

Расчет динамики решетки и спонтанной поляризации тонких сегнетоэлектрических пленок неупорядоченных твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$)

© В.С. Жандун^{*,**}, В.И. Зиненко^{*,**}

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: jvc@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2008 г.

В окончательной редакции 11 января 2009 г.)

В рамках обобщенной модели Гордона–Кима рассчитаны динамика решетки и спонтанная поляризация для тонких пленок неупорядоченных твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$). Получено, что во всех соединениях присутствует нестабильная полярная мода, причем частоты этой моды для всех соединений близки по величине и для разных типов поверхности (PbO и $\langle B \rangle O_2$, где $\langle B \rangle$ — средний ион в приближении виртуального кристалла) собственный вектор „мягкой“ полярной моды имеет разный характер. Рассчитаны зависимости от толщины пленки частоты „мягкой“ полярной моды, динамических зарядов Борна, высокочастотной диэлектрической проницаемости. Показано, что все перечисленные величины при увеличении толщины пленки стремятся к соответствующему значению для объемного соединения. В искаженной по собственному вектору „мягкой“ моды моноклинной фазе рассчитаны зависимость спонтанной поляризации от толщины пленки и ее значение в отдельных слоях пленки с разным типом поверхности.

Работа поддержана грантом РФФИ и грантом Президента РФ „Ведущие научные школы“ (НШ-4137.2006.2).

PACS: 63.20.-e, 77.80.-e, 63.22.Dc, 61.43.-j

1. Введение

В последнее время исследования тонких сегнетоэлектрических пленок на основе окислов со структурой перовскита привлекают все больший интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. К настоящему времени существует много работ, как теоретических, так и экспериментальных, посвященных исследованию свойств тонких пленок [1–5]. Непрерывающийся интерес к пленкам связан с их порой необычными и новыми свойствами, отличающимися от свойств объемного материала, а также и с перспективой их использования во всевозможных современных устройствах. В свою очередь сегнетоэлектрические твердые растворы на основе окислов со структурой перовскита в последние десятилетия являются объектом многочисленных исследований [6–9]. Интерес с практической точки зрения вызывают свинецсодержащие твердые растворы, в том числе и $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$). При понижении температуры эти соединения испытывают разнообразные последовательности фазовых переходов, в том числе сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические, и при этом симметрия низкотемпературных фаз, последовательность и характер фазовых переходов зависят от химического состава и степени упорядочения катионов B' и B'' . Динамика решетки и сегнетоэлектрические свойства неупорядоченных твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ис-

следовались в [10]. В настоящей работе приведены результаты расчета динамики решетки и ряда свойств тонких сегнетоэлектрических пленок неупорядоченных твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B' = Sc, Ga, In, Lu; B'' = Nb, Ta$), которые сравниваются с результатами, полученными для объемных соединений.

2. Результаты и обсуждение

Расчет проводился в периодической геометрии „слаба“, в которой пленка толщиной N монослоев для введения периодических граничных условий в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, окружалась с обеих сторон слоем вакуума толщиной в два параметра решетки, и таким образом создавалась трехмерная квазичайка, используемая в расчетах. При этом возможны два типа поверхности пленки в зависимости от того, какие атомы находятся на поверхности: АО- или $\langle B \rangle O_2$ -тип (где $\langle B \rangle$ — средний ион в приближении „виртуального кристалла“). Схематическое изображение используемой в расчетах геометрии приведено на рис. 1.

Расчет был проведен в рамках неэмпирической модели с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Для расчета неупорядоченного твердого раствора использовалось приближение „виртуального кристалла“ [11]. Выбирались те же параметры элементарной ячейки, что и для объемных соединений [10].

Таблица 1. Рассчитанные значения частот колебаний решетки (cm^{-1}) в центре зоны Бриллюэна ($q = 0$) для $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при толщине пленки в 3, 5 и 7 монослоев.

PbO-поверхность			$\langle B \rangle \text{O}_2$ -поверхность		
3 слоя (4.1 Å)	5 слоев (8.2 Å)	7 слоев (12.3 Å)	3 слоя (4.1 Å)	5 слоев (8.2 Å)	7 слоев (12.3 Å)
146.1 <i>i</i> (2)*	135.0 <i>i</i> (2)*	132.8 <i>i</i> (2)*	46.7 <i>i</i> (2)*	61.2 <i>i</i> (2)*	68.2 <i>i</i> (2)*
110.9 <i>i</i> (2)	129.1 <i>i</i> (2)	131.7 <i>i</i> (2)	85.1(2)	36.9 <i>i</i> (2)	45.4 <i>i</i> (2)
73.3	55.4 <i>i</i> (2)	68.8 <i>i</i> (2)	92.9	57.8(2)	39.6 <i>i</i> (2)
106.5	51.5(2)	46.4 <i>i</i> (2)	123.8	68.5	39.5(2)
115.0 (2)	58.12	35.8(2)	189.9	89.7	51.5
158.6(2)	81.9	46.5	203.2(2)	93.4(2)	76.6(2)
216.7	96.8	72.3	206.8	107.6	80.2
249.8(2)	134.9	76.5(2)	242.9(2)	142.8	89.0
337.9	137.2(2)	85.3	243.0(2)	194.2	96.9(2)
415.7	147.7(2)	91.5	356.1(2)	198.6	101.5
422.9(2)	211.8	119.5	360.4(2)	207.3(2)	125.8
423.5	212.3(2)	141.8(2)	376.1	207.8(2)	149.2
	222.6	144.4(2)	424.5	221.4	196.7
	247.5(2)	145.2	513.8	239.7(2)	206.6(2)
	249.5(2)	209.7		243.7(2)	208.5(2)
	343.2	210.1(2)		248.9(2)	211.2(2)
	363.8	213.6(2)		354.2	215.1
	405.8	217.3		358.5(2)	224.5
	419.8(2)	224.9		358.6(2)	241.5(2)
	422.8(2)	246.5(2)		409.8	241.6(2)
	438.8	248.0(2)		410.3	247.8(2)
	507.2	249.5(2)		419.3(2)	248.9(2)
		343.5		500.3	344.9
		354.3		522.9	358.6(2)
		376.8			358.7(2)
		415.3			383.5
		418.1(2)			403.5
		421.2(2)			416.4
		422.7(2)			417.8(2)
		434.9			420.9(2)
		501.4			491.7
		516.0			518.4
					522.9

Примечание. „Мягкие“ моды показаны мнимыми значениями. В скобках приводится вырождение мод. Звездочкой отмечены нестабильные полярные моды.

Значения частот, полученных в результате расчета пленок твердых растворов, приведены в табл. 1. Для экономии места в таблице приведены значения частот в 3-, 5- и 7-слойных пленках $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ для двух типов поверхности, в остальных соединениях наблюдается достаточно схожая картина, и частоты, в том числе и нестабильных полярных мод, довольно близки между собой. Например, на рис. 2 приведены значения частоты „мягкой“ полярной моды в зависимости от соединения для двух типов поверхности при толщине пленки 5 монослоев ($\approx 8 \text{ \AA}$). Видно, что для всех соединений с одним типом поверхности частоты „мягких“ полярных мод мало отличаются друг от друга. В качестве примера в табл. 1 для всех толщин рассматриваемых соединений показано, что в центре зоны Бриллюэна имеется нестабильная полярная мода (помеченная в таблице звездоч-

кой). Причем расчет показал, что во всех соединениях нестабильность связана только со смещениями атомов в плоскости пленки, а полярная мода со смещениями атомов в направлении, перпендикулярном поверхности, стабильна для всех соединений и для всех рассматриваемых толщин. Нестабильность полярной моды не исчезает и при минимальной толщине пленки в 3 монослоя, за исключением скандиевых соединений, для которых эта мода стабильна для пленки в 3 монослоя и нестабильность появляется в пленке толщиной в 5 слоев. Смещения атомов по собственному вектору нестабильной полярной моды для двух типов поверхности показаны на рис. 3, *a* и *b*. Собственный вектор этой моды для пленки отличается от собственного вектора сегнетоэлектрической моды для объемного твердого раствора. В том и в другом случае, как и для объемных соединений [10], наи-

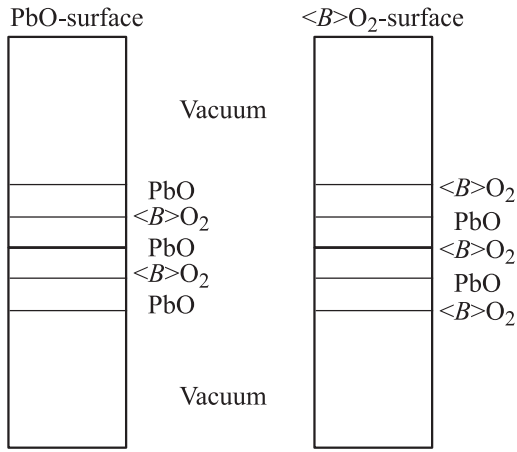


Рис. 1. Схематическое изображение периодической геометрии „слаба“ с использованием вакуумного слоя.

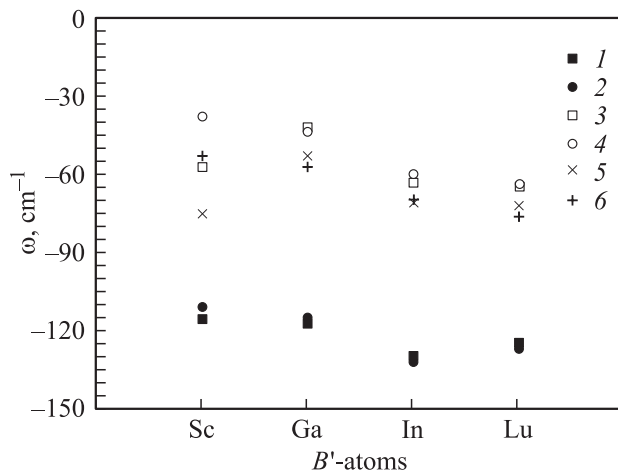


Рис. 2. Значение частоты „мягкой“ полярной моды для пленок с PbO- (1, 2) и O₂-поверхностью (3, 4). 1, 3 — соединения с B'' = Nb, 2, 4 — с B'' = Ta, 5, 6 — частоты „мягкой“ полярной моды для объемных ниобиевых и танталовых соединений соответственно. Мнимые моды представлены отрицательными значениями. На горизонтальной оси указаны различные атомы B', входящие в общую формулу твердых растворов PbB'_{1/2}B''_{1/2}O₃, представленных на рисунке.

большее смещение испытывают атомы Pb и O_⊥, но для разных типов поверхности собственные векторы полярных „мягких“ мод различаются. Для PbO-поверхности амплитуда смещений атомов в этой моде максимальна на поверхности пленки и уменьшается к центру пленки, где смещения очень малы (рис. 3, a). В то же время для O₂-поверхности имеет место обратная ситуация: амплитуда смещений атомов увеличивается от поверхности к центру пленки. Смещения атомов по собственному вектору этой моды показаны на рис. 3, b. Для пленок с PbO-поверхностью частота нестабильной полярной моды практически не изменяется с толщиной, тогда как для поверхности типа O₂ имеет место явная зависимость частоты „мягкой“ моды от толщины пленки.

На рис. 4 приведена рассчитанная зависимость квадратного корня из разности квадратов частот нестабильной полярной моды в пленке и в объемном кристалле ($\omega = \sqrt{|\omega_{\text{vol}}^2 - \omega_{\text{film}}^2|}$) от обратной толщины пленки для соединений с O₂-поверхностью. Из рис. 4 видно, что полученная зависимость является практически линейной и при увеличении толщины пленки частота „мягкой“ полярной моды стремится к значению частоты сегнетоэлектрической моды в объемном кристалле (которое показано на рис. 2). Полученную зависимость можно с некоторым приближением описать формулой $\omega = k/l$, где k — некий коэффициент пропорциональности, l — толщина пленки. Также следует отметить, что кроме „мягкой“ полярной моды в спектре частот для обоих типов поверхности присутствуют нестабильные моды, для которых амплитуды смещений атомов максимальны

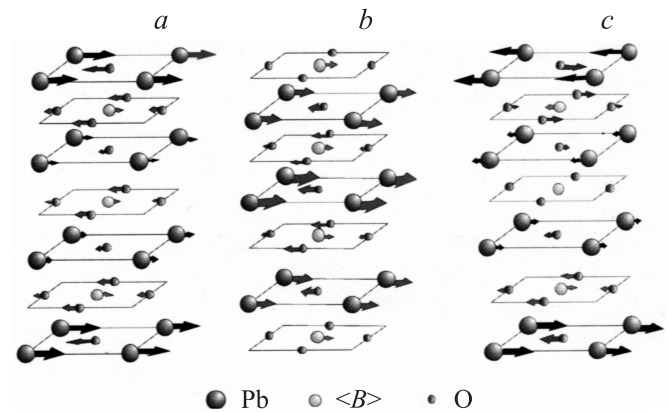


Рис. 3. Смещения атомов по собственному вектору. a — „мягкой“ полярной моды в случае PbO-поверхности, b — „мягкой“ полярной моды в случае O₂-поверхности, c — моды с антипараллельными смещениями атомов на противоположных поверхностях.

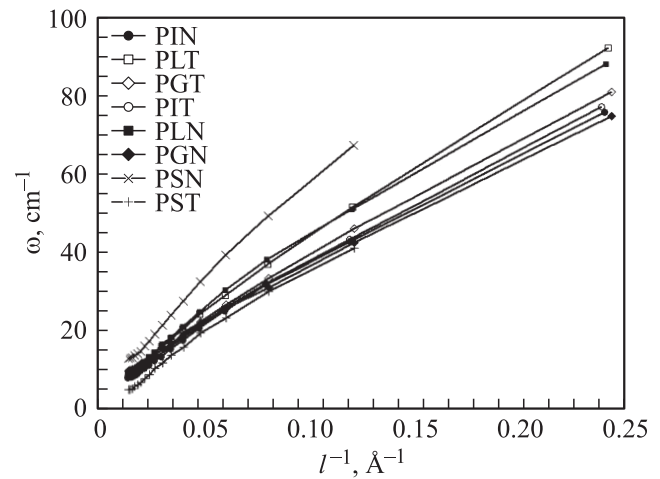


Рис. 4. Зависимость корня из разности квадратов частот нестабильной полярной моды в пленке и в объемном соединении и в пленке ($\omega = \sqrt{|\omega_{\text{vol}}^2 - \omega_{\text{film}}^2|}$) от обратной толщины пленки l^{-1} для O₂-типа поверхности.

Таблица 2. Динамические заряды Борна Z_{\parallel}^* для пленок неупорядоченных твердых растворов толщиной в 15 монослоев

Атом	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
Pb	2.7	2.7	2.8	2.8	2.7	2.7	2.8	2.7
$\langle B \rangle$	5.1	4.5	4.6	4.2	4.3	4.0	4.1	3.6
O(Pb)	-1.8	-2.0	-2.5	-2.5	-2.0	-2.1	-2.6	-2.5
$O_1(\langle B \rangle)$	-4.1	-3.2	-3.0	-2.3	-2.8	-2.3	-2.2	-1.6
$O_2(\langle B \rangle)$	-1.8	-2.0	-2.2	-2.2	-2.0	-2.1	-2.3	-2.3

Примечание. PSN—PbScNbO₃, PGN—PbGaNbO₃, PIN—PbInNbO₃, PLN—PbLuNbO₃, PST—PbScTaO₃, PGT—PbGaTaO₃, PIT—PbInTaO₃, PLT—PbLuTaO₃. O(Pb) — ион кислорода в плоскости PbO, O₁($\langle B \rangle$), O₂($\langle B \rangle$) — ионы кислорода в плоскости $\langle B \rangle$ O₂.

Таблица 3. Динамические заряды Борна Z_{\perp}^* для пленок твердых растворов в зависимости от толщины

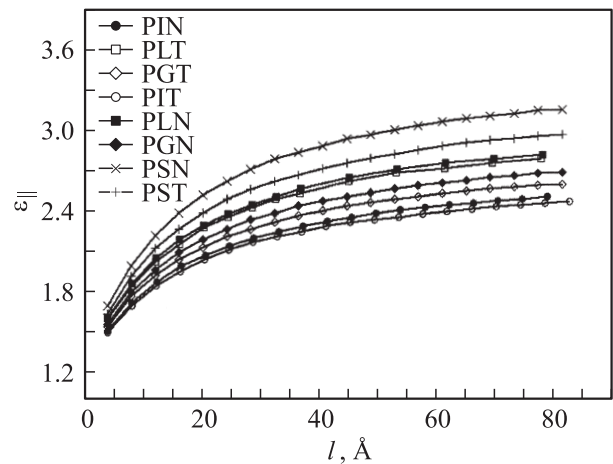
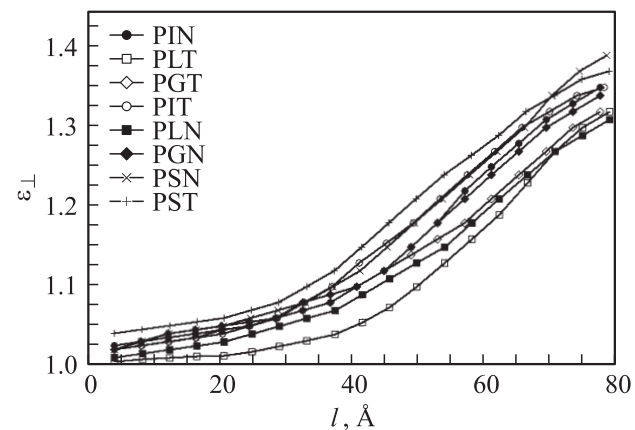
Число слоев	Атом	PSN	PGN	PIN	PLN	PST	PGT	PIT	PLT
5	Pb	0.8	1.1	1.4	1.4	1.1	1.2	1.4	1.4
	$\langle B \rangle$	2.0	2.1	2.1	2.0	1.8	1.9	1.9	1.8
	O(Pb)	-1.6	-1.5	-1.4	-1.4	-1.4	-1.3	-1.2	-1.2
	O($\langle B \rangle$)	-0.7	-0.9	-1.0	-1.1	-0.9	-1.0	-1.0	-1.1
15	Pb	1.6	1.6	1.9	1.9	1.5	1.6	1.9	1.9
	$\langle B \rangle$	2.8	2.8	2.7	2.6	2.5	2.5	2.5	2.4
	O(Pb)	-2.3	-2.0	-1.9	-1.8	-1.9	-1.7	-1.6	-1.5
	O($\langle B \rangle$)	-1.0	-1.2	-1.3	-1.4	-1.1	-1.3	-1.4	-1.5
25	Pb	1.1	2.1	2.2	2.1	1.7	1.9	2.1	2.1
	$\langle B \rangle$	3.3	3.2	3.2	3.0	2.9	2.8	2.8	2.6
	O(Pb)	-2.7	-2.3	-2.2	-2.0	-2.1	-2.0	-1.9	-1.7
	O($\langle B \rangle$)	-1.2	-1.4	-1.6	-1.6	-1.4	-1.5	-1.6	-1.7
35	Pb	1.9	2.0	2.3	2.3	1.9	2.0	2.3	2.3
	$\langle B \rangle$	3.7	3.5	3.4	3.2	3.1	3.0	3.1	2.8
	O(Pb)	-2.9	-2.5	-2.4	-2.2	-2.4	-2.1	-2.0	-1.9
	O($\langle B \rangle$)	-1.3	-1.5	-1.6	-1.7	-1.4	-1.6	-1.7	-1.9

на поверхностях, уменьшаются к центру „слаба“ и равны нулю для центрального слоя. При этом смещения атомов на противоположных поверхностях происходят в разные стороны. Смещения атомов по собственному вектору одной из таких мод показаны на рис. 3, с.

Кроме зависимости нестабильных частот колебаний решетки от толщины пленки были вычислены подобные зависимости для динамических зарядов, высокочастотной диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации. Как известно, большие значения динамических зарядов в оксидах со структурой перовскита являются источником больших диполь-дипольных взаимодействий, которые в свою очередь ответственны за сегнетоэлектрическое состояние в перовскитах. В работе [12] было показано, что динамические заряды на поверхности и вблизи нее должны отличаться от значений для объемных соединений, и это может влиять на сегнетоэлектрическую нестабильность в пленке. Рассчитанные значения динамических зарядов для рассматриваемых в этой работе пленок твердых растворов приведены в

табл. 2 и 3. Полученные значения компонент тензора динамических зарядов Борна в плоскости пленки (Z_{\parallel}^*) при всех толщинах мало отличаются от полученных значений для объемного кристалла (табл. 2). Компоненты тензора динамических зарядов, перпендикулярные поверхности пленки (Z_{\perp}^*), увеличиваются с толщиной, как это видно из табл. 3, приближаясь к значениям для объемного кристалла [10]. Причем, как и было получено в работе [10], происходит уменьшение динамических зарядов ионов $\langle B \rangle$ и O_⊥ с увеличением атомного номера иона B'. Нужно отметить, что для поверхностных атомов наблюдается отличие в значениях динамических зарядов, которые на 15–20% больше соответствующих значений для атомов, находящихся в объеме пленки.

На рис. 5 и 6 приведена рассчитанная зависимость параллельной и перпендикулярной компонент тензора диэлектрической проницаемости от толщины пленки. Видно, что обе компоненты высокочастотной диэлектрической проницаемости с увеличением толщины пленки возрастают. Но если значение параллельной компоненты

**Рис. 5.** Зависимость параллельной компоненты тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости от толщины пленки.**Рис. 6.** Зависимость перпендикулярной компоненты тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости от толщины пленки.

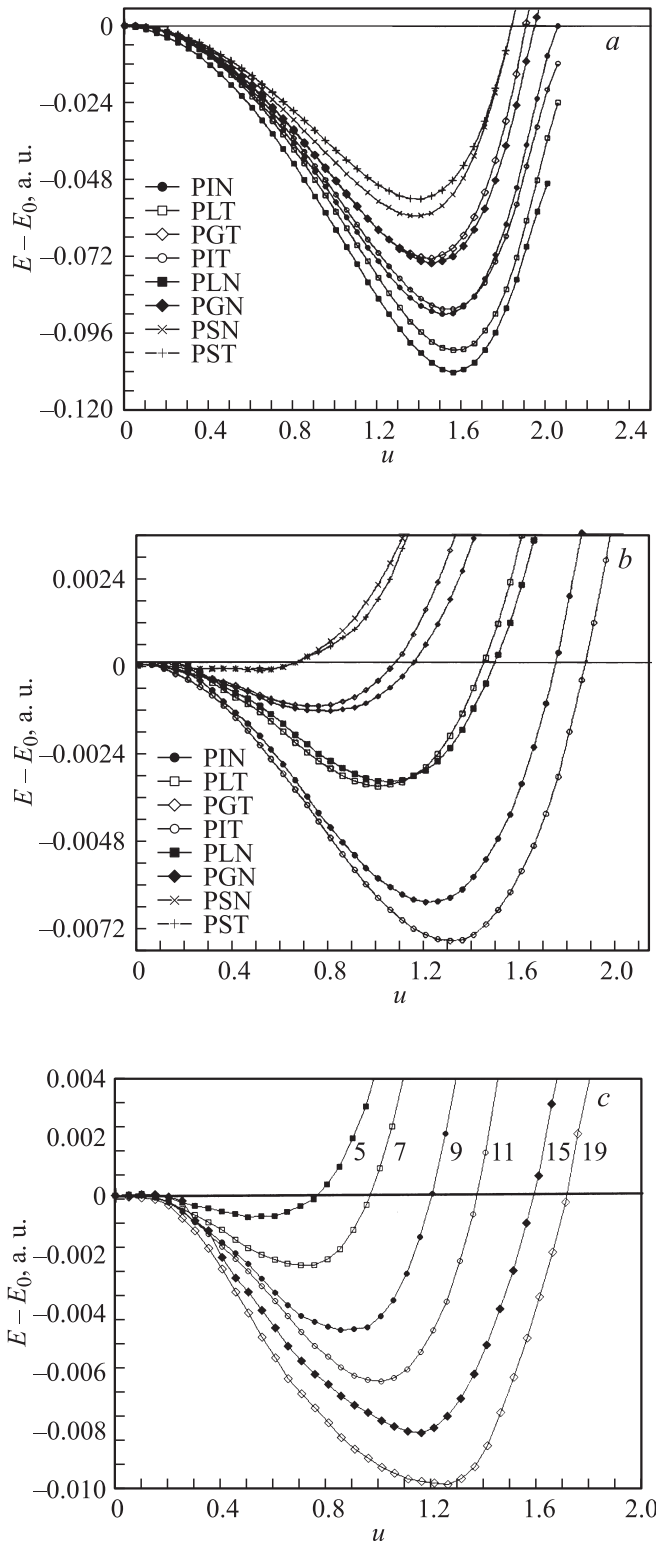


Рис. 7. Зависимость полной энергии 11-слойных тонких пленок твердых растворов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ от амплитуды смещений ионов по собственному вектору „мягкой“ полярной моды в направлении $[110]$ для PbO- (a) и $\langle B \rangle O_2$ -поверхности (b). c — зависимость полной энергии тонких пленок твердого раствора $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ для $\langle B \rangle O_2$ -поверхности от амплитуды смещений ионов по собственному вектору „мягкой“ полярной моды в направлении $[110]$ и от толщины. Число слоев указано около кривых.

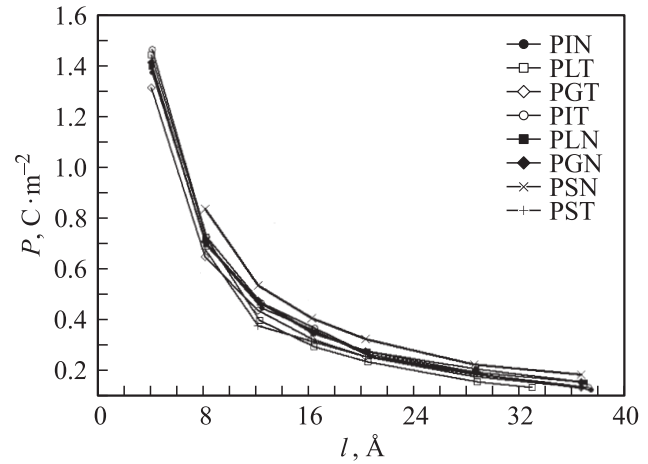


Рис. 8. Зависимость величины поляризации в плоскости „слаба“ от толщины пленки для PbO-поверхности.

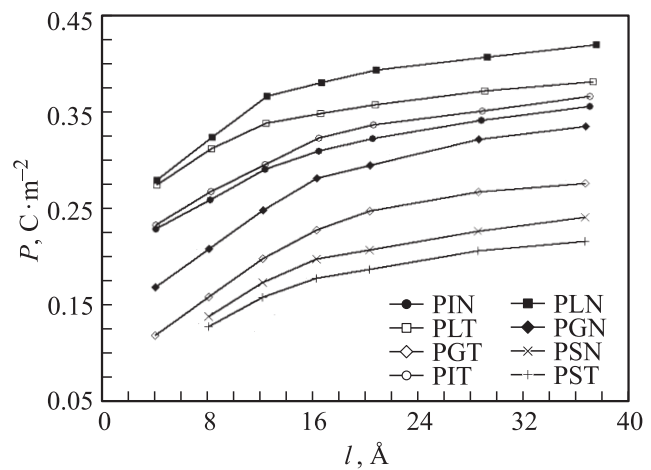


Рис. 9. То же, что на рис. 8, для $\langle B \rangle O_2$ -поверхности.

при большой толщине пленки практически приближается к значению диэлектрической проницаемости в объемном кристалле для всех соединений, то значение перпендикулярной компоненты значительно отличается от соответствующей величины для объемного соединения [10].

С помощью полученного собственного вектора неустойчивой полярной моды и величин динамических зарядов была рассчитана величина спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе пленки для двух типов поверхности по следующей формуле:

$$P = \frac{1}{\Omega} \sum_{i,\alpha} u_\alpha Z_i^* \xi_{i\alpha},$$

где i — номер атома, $\xi_{i\alpha}$ — собственный вектор моды, u_α ($\alpha = x, y$) — компоненты амплитуды смещений ионов, Ω — объем элементарной ячейки. Максимальная величина амплитуды определялась из зависимости полной энергии пленки E от величины смещения ионов по собственному вектору полярной моды. Расчет показал,

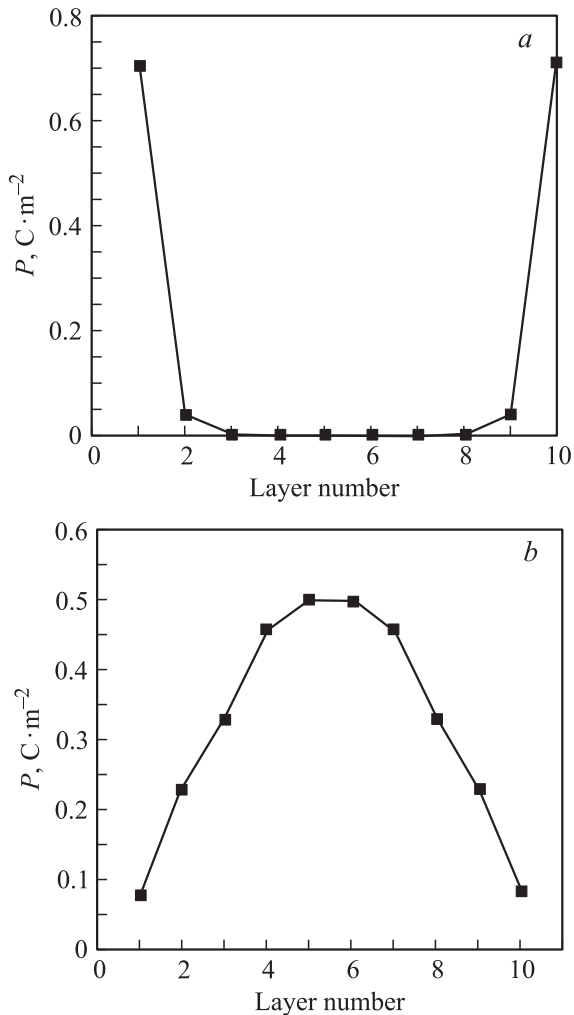


Рис. 10. Изменение величины поляризации P в зависимости от номера слоя в пленке $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ для двух типов поверхности. a — PbO , b — $\langle B \rangle \text{O}_2$. Изменение P отсчитывалось от поверхности пленки.

что наибольший энергетический минимум соответствует смещению ионов в направлении $[110]$. Рассчитанные зависимости энергии $E - E_0$ (где E_0 — полная энергия неискаженной фазы) от амплитуды в этом направлении для всех соединений для обоих типов поверхности при толщине пленки в 11 слоев приведены на рис. 7, a и b . Было получено, что для PbO - и $\langle B \rangle \text{O}_2$ -типов поверхности глубина энергетического минимума увеличивается с ростом атомного номера иона B' , но при этом для PbO -поверхности амплитуда смещений ионов от положения равновесия в параэлектрической фазе, соответствующая энергетическому минимуму, одинакова для всех толщин у каждого соединения, для $\langle B \rangle \text{O}_2$ -поверхности она увеличивается при увеличении толщины пленки (это показано на рис. 7, c на примере раствора $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$).

На рис. 8 и 9 приведены рассчитанные зависимости поляризации тонких пленок твердых растворов ($P = \sqrt{P_x^2 + P_y^2}$) от толщины „слаба“ для PbO - и

$\langle B \rangle \text{O}_2$ -типов поверхности. Как можно увидеть из приведенных графиков, для PbO -поверхности величина спонтанной поляризации имеет максимальное значение (превышающее рассчитанное в работе [10] значение поляризации для объемных соединений) при толщине пленки в 3 монослоя ($\sim 4 \text{ \AA}$). Эта величина убывает с увеличением толщины пленки, при этом значение поляризации достаточно толстых пленок ($\sim 50 \text{ \AA}$) существенно меньше соответствующего значения для объемных соединений. Следует отметить, что подобная зависимость величины спонтанной поляризации от толщины была получена в работе [13] для тонкой пленки PbTiO_3 . Для $\langle B \rangle \text{O}_2$ -поверхности поведение поляризации от толщины имеет другой характер, как это видно из рис. 9, а именно значение поляризации остается примерно равным соответствующему значению для объемного кристалла во всем рассматриваемом диапазоне толщин пленок. На рис. 10 приведено изменение величины спонтанной поляризации с номером слоя, начиная от поверхности в пленке $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ для двух рассматриваемых здесь типов поверхности. Из рисунков видно, что в первом случае в основном поляризуются поверхностные слои пленки, тогда как „объем“ пленки остается малополяризованным, а во втором случае, наоборот, наиболее поляризованными оказываются внутренние слои.

3. Заключение

Перечислим основные результаты.

1) Найдено, что в фоновом спектре исследованных пленок всех толщин присутствует нестабильная полярная мода со смещениями атомов в плоскости пленки, но при этом собственный вектор этой моды для пленок с разным типом поверхности различен. В случае PbO -поверхности наибольшее смещение испытывают атомы, лежащие на поверхности, и с удалением от поверхности амплитуда смещения уменьшается. Для $\langle B \rangle \text{O}_2$ -поверхности, наоборот, атомы, лежащие в центре „слаба“ испытывают максимальное смещение, а поверхностные атомы — минимальное.

2) В результате расчета зависимости корня из квадратов разности частоты „мягкой“ полярной моды в объемном кристалле и в пленке от обратной толщины пленки было получено, что данная зависимость описывается с некоторой погрешностью прямой линией. При увеличении толщины пленки частота „мягкой“ полярной моды в пленке стремится к значению для объемного кристалла.

3) Для двух типов поверхности была получена зависимость спонтанной поляризации в плоскости пленки в направлении $[110]$ от ее толщины. Для PbO -поверхности величина спонтанной поляризации тонких пленок оказывается значительно выше, чем для объемных соединений, и эта величина уменьшается с увеличением толщины пленки в отличие от $\langle B \rangle \text{O}_2$ -поверхности, где величина поляризации почти не меняется с изменением толщины пленки и приблизительно равна величине для

объемных соединений. Также были рассчитаны значения поляризации в отдельных слоях пленки $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Получено, что для PbO-поверхности в основном поляризуются поверхностные слои, а для $\langle B \rangle \text{O}_2$ -поверхности, наоборот, „объем“ пленки поляризован сильнее, чем поверхность, как это показано на примере пленки, содержащей 11 слоев.

Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] L. Palova, P. Chandra, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **76**, 011412 (2007).
- [3] P. Ghoses, K.M. Rabe. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2767 (2000).
- [4] D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, C. Thomson. *Science* **304**, 1650 (2004).
- [5] S. Tinte, M.G. Stachiotti. *Phys. Rev. B* **64**, 235404 (2001).
- [6] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **289**, 131 (2003).
- [7] K. Nomura, T. Shingai, N. Yasuda, H. Ohwa, H. Tezuchi. *Ferroelectrics* **218**, 69 (1998).
- [8] V.A. Shuvaeva, Y. Azuma, I.P. Raevski, K. Yagi, S. Sakaue, H. Tezuchi. *Ferroelectrics* **299**, 103 (2004).
- [9] P. Groves. *Phase Trans.* **6**, 115 (1986).
- [10] В.С. Жандун, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко. *ЖЭТФ* **133**, 1266 (2008).
- [11] В.И. Зиненко, С.Н. Софронова. *ФТТ* **46**, 7, 1252 (2004).
- [12] A. Ruini, R. Resta, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **57**, 5742 (1998).
- [13] M. Semplarsky, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni. *Phys. Rev. B* **72**, 014110 (2005).