fedoseeva N. V. *Fazovye perehody v kristallah galoidnykh soedinenij ABX₃* [Phase transitions in crystals halides ABX₃]. Novosibirsk: Nauka, 1981.
3. Aleksandrov K. S. and Beznosikov B. V., *Perovskitopodobnye kristally (ierarhiya struktur, mnogoobrazie fizicheskikh svoystv, vozmozhnosti sinteza novykh soedinenij)* [Perovskite crystals (hierarchy structure, a variety of physical properties, the possibility of synthesizing new compounds)]. Novosibirsk: Nauka, 1997.
4. Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V. *Perovskity. Nastoyashee i budushee (mnogoobrazie prafaz, fazovye prevrascheniya, vozmozhnosti sinteza novykh soedinenij)* [Perovskites. The present and the future (the variety of parent phase, phase transformations, the possibility of synthesizing new compounds)]. Novosibirsk: Nauka, 2004.
5. Smith M. B., Page K., Siegrist T., Redmond P. L., Walter E. C., Seshadri R., Brus L. E., Siegrist M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, No. 22: 6955.
6. Jabarov S. G., Kozlenko D. P., Kichanov S. E., Belushkin A. V., Savenko B. N., Mextieva R. Z., Lathe C. *Phys. of the Sol. Stat.* 2011, 53, No. 11: 2300.
7. Mekhdieva R. Z., Lukin E. V., Kichanov S. E., Kozlenko D. P., Jabarov S. H., Dang T. N., Mammadov A. I., Savenko B. N. *Phys. of the Sol. Stat.* 2014, 56, No. 4: 765.
8. Tretyakov Yu. D. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal* [Soros Educational Journal] 1999, 4: 35.

9. Panich A. E., Levina T. G. *Fizika segneto elektricheskoy keramiki* [The physics of ferroelectric ceramics]. Rostov-na-Donu: RGU, 2002.
10. Okadzaki K. *Tehnologiya keramicheskikh dielektrikov* [Technology ceramic dielectrics]. Moscow: Energiya, 1976.
11. Potdar H. S., Deshpande S. B., Date S. K. *Mater. Chem. Phys.* 1999, 58: 121.
12. Xu H., Gao L. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, 86: 203.
13. Wang L., Liu L., Xue D., Kang H., Liu C. *J. Alloys Comp.* 2007, 440: 78.
14. Chebanova E. V., Kabirov Yu. V., Kupriyanov M. F. *Naukovedenie* 2012, 4: 1.
15. Lee M. K., Nath T. K., Eoma C. B., Smoak M. C., Tsui F. *App. Phys. Lett.* 2000, 77, No. 22: 3547.
16. Lazarevic Z., Romcevic N., Vijatovic M., Paunovic N., Romcevic M., Stojanovic B., Dohcevic-Mitrovic Z. *Acta Phys. Pol. A.* 2009, 115, No. 4: 808.
17. Tkacz-Smiec K., Kolezynski A., Ptak W. *Sol. Stat. Comm.* 2003, 127: 557.
18. Smolenskiy G. A. *Fizika segneto elektricheskikh yavlenij* [The physics of ferroelectric phenomena]. Leningrad: Nauka, 1985.
19. Yang W., Yua S., Luo S., Sun R., Liao W.-H., Wong C.-P. *J. Alloys and Comp.* 2015, 620: 315.
20. Xiao C. J., Jin C. Q., Wang X. H. *Materials Chemistry and Physics* 2008, 111: 209.
21. Ramirez R., Lapena M. F., Gonzalo J. A. *Phys. Rev. B.* 1990, 42, No. 4: 2604.
22. Hayward S. A., Salje E. K. H. *J. of Phys.: Cond. Matt.* 2002, 14, No. 36: L599.
23. Ram S., Jana A., Kundu T. K., *J. Appl. Phys.* 2007, 102: 54.
24. Tkacz-Smiec K., Kolezynski A., Ptak W. *Solid State Comm.* 2003, 127: 557.
25. Gurtov V. A., Osaulenko R. N. *Fizika tverdogo tela dlya inzhenerov* [Solid State Physics for Engineers]. Moscow: Tehnosfera, 2007.
26. Gorelik S. S., Dashevskiy M. Ya. *Materialovedenie poluprovodnikov i dielektrikov* [Material science of semiconductors and dielectrics]. Moscow: MISIS, 2003.
27. Brechignac C., Houdy P., Lehmani M. (Eds.). *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin: Springer, 2007.
28. Vijatovic M. M., Bobic J. D., Stojanovic B. D. *Science of Sintering*. 2008, 40: 155.
29. Pradhan S., Roy G. S. *Researcher* 2013, 5, No. 3: 63.
30. Iona F., Shirane D. *Segnetoelektricheskie kristally* [Ferroelectric crystals]. Moscow: Mir, 1965.
31. Wodecka-Dus B., Czekaj D. *Arch. of Met. and Mat.* 2009, 54, No. 4: 923.
32. Kuruva P., Rajaputra U. M. S., Sanyadanam S., Sarabu R. M. *Turk. J. Phys.* 2013, 37: 312.
33. Rother A., Reibold M., Lichte H., Leisegang T., Levin A. A., Paufler P., Meyer D. C., Gemming S., Chaplygin I., Seifert G., Ormeci A., Rosner H. *Phys. Rev. B.* 2006, 74: 134116.
34. Ghosez P., Gonze X., Michenaud J.-P. *Ferroelectrics* 1999, 220: 1.
35. Kwel G. H., Lawson A. C., Billinge S. J. L. *J. Phys. Chem.* 1993, 97: 2368.
36. Uludogan M., Cagin T. *Turk. J. Phys.* 2006, 30: 277.
37. Malinowski By. M., Lukaszewicz K., Asbrink S. *J. Appl. Cryst.* 1986, 19: 7.
38. Birch F. J. *J. Geophys. Res.* 1986, 91: 4949.
39. Hayward S. A., Salje E. K. H. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002, 14: L599.
40. Samara G. A. *Phys. Rev.* 1966, 151: 378.
41. Samara G. A. *Ferroelectrics* 1971, 2: 277.
42. Decker D. L. *Phys. Rev. B.* 1989, 39: 2432.
43. Ishidate T., Abe S., Takahashi H., Mori N. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78: 2397.

Рецензія/Peer review : 22.11.2015 р.

Надрукована/Printed : 12.12.2015 р.

УДК 621.317

О.М. ВАСІЛЕВСЬКИЙ

Вінницький національний технічний університет

МЕТОДИКА ОЦІНЮВАННЯ ДОВІРЧОГО РІВНЯ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ РОЗШИРЕНОЇ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ

Запропоновано методіку оцінювання довірчого рівня для розрахунку розширеної невизначеності вимірювання активності іонів на основі метрологічних ризиків виробника та споживача, що дозволяє обґрунтовано встановити інтервал навколо результату вимірювання, в межах якого ймовірно розташована більшість розподілу значень, які можуть бути приписані вимірюваній величині.

Ключові слова: довірка ймовірність, розширена невизначеність, активність іонів, метрологічні ризики, інтервал навколо результату вимірювання.

О.М. VASILEVSKYI

Vinnitsia National Technical University

METHODOLOGY TO EVALUATE THE CONFIDENCE LEVEL FOR CALCULATION OF THE EXPANDED UNCERTAINTY OF MEASUREMENT OF IONS ACTIVITY

A assessment methodology confidence level for the calculation of the extended uncertainty of measurement of ions activity on the basis of metrological risks producer and consumer, that can reasonably set the interval around the measurement result within which most probably located the distribution of values that can be attributed to the measurand.

Keywords: confidence probability, the expanded uncertainty, ion activity, the metrological risks interval around the measurement result.

Вступ

Рекомендація INC-1 (1980) робочої групи з упорядкування звіту щодо невизначеності, що на сьогоднішній день є фактично стандартом вираження якості вимірювань у міжнародній практиці та Рекомендація 1 (МК-1981) «Оцінка експериментальних невизначеностей» і Рекомендація 1 (МК-1986)