НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 3, с. 311–318

УДК 537.226

ЭВОЛЮЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ СОСТАВА

© 2020 г. А. И. Спицин[1], А. А. Буш[1, *], В. И. Козлов[1], А. В. Степанов[1], К. Е. Каменцев[1], Э. А. Тищенко[2, 3]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

[2]Институт физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук, ул. Косыгина, 2, Москва, 117339 Россия

[3]Российский университет Дружбы народов, ул. Орджоникидзе, 3, Москва, 117198 Россия

*e-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2019 г.
После доработки 05.06.2019 г.
Принята к публикации 17.06.2019 г.

Выполнены рентгенографические, термогравиметрические, диэлектрические, пьезо- и пироэлектрические исследования образцов $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$ с $0 \le x \le 1$, синтезированных по обычной керамической технологии. Установлено, что в рассматриваемой системе образуются твердые растворы со структурой перовскита, имеющие кубическую симметрию при $x < 0.2$ и тетрагональную при $x \ge 0.2$. Найдено, что рост в образцах содержания $PbTiO_3$ вызывает последовательное изменение их диэлектрических свойств от сегнетоэлектрических-релаксорных до возвратных сегнетоэлектрических-релаксорных, затем до сегнетоэлектрических с размытым фазовым переходом и до обычных сегнетоэлектрических.

Ключевые слова: сегнетокерамика, твердые растворы, рентгенофазовый анализ, диэлектрические свойства, диэлектрическая релаксация, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0002337X20020165

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы на основе сегнетоэлектрического титаната бария $BaTiO_3$ из-за их интересных с научной и прикладной точек зрения свойств активно исследуются и находят широкое практическое применение [1, 2]. В частности, установлено [1–11], что твердые растворы $Ba(Ti_{1-y}Sn_y)O_3$ (BTSn) характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости ε, низким фактором диэлектрических потерь tgδ, высокой диэлектрической нелинейностью, стойкостью к действию высоких электрических напряжений, поэтому они используются при создания конденсаторов и варикондов, динамической памяти с произвольным доступом, управляемых электрическим полем СВЧ-устройств (фазовращателей, фильтров, антенн и др.). Варьируя состав BTSn, можно в широких пределах изменять электрофизические характеристики твердых растворов, оптимизируя их для различных применений.

Из-за близости сегнетоэлектрической точки Кюри T_C образцов BTSn к комнатной температуре они характеризуются сравнительно высоким температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости и низкой величиной спонтанной поляризации P_s, что является существенным недостатком для ряда применений. Поскольку изоструктурная титанату бария фаза $PbTiO_3$ (PT) проявляет яркие сегнетоэлектрические свойства с высокой T_C (490°C) [1, 2], то можно ожидать, что увеличение содержания PT в твердых растворах $(1 - x)BTSn \cdot xPT$ будет повышать их T_C, P_s и пьезоэлектрические параметры с сохранением высоких диэлектрических характеристик.

Сведения о свойствах образцов $(1 - x)BTSn \cdot xPT$ представлены в литературе весьма слабо, они ограничиваются данными исследований двойных систем: BTSn [1–11], $(Ba_{1-u}Pb_u)TiO_3$ [1, 2], $(1 - x)BSn \cdot xPT$ [12, 13]. Систематических исследований фазовой диаграммы тройной системы титанат бария–станнат бария–титанат свинца и свойств образующихся в ней твердых растворов ранее не проводилось.

Настоящая работа посвящена получению новых сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$ во всей области составов $0 \le x \le 1$, изучению их структурных, диэлектрических, пьезо- и пироэлектрических характеристик, определению вли-

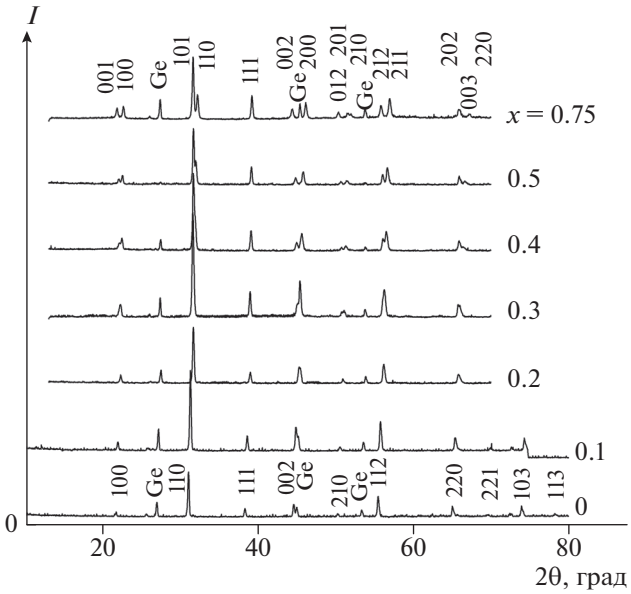

Рис. 1. Дифрактограммы измельченных в порошок синтезированных образцов $(1 - x)BaTi_{0.75}Sn_{0.25}O_3 \cdot x PbTiO_3$.

яния на их свойства вариаций химического состава, режимов синтеза, термообработки, поляризации.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение керамики. Образцы тройной системы $BaTiO_3$ (BT)–$BaSnO_3$ (BSn)–$PbTiO_3$ (PT) были синтезированы на воздухе методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовали: TiO_2 квалификации “ос. ч.”, SnO_2 “ч.”, PbO “ч. д. а.” и $BaCO_3$ “ч. д. а.”. Составы синтезированных образцов соответствовали формуле $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot x PbTiO_3$ с $0 \le x \le 1$. Гомогенизацию смесей указанных компонентов проводили перемешиванием в агатовой ступке в среде этилового спирта. Гомогенизированные смеси обжигали в камерной электропечи СНОЛ 12/16 в течение 8 ч с несколькими промежуточными охлаждениями и перетираниями продуктов. Температура обжига смеси с $x = 0$ составляла 1450°C, с ростом в образцах содержания наиболее легкоплавкого компонента PT она понижалась до 1250°C. Необходимость синтеза образцов с низким содержанием PT при повышенных температурах вызвана тем, что, как показал рентгенофазовый анализ синтезированных при 1270°C образцов с $x = 0$, они представляли собой смесь фаз $BaTiO_3 + BaSnO_3$. Однофазные образцы этого состава получены при повышении температуры синтеза до 1450°C.

Из измельченных продуктов синтеза при давлении ≈150 атм формовали цилиндрические диски диаметром ≈10 и толщиной 1–3 мм, которые спекали при 1250–1450°C в течение 2–4 ч. В результате были получены керамические образцы, плотность которых составляла 80–95% от рентгеновской. Для изучения диэлектрических свойств на базисные плоскости таблеток керамики были нанесены электроды путем вжигания Ag-содержащей пасты.

Рентгенофазовый и термогравиметрический анализы. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводили на управляемом компьютером рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием фильтрованного медного излучения и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона. Дифрактограммы керамики (рис. 1) по положению и интенсивности рефлексов соответствуют ожидаемым для твердых растворов на основе фаз $BaTiO_3$, $BaSnO_3$ и $PbTiO_3$ со структурой перовскита [14]. Все рефлексы дифрактограмм индицируются на основе кубической или тетрагональной элементарной ячейки с параметрами $a \approx c \approx 4$ Å. Таким образом, полученные образцы состоят из твердых растворов со структурой перовскита. Концентрационные зависимости определенных при индицировании дифрактограмм параметров элементарной ячейки твердых растворов представлены на рис. 2. Рост в образцах содержания PT вызывает близкое к линейному уменьшение размера приведенной элементарной ячейки твердых растворов (рис. 2), что вызвано, очевидно, замещением в структуре перовскита катионов Ba^{2+} (1.35 Å) катионами Pb^{2+} (1.19 Å) меньших размеров [15].

Из вида дифрактограмм следует, что в первом приближении твердые растворы, содержащие меньше 30 мол. % PT, имеют кубическую симметрию, а твердые растворы с $x \ge 0.30$ характеризуются тетрагональной симметрией. Однако поскольку точка Кюри образцов с $x = 0.20$ и 0.25 лежит выше комнатной температуры (см. ниже), их истинная симметрия при комнатной температуре является не кубической, а тетрагональной. Возможность индицирования дифрактограмм этих образцов в рамках кубической симметрии обусловлена, очевидно, малостью тетрагонального искажения кубической кристаллической структуры для твердых растворов этих составов. Таким образом, с учетом данных о точке Кюри сделано заключение о том, что в твердых растворах происходит морфотропный фазовый переход с изменением симметрии от кубической до тетрагональной в области $x \approx 0.18$. Для уточнения структурных параметров твердых растворов в области морфотропной фазовой границы и установления возможного сосуществования в ней твердых растворов со структурой перовскита разной симмет-

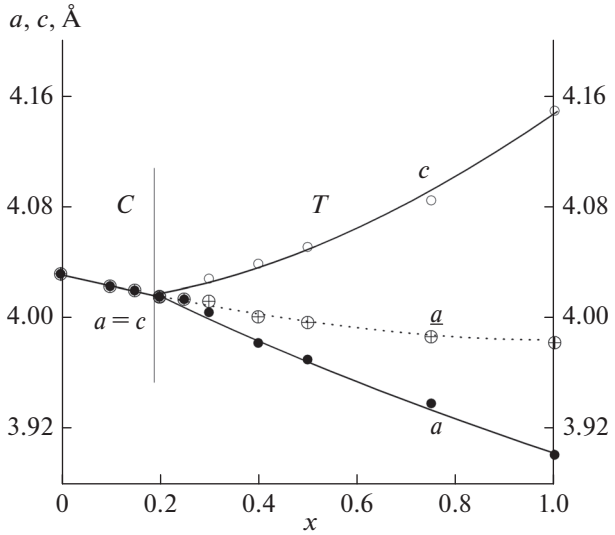

Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c твердых растворов $(1 - x)$-$Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$ ($\underline{a} = V^{1/3}$ – размер приведенной элементарной ячейки; C – кубическая, T – тетрагональная симметрия).

рии требуется проведение их рентгеноструктурного анализа методом Ритвельда.

Термогравиметрический анализ выполнен на дериватографе Q-1500 системы Паулик–Эрдеи, результаты показаны на рис. 3. Видно, что для образца, не содержащего PT, уменьшение массы при нагреве до 1470°C < 0.1%. Можно заключить, что при синтезе таких образцов их стехиометрический состав практически не изменяется. При нагреве Pb-содержащих образцов выше 1160°C наблюдается заметное уменьшение массы (~2 мас. %), вызванное, очевидно, летучестью PbO. После нагрева образца 0.7BTSn · 0.3PT до 1340°C его состав из-за потерь оксида свинца трансформируется до 0.7BTSn · 0.28PT. Поэтому синтез керамики проводился в Pb-содержащей засыпке.

Диэлектрические исследования. Диэлектрические измерения выполнены с использованием измерителя иммитанса E7-20 в области температур $T = 100–800$ K и диапазоне частот $f = 25–10^6$ Гц. Результаты измерений представлены на рис. 4 и 5.

Установлено, что при содержании PT в пределах 0–10 мол. % $PbTiO_3$ зависимости $\varepsilon(T, f)$ имеют один выраженный пик, положение которого T_{max} смещается с ростом f в сторону высоких температур, что указывает на принадлежность твердых растворов в этой области концентраций к сегнетоэлектрикам-релаксорам (FE-R), для которых характерно такое поведение [16]. Для состава $x = 0$ зависимость $T_{max}(f)$ подчиняется феноменологическому закону Фогеля–Фулчера $f = f_o \exp\{-E_a[k_B(T_m(f) - T_{VF})]\}$, где f_o – частота

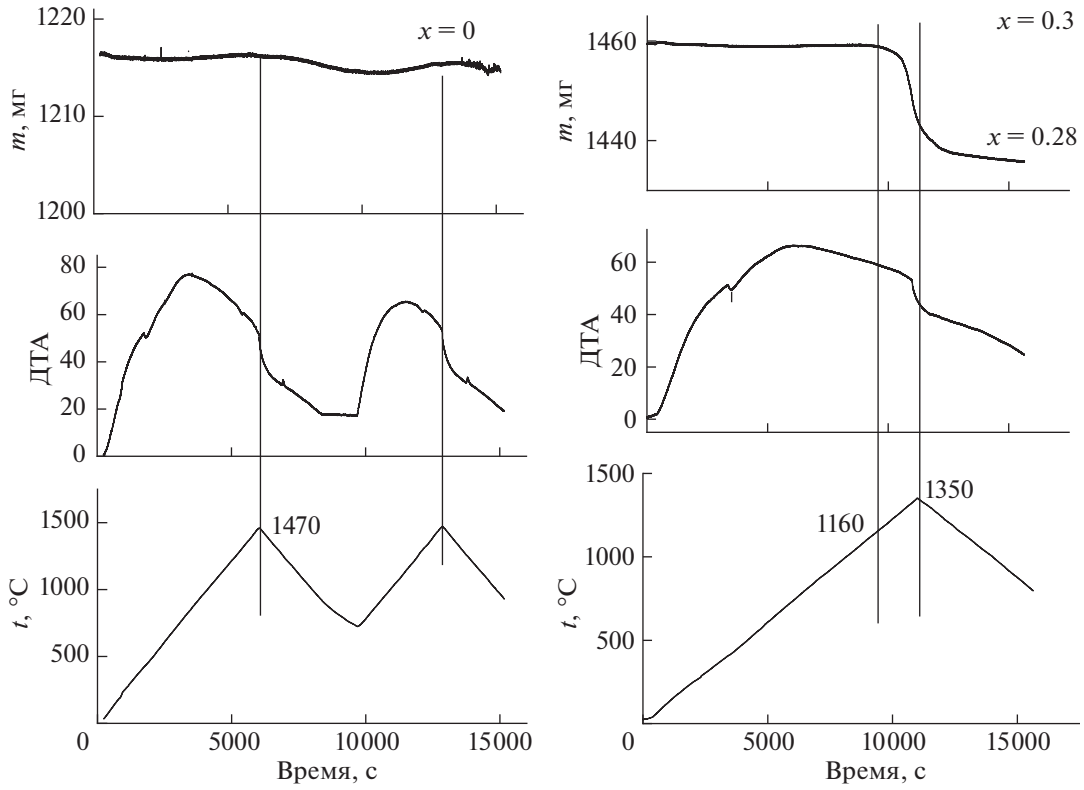

Рис. 3. Результаты термического анализа измельченных в порошок образцов с $x = 0$ и 0.30.

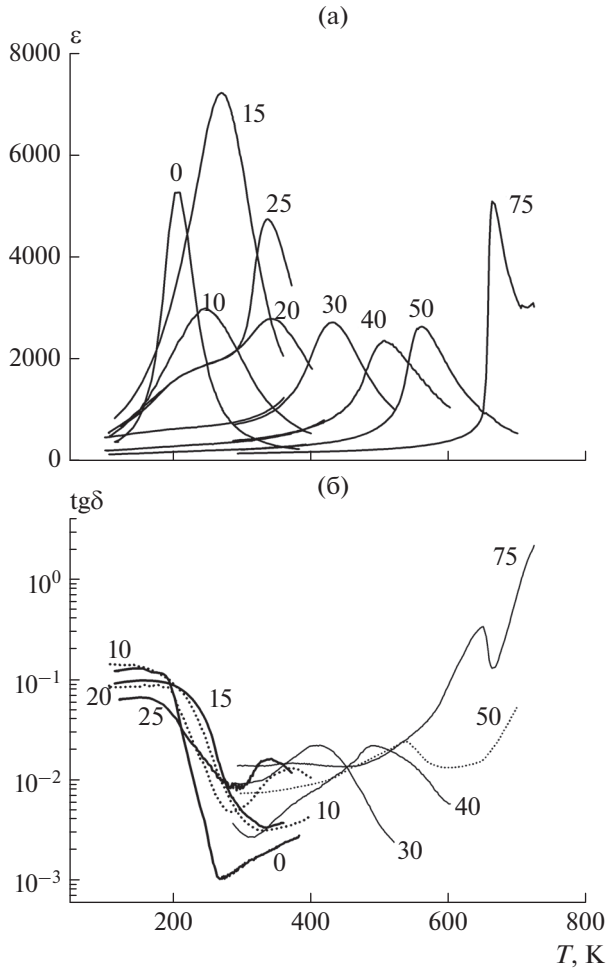

Рис. 4. Зависимости $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta(T)$ для керамики $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$, измеренные на частоте $f = 100$ кГц (у кривых приведены значения $100x$).

попыток преодоления потенциального барьера высотой E_a, k_B – постоянная Больцмана, T_{VF} – температура Фогеля–Фулчера, которая в случае канонического релаксора PMN связывается с замораживанием динамики электрических диполей и переходом из эргодического в неэргодическое сегнетоэлектрическое-релаксорное состояние [16]. Принадлежность образца с $x = 0$ к сегнетоэлектрикам-релаксорам надежно установлена в целом ряде работ разных авторов [3, 4, 6, 7, 9, 16, 17]. Очевидно, что при низком содержании $PbTiO_3$ в твердых растворах $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$ сегнетоэлектрические-релаксорные свойства в них будут сохраняться.

В отличие от классических сегнетоэлектриков-релаксоров типа $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [16] сегнетоэлектрические-релаксорные свойства в твердых растворах $(1 - x)BTSn \cdot xPT$ возникают не при гетеровалентных, а при изовалентных замещениях в A- и B-подрешетках перовскитной структуры без возникновения номинального зарядового разупорядочения. По всей видимости, сегнетоэлектрические-релаксорные свойства в них обусловлены конкурирующими взаимодействиями, стремящимися установить дальний сегнетоэлектрический порядок или неупорядоченность в расположении полярных $[TiO_6]$ и неполярных $[SnO_6]$ октаэдрических групп, а также в коррелированных или некоррелированных смещениях катионов Pb^{2+} с неподеленной парой $6s^2$-электронов из симметричных позиций кристаллической структуры $(1 - x)BTSn \cdot xPT$ [16, 17].

В области составов $0.10 < x < 0.30$ зависимости $\varepsilon(T,f)$ имеют два максимума: низкотемпературный частотно-зависимый пик релаксорного типа при 190–250 K и высокотемпературный пик при 270–340 K, положение которого не зависит от частоты. Этот высокотемпературный пик обусловлен происходящим в твердых растворах сегнетоэлектрическим фазовым переходом, температура которого соответствует, очевидно, точке Кюри сегнетоэлектрических твердых растворов, что подтверждается результатами пироэлектрических исследований.

Релаксационные максимумы на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta(T)$, наблюдаемые при $T_{max} < T_C$ для твердых растворов с $0.10 < x < 0.30$, происходят от аналогичных максимумов для сегнетоэлектрического-релаксорного состава с $x = 0$ при добавлении к нему компоненты PT. Поэтому можно заключить, что эти твердые растворы также проявляют ниже T_C сегнетоэлектрические-релаксорные свойства. Это заключение подтверждается также тем, что зависимость $T_{max}(f)$ для образца с $x = 0.20$ подчиняется закону Фогеля–Фулчера (рис. 5) с параметрами f_o, E_a, T_{VF}, имеющими характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров значения ($f_o = 4.2 \times 10^{10}$ Гц, $E_a = 0.014(10)$ эВ, $T_{VF} = 183(4)$ K). В отличие от обычных сегнетоэлектриков-релаксоров [16] релаксорное поведение в твердых растворах этих составов проявляется не выше, а ниже сегнетоэлектрической точки Кюри (как видно из рис. 5), т.е. в них вначале образуется упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние, а потом при снижении температуры происходит возврат в релаксорное разупорядоченное состояние. Такое поведение характерно для т.н. возвратных сегнетоэлектриков-релаксоров (re-entrant ferroelectric relaxor – R-FE-R) [17, 18].

Предположение о том, что ниже T_C проявляются обычные релаксационные максимумы, вызванные, например, неоднородностями на границах зерен керамики или на границах раздела материал/электрод и динамикой сегнетоэлектрических доменных стенок или присущих Pb-содержащим оксидным фазам вакансий свинца и кислорода, не согласуются с исчезновением указанных аномалий в образцах с $x \geq 0.30$, полученных по той же са-

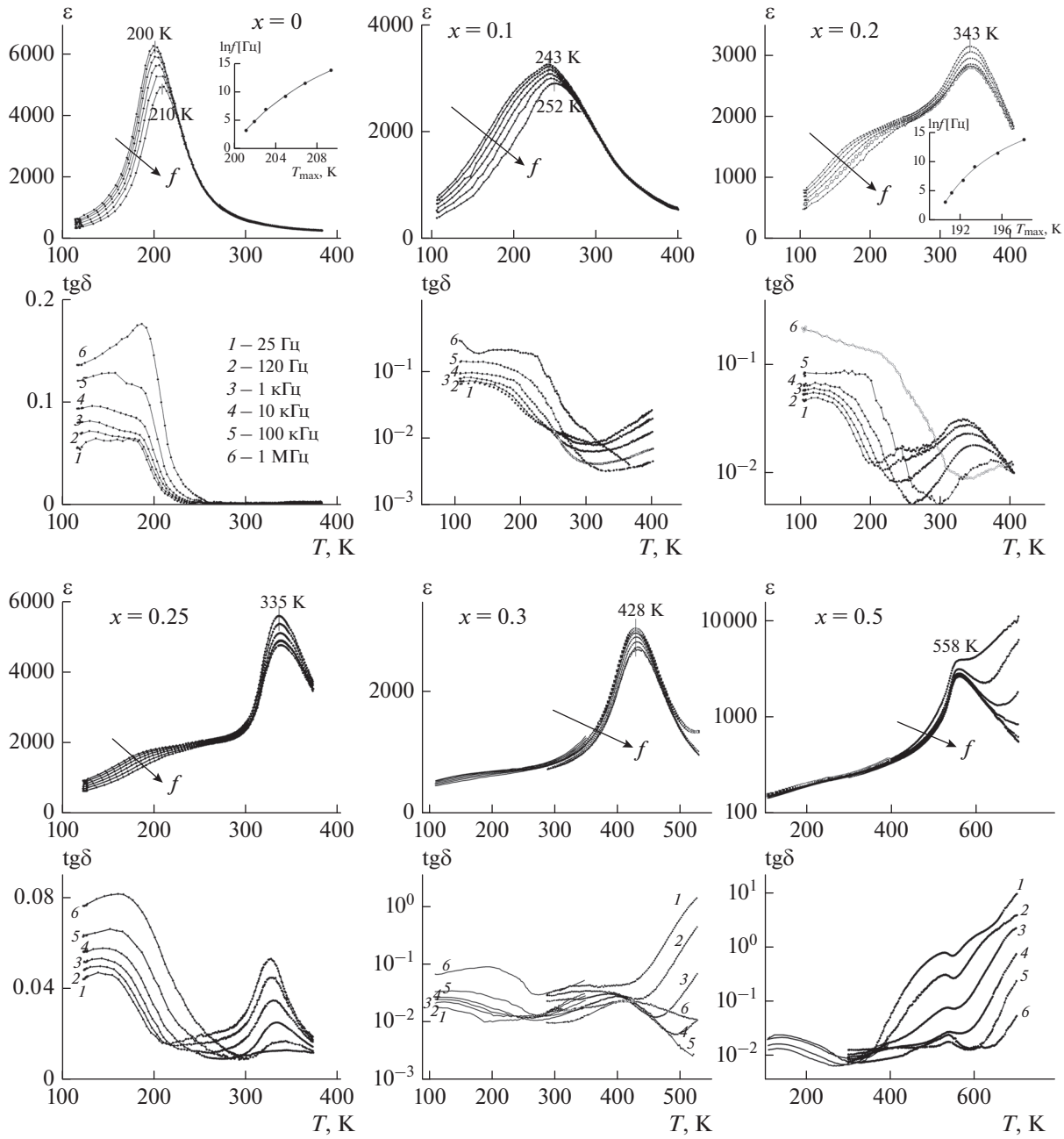

Рис. 5. Зависимости $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta(T)$ для образцов $(1-x)BaTi_{0.75}Sn_{0.25}O_3 \cdot xPbTiO_3$ с $x = 0$–0.50, измеренные на разных частотах (на вставках приведены зависимости $T_{max}(f)$ и результаты их фитирования по формуле Фогеля–Фулчера: точки – экспериментальные данные, линии – расчет).

мой технологии. Кроме того, на зависимости $\mathrm{tg}\delta(T)$ проявляются не одиночные максимумы, характерные для обычных релаксационных процессов, а платообразные максимумы в области низких температур, характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров, в которых релаксируют не отдельные диполи, а их кластеры с широким спектром времен релаксации [16, 17].

В области составов $0.30 \le x \le 1$ зависимость $\varepsilon(T,f)$ имеет один частотно-независимый выраженный максимум, положение которого смещается в сторону высоких температур с увеличением в образцах содержания PT (рис. 4, 5). Этот пик вызван, очевидно, сегнетоэлектрическим фазовым переходом в твердых растворах. С ростом в твердых растворах содержания PT их точка Кюри повышается от 270 K при $x = 0.15$ до 763 K при $x = 1$, при этом происходит постепенное уменьшение ширины пика диэлектрической проницаемости в области точки Кюри и, соответственно, измене-

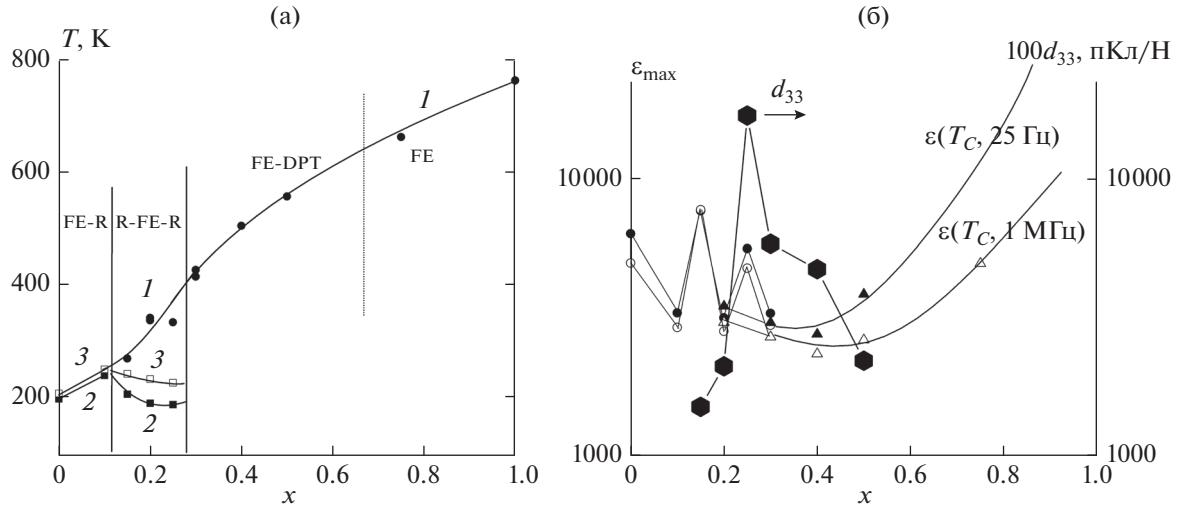

Рис. 6. Концентрационные зависимости для твердых растворов $(1 - x)BaTi_{0.75}Sn_{0.25}O_3 \cdot xPbTiO_3$: точки Кюри (*1*), температур релаксационных максимумов на зависимостях $\varepsilon(T)$ при $f = 25$ Гц (*2*) и $f = 1$ МГц (*3*) (а); пьезомодуля d_{33}, максимумов диэлектрической проницаемости на ее температурной зависимости, измеренной при $f = 25$ Гц и $f = 1$ МГц (б).

ние диэлектрических свойств от сегнетоэлектрических с размытым фазовым переходом (FE DPT) до обычных сегнетоэлектрических свойств (FE), как у $PbTiO_3$.

Таким образом, увеличение содержания $PbTiO_3$ в изучаемых твердых растворах вызывает изменение их диэлектрических свойств от сегнетоэлектрических релаксорных до сегнетоэлектрических при концентрации $PbTiO_3$ более 25 мол. %, в промежуточной области составов $0.1 < x < 0.3$ твердые растворы проявляют свойства, характерные для возвратных сегнетоэлектриков-релаксоров.

Концентрационные зависимости температур максимумов диэлектрической проницаемости на ее температурной зависимости для изучаемых твердых растворов представлены на рис. 6а. Максимальные значения величин d_{33} и ε наблюдаются при разных концентрациях (при $x = 0.25$ и 0.15 соответственно), что объясняется, по-видимому, влиянием на них, помимо близости состава к морфотропной границе, других факторов – степени заполяризованности керамических образцов и их пористости.

Повышение T_C и исчезновение низкотемпературных аномалий на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ с ростом в образцах содержания $PbTiO_3$ выше 25 мол. % улучшает термостабильность диэлектрических характеристик твердых растворов в области комнатной температуры, что представляет интерес для практических применений. На рис. 6б показаны также концентрационные зависимости величин максимумов диэлектрической проницаемости на зависимости $\varepsilon(T)$.

Изучение пьезоэлектрических свойств и токов термостимулированной деполяризации. С использованием метода колеблющейся механической нагрузки (прибор “d_{33} metr”, США) в области комнатной температуры были определены величины пьезомодуля d_{33} предварительно поляризованных образцов. Результаты измерений представлены на рис 6б. Максимальное значение пьезомодуля (170 пКл/Н) наблюдается для образца с $x = 0.25$, что объясняется, очевидно, близостью этого состава к найденному нами положе-

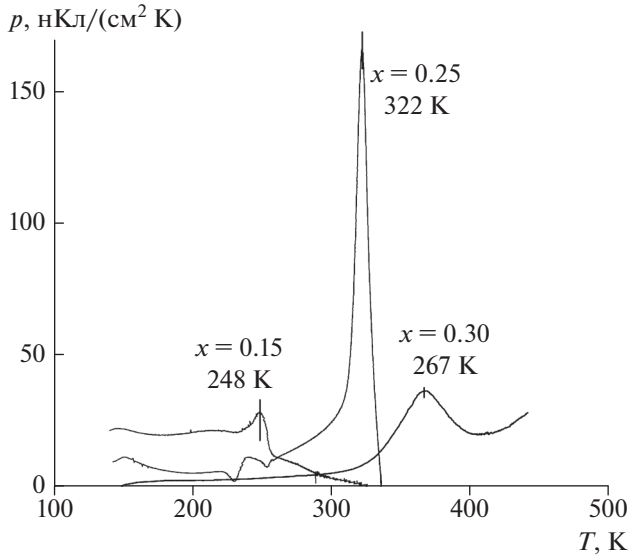

Рис. 7. Температурные зависимости ТТСД для твердых растворов $(1 - x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot xPbTiO_3$, измеренные после охлаждения образцов в поле напряженностью ~1 кВ/см.

нию морфотропной фазовой границы в изучаемой системе твердых растворов.

Температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации (**ТТСД**) были измерены в режиме короткого замыкания электрометром В7-30, к входу которого подсоединяли электроды кристалла. Измерения выполнены в режиме нагрева со скоростью ~0.1 К/с после поляризации кристаллов, которую проводили путем приложения к кристаллам электрического поля напряженностью $E_p \approx 1.0$ кВ/см при их охлаждении от 470 до 90 К. Результаты измерений в виде температурных зависимостей ТТСД, нормированных на площадь электродов S и скорость нагрева $dT/d\tau$, представлены на рис. 7. При условии, что основной вклад в измеряемые токи вносит пироэлектрический эффект, ТТСД после такой нормировки представляют собой пироэлектрический коэффициент кристаллов $p^{\sigma} = (\partial P_s/\partial T)_{\sigma}$, где P_s – спонтанная поляризация кристаллов, σ – механическое напряжение.

ТТСД поляризованных образцов твердых растворов тетрагональной симметрии проявляют выраженные максимумы в области температур высокотемпературных максимумов на зависимости $\varepsilon(T)$. Выше этих температур (T_{mp}) величина ТТСД понижается. Зависимость знака ТТСД от направления изменения температуры при $T < T_{mp}$ указывает на его пироэлектрическую природу. Из этих данных можно заключить, что высокотемпературные максимумы на зависимости $\varepsilon(T)$ для тетрагональных твердых растворов вызваны сегнетоэлектрическим фазовым переходом и, таким образом, положение этих максимумов определяет точку Кюри твердых растворов.

На температурных зависимостях ТТСД образцов проявляются также локальные экстремумы при $T < T_{mp}$ (рис. 7), где заметных особенностей на зависимостях $\varepsilon(T)$, $tg\delta(T)$ не наблюдается. Их происхождение может быть связано с термически стимулированным разрядом электретных зарядов, возникших при поляризации образцов, или проявлением сложной динамики замораживания полярных областей в сегнетоэлектрических-релаксорных твердых растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезированы керамические образцы $(1-x)Ba(Ti_{0.75}Sn_{0.25})O_3 \cdot x PbTiO_3$ на основе тройной системы $BaTiO_3$–$BaSnO_3$–$PbTiO_3$. Результаты выполненного рентгенофазового анализа образцов показывают, что они состоят из твердых растворов со структурой перовскита.

Проведен термогравиметрический анализ, получены данные об изменении состава образцов при высоких температурах из-за летучести оксида свинца.

Определены концентрационные зависимости симметрии и параметров элементарной ячейки твердых растворов. Установлено, что при комнатной температуре в рассматриваемых твердых растворах в области $x \approx 0.18$ происходит морфотропный фазовый переход между кубической и тетрагональной фазами: при $x < 0.20$ твердые растворы имеют кубическую, а при $x \geq 0.20$ – тетрагональную симметрию.

В области температур $T = 100$–800 К и диапазоне частот $f = 25$–10^6 Гц определен характер температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ε и потерь $tg\delta$ твердых растворов, найдены положения точки Кюри T_C и характерных температур релаксационных максимумов T_{max}. Установлено, что рост в образцах содержания PT вызывает изменение их диэлектрических свойств в последовательности: сегнетоэлектрические-релаксорные, возвратные сегнетоэлектрические-релаксорные, сегнетоэлектрические с размытым фазовым переходом, обычные сегнетоэлектрические типа свойств сегнетоэлектрика $PbTiO_3$, при этом рост содержания $PbTiO_3$ в образцах вызывает повышение T_C от 270 К при $x = 0.15$ до 763 К при $x = 1$.

Получены данные о пьезо- и пироэлектрических свойствах твердых растворов. Найдено, что максимальную величину пьезомодуля d_{33} имеют твердые растворы с $x = 0.25$, что связывается с близостью этого состава к положению морфотропной фазовой границы в данной системе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проекты № 3.1099.2017/ПЧ и 3.4627/2017/ВУ.

Измерения выполнены на оборудовании ЦКП РТУ МИРЭА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнетоэлектрики и антисегентоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
2. *Ротенберг Б.А.* Керамические конденсаторные диэлектрики. СПб.: Типография ОАО НИИ “Гириконд”, 2000. 246 с.
3. *Zhang Q., Zhai J., Kong L.B.* Relaxor Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications // J. Adv. Diel. 2012. V. 2. № 1. 1230002 (15 pages).
4. *Lu S.G., Xu Z.K., Chena H.* Tunability and Relaxor Properties of Ferroelectric Barium Stannate Titanate Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 22. P. 2319–2321.

5. *Wei X., Yao X.* Preparation, Structure and Dielectric Property of Barium Stannate Titanate Ceramics // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 137. № 1–3. P. 184–188.

6. *Lei C., Bokov A.A., Ye Z.-G.* Ferroelectric to Relaxor Crossover and Dielectric Phase Diagram in the $BaTiO_3$–$BaSnO_3$ system // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. № 08. 084105 (9 pages).

7. *Shvartsman V.V., Dec J., Xu Z.K., Banys J., Keburis P., Kleemann W.* Crossover from Ferroelectric to Relaxor Behavior in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ Solid Solutions // Phase Trans. 2008. V. 81. № 11–12. P. 1013–1021.

8. *Markovic S., Jovalekic C., Veselinovic L., Mentus S., Uskokovic D.* Electrical Properties of Barium Titanate Stannate Functionally Graded Materials // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 6. P. 1427–1435.

9. *Xie L., Li Y.L., Yu R., Cheng Z.Y., Wei X.Y., Yao X., Jia C.L., Urban K., Bokov A.A., Ye Z.-G., Zhu J.* Static and Dynamic Polar Nanoregions in Relaxor Ferroelectric $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ System at High Temperature // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. 014118 (5 pages).

10. *Deluca M., Stoleriu L., Curecheriu L.P. et al.* High-Field Dielectric Properties and Raman Spectroscopic Investigation of the Ferroelectric- to- Relaxor Crossover in $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ ceramics // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 8. 084102 (13 pages).

11. *Yao Y., Zhou C., Lv D., Wang D., Wu H., Yang Y., Ren X.* Large Piezoelectricity and Dielectric Permittivity in $BaTiO_3 \cdot xBaSnO_3$ System: The Role of Phase Coexisting // EPL (Eur. Lett.). 2012. V. 98. № 2. 27008 (6 pages).

12. *Han X., Li X., Long X., He H., Cao Y.* A Dielectric and Ferroelectric Solid Solution in $(10x)BaSnO_3$–$xPbTiO_3$ with Morphotropic Phase Boundary // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 34. P. 6132–6136.

13. *Wang Z., Li X., Xe C., Long X.* Relaxor Behavior in the $(1-x)BaSnO_3$–$xPbTiO_3$ Solid Solution // Solid State Commun. 2011. V. 151. № 4. P. 329–331.

14. Powder Diffraction files of the International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1999.

15. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.

16. *Bokov A.A., Ye Z.-G.* Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 1. P. 31–52.

17. *Shvartsman V.V., Lupescu D.C.* Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 1. P. 1–26.

18. *Bokov A.A., Ye Z.-G.* Reentrant Phenomena in Relaxors // Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects. First Edition / Ed. Alguerro M., Gregg J.M., Mitoseriu L. John Wiley & Sons, 2016. Chapter 23. P. 729–764.