

06,12

Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $SC(NH_2)_2$ в нанопористых матрицах на основе Al_2O_3

© А.Ю. Милинский¹, С.В. Барышников^{1,2}, А.А. Антонов¹

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

² Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: a.milinskiy@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2017 г.)

Исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ' и амплитуды третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ композиционных материалов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика $SC(NH_2)_2$ в матрицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 60 и 100 нм. Обнаружено значительное повышение температуры T_c сегнетоэлектрического фазового перехода и температуры T_i фазового перехода из несоответствующей фазы в парафазу. Сдвиги переходов возрастают с уменьшением диаметра пор.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44847.086

1. Введение

Исследования малых сегнетоэлектрических частиц выявили значительные изменения их свойств по сравнению с объемными кристаллами. Было обнаружено, что температуры фазовых переходов сдвигаются по сравнению с температурой объемных образцов, фазовые переходы размываются, и при некоторых размерах частиц сегнетоэлектрические свойства исчезают (см. [1–4] и ссылки в этих работах). Отмечалось также влияние размеров частиц на спонтанную поляризацию и диэлектрическую проницаемость. Многие из этих размерных эффектов можно объяснить в рамках теоретических моделей, развитых для полярных диэлектриков на основе теории Ландау–Гинзбурга и Гинзбурга–Андерсона–Кохрена (см., например, [5–8]). Одним из способов получения малых сегнетоэлектрических частиц является внедрение сегнетоактивных материалов в нанопористые матрицы [9]. В таком случае размеры частиц контролируются размерами пор, и сегнетоэлектрические частицы образуют сеть, геометрия которой повторяет геометрию структуры пор матрицы. В качестве одной из таких матриц, используемых для получения наноструктур, является пористый оксид алюминия (Al_2O_3), представляющий собой пленку субмиллиметровой толщины с регулярно расположенными порами-каналами, ориентированными перпендикулярно поверхности [10,11]. Диаметр пор в пленках оксида алюминия колеблется в зависимости от технологии получения и составляет от 20 до 400 нм с плотностью от 10^8 до 10^{12} пор на cm^2 . Благодаря узкому распределению размеров пор и расстояний между ними пористый оксид алюминия используется для формирования магнитных, полупроводниковых и металлических наноструктур (см. [10–12] и ссылки в этих работах). В частности, было показано, что металлические наночастицы в порах оксида алю-

миния, полученные при определенных условиях, имеют преимущественную ориентацию кристаллографических осей. Исследования сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористого оксида алюминия были проведены в [12–15]. В работе [12] сообщалось о стабилизации сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия вплоть до температуры разложения (328 К), которая примерно на 30 К выше температуры верхнего фазового перехода объемных образцов. В [13] было показано, что для сегнетовой соли в порах Al_2O_3 происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы за счет повышения верхнего и понижения нижнего фазового переходов. Повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдалось также для нитрита натрия и триглицидсульфата, внедренных в пористый оксид алюминия [14,15].

В настоящей работе представлены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств тиомочевин, внедренной в нанопористые пленки оксида алюминия.

2. Образцы и методика эксперимента

В эксперименте использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой „TopMembranes Technology“, с одинаковыми размерами ячеек (125 нм), но разными размерами пор (100 и 60 нм). Глубина пор составляла $50 \mu m$ так, что заполненные тиомочевинной пленки можно рассматривать как ансамбль длинных сегнетоэлектрических наностержней ($l \gg R$). Морфология поверхности пленок Al_2O_3 показана на рис. 1.

Кристаллы тиомочевин $SC(NH_2)_2$ обнаруживают сложную последовательность структурных фазовых переходов [16]. При комнатной температуре кристалл принадлежит к центросимметричной группе $Pnma$

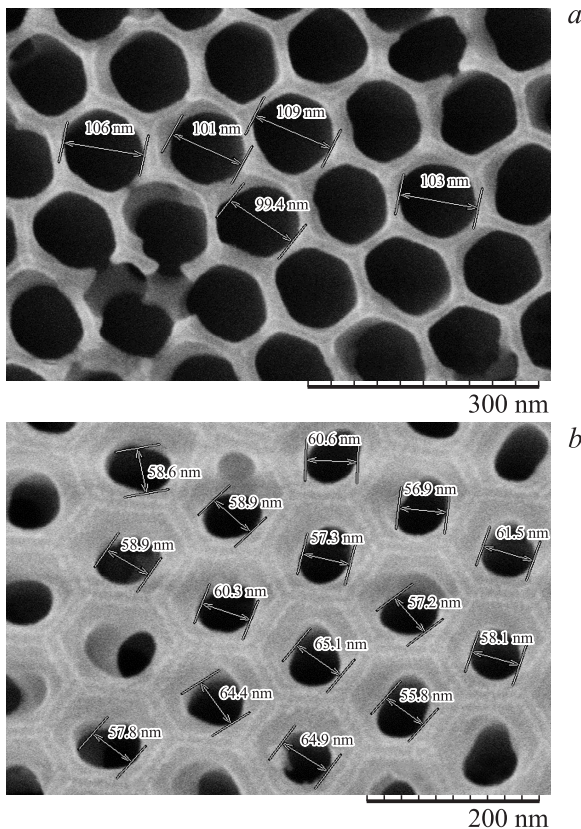


Рис. 1. Морфология поверхности пленки Al_2O_3 , а) с размерами пор 100 нм и б) с размерами пор 60 нм, полученная при помощи электронного микроскопа.

(D_{2h}^{16}) с параметрами ячейки $a = 7.65 \text{ \AA}$, $b = 8.53 \text{ \AA}$, $c = 5.52 \text{ \AA}$ (фаза V). При понижении температуры между 202 и 180 К появляется неполярная несоразмерная фаза (фаза IV). Между 180 и 176 К формируется полярная фаза (фаза III) со значением спонтанной поляризации $P_s \approx 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$. Между 176 и 169 К находится неполярная несоразмерная фаза (фаза II) и ниже 169 К — полярная фаза (фаза I) со спонтанной поляризацией вдоль оси a , равной $P_s \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ [16].

Внедрение тиомочевины в поры проводилось из насыщенного водного раствора. Образцы пленок Al_2O_3 , имевшие форму квадрата с размерами $10 \times 10 \text{ mm}$, помещались в насыщенный раствор $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, который в течение трех суток испарялся. Как было показано ранее для сегнетовой соли и ТГС [12,14], при таком методе внедрения в порах Al_2O_3 образуются нанокристаллы. Монокристаллы тиомочевины, образованные на поверхности образцов вне пор, удалялись влажной тканью. Для исключения влияния адсорбированной воды образцы перед нанесением электродов прогревались до 400 К в течение 4 h, и измерения проводились в вакууме. Образовавшиеся из этого же раствора кристаллы тиомочевины использовались в качестве эталонных. Электроды на поверхности образцов наносились путем вакуумного напыления серебра.

Для измерения линейных диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 100 до 300 К со скоростью 1 K/min. Амплитуда измерительного напряжения составляла 0.7 V. Для измерения температуры использовался медный термометр сопротивления ($R = 200 \text{ Ohm}$), при этом точность определения температуры составляла около 0.1 К.

Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств образцов включала в себя генератор гармонических колебаний с рабочей частотой 2 kHz. Напряженность электрического поля для нанокомпозитных и поликристаллических образцов тиомочевины в процессе измерения составляла около 300 V/cm. Для монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ напряженность поля была равна 50 V/cm. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналогоцифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. В процессе эксперимента записывались амплитуды третьей гармоники и основного сигнала. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [17].

Анализ нелинейных диэлектрических свойств в сегнетоэлектриках был сделан в работе [18] с помощью теории Ландау–Гинзбурга для фазовых переходов первого и второго рода. Сегнетоэлектрический переход при температуре T_c в тиомочевине является переходом первого рода. В этом случае диэлектрическая проницаемость третьего порядка ϵ_3 определяется следующим соотношением [18]:

$$\epsilon_3 = -[\beta + P_s^2(10\delta - 18\chi\beta^2 - 120\chi\beta\delta P_s^2 - 200\chi\delta^2 P_s^4)]\chi^4, \quad (1)$$

где P_s — спонтанная поляризация, χ — линейная восприимчивость, $\beta < 0$ и $\delta > 0$ — феноменологические коэффициенты в разложении свободной энергии. В соответствии с (1) повышение нелинейности в сегнетоэлектрическом состоянии происходит за счет возникновения спонтанной поляризации. Для описания нелинейности исследуемых образцов мы использовали коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ — отношение амплитуды сигнала на тройной частоте к амплитуде основного сигнала.

3. Результаты

Температурный ход $\epsilon'(T)$ монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ показан на рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости в диапазоне $10^3 - 10^6 \text{ Hz}$ практически отсутствует. Температурная зависимость ϵ' , полученная для монокристалла, хорошо согласуется с результатами многочисленных диэлектрических исследований тиомочевины, опубликованными ранее [16,19]. Самая сильная аномалия $\epsilon'(T)$, соответствующая фазовому переходу из сегнетоэлектрической фазы I в фазу II,

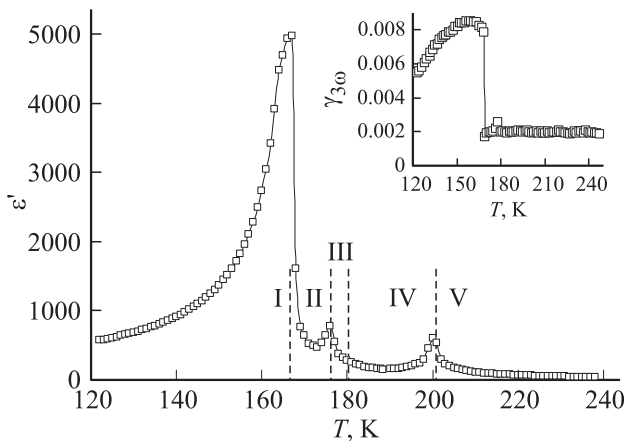


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для монокристалла $SC(NH_2)_2$, полученная при измерении вдоль сегнетоэлектрической оси a на частоте 10 kHz. Пунктиром указаны температурные границы фаз в тиомочевине. На вставке показана зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для монокристалла $SC(NH_2)_2$.

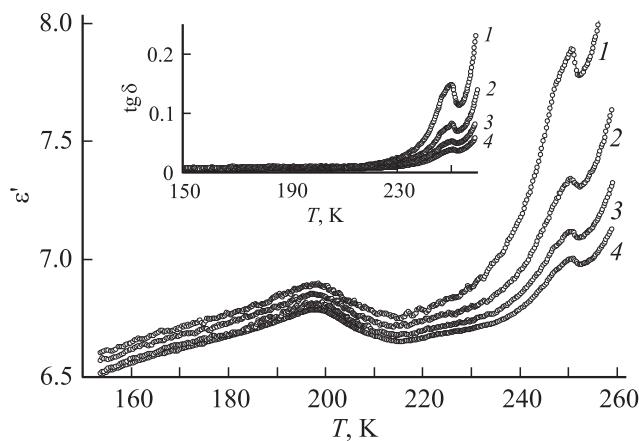


Рис. 3. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ для пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 60 nm с сегнетоэлектрическими включениями тиомочевины. На вставке показаны зависимости $tg \delta(T)$ (1 — 0.5 kHz, 2 — 2 kHz, 3 — 5 kHz, 4 — 10 kHz).

наблюдается при температуре $T_c \approx 169$ K. Более слабый рост диэлектрической проницаемости виден вблизи температуры T_i фазового перехода между несоразмерной структурой IV и парафазой V. Пик диэлектрической проницаемости в интервале промежуточных температур соответствует появлению сегнетоэлектрической фазы III.

В отличие от объемного $SC(NH_2)_2$ для нанокомпозитов наблюдается значительная частотная зависимость диэлектрических свойств и сдвиг температур фазовых переходов относительно объемного $SC(NH_2)_2$. В качестве примера, иллюстрирующего частотную зависимость, на рис. 3 приведены зависимости $\epsilon'(T)$ и $tg \delta(T)$ для нанокомпозитного образца с размерами пор 60 nm.

На рис. 4 показаны температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ образцов поликристаллического $SC(NH_2)_2$ и эффективные диэлектрические проницаемости нанокомпозитных образцов с диаметрами пор 100 и 60 nm, измеренные на частоте 10 kHz. Сравнение рис. 2 и 4 показывает, что для поликристаллического образца $SC(NH_2)_2$ наиболее заметны две аномалии диэлектрической проницаемости при температурах T_c и T_i . Оба фазовых перехода размыты, что связано с тем, что в $SC(NH_2)_2$ значительные аномалии наблюдаются только для зависимости $\epsilon'_a(T)$, а по осям b и c диэлектрическая проницаемость меняется незначительно. Тем не менее, температуры фазовых переходов T_c и T_i , определенные по максимумам диэлектрической проницаемости, соответствуют монокристаллическому образцу тиомочевины. Аномалия диэлектрической проницаемости в фазе III слабо различима.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для нанокомпозитных образцов сильно размыты и имеют активационный характер (рис. 4). Максимумы $\epsilon'(T)$ для тиомочевины, внедренной в нанопористые пленки, сдвинуты в область более высоких температур. Сдвиг температур T_c и T_i увеличивается при уменьшении размера пор матриц Al_2O_3 . Диэлектрическая аномалия, которая соответствует промежуточной сегнетоэлектрической структуре III, на зависимости $\epsilon'(T)$ не наблюдается. Однако на температурной зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ эта аномалия просматривается (рис. 5).

На вставке рис. 2 показана зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для монокристалла $SC(NH_2)_2$. Коэффициент $\gamma_{3\omega}$ резко уменьшается при температуре T_c за счет исчезновения спонтанной поляризации, как следует из соотношения (1). Выше T_c нелинейность очень слабо меняется вплоть до комнатной температуры за исключением незначительного увеличения в диапазоне появления модулирован-

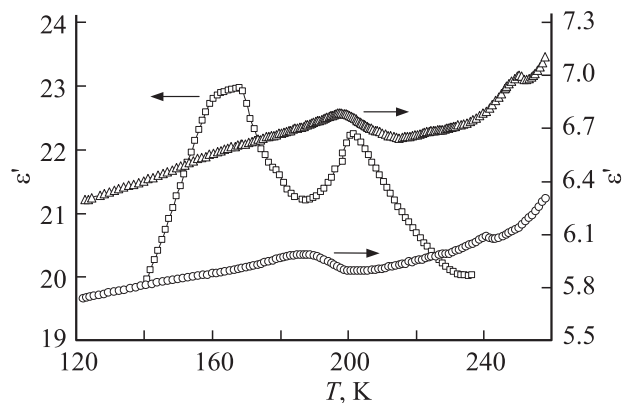


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 10 kHz для поликристалла тиомочевины (квадраты) и пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 100 nm (круги) и 60 nm (треугольники) с включениями тиомочевины.

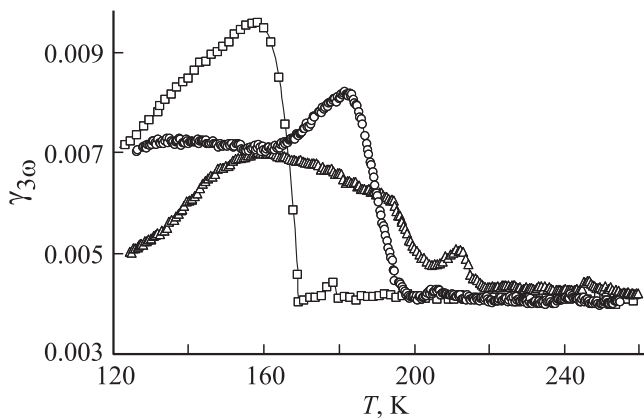


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для поликристалла тиомочевины (квадраты) и пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 100 нм (круги) и 60 нм (треугольники) с включениями тиомочевины.

ной сегнетофазы III. Ранее нелинейные диэлектрические свойства были изучены для монокристаллов тиомочевины только в пределах промежуточной сегнетоэлектрической фазы III [20].

Для композитных образцов минимум на температурных зависимостях коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ наблюдается при более высоких температурах по сравнению с поликристаллическим образцом, что свидетельствует о повышении температуры T_c . Увеличение температуры фазового перехода из фазы I в фазу II тем больше, чем меньше размер кристаллов тиомочевины (рис. 5). Существенно, что для композитных образцов минимум коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ наблюдается на 5–7 К выше температуры T_c , при которой диэлектрическая проницаемость ϵ' имеет максимум. Последнее свидетельствует о том, что полярные области существуют выше максимумов диэлектрической проницаемости, связанных с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Этот результат согласуется с сильным уширением пиков диэлектрической проницаемости в нанокompозитах. При дальнейшем нагревании наблюдается небольшой максимум коэффициента $\gamma_{3\omega}$, соответствующий появлению промежуточной сегнетоэлектрической фазы III. Температура перехода в фазу III также повышается тем сильнее, чем меньше размер кристаллов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в порах Al_2O_3 .

Таким образом, по данным зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ обнаружено существенное повышение температур всех фазовых переходов для тиомочевины. Для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, внедренной в пористые пленки Al_2O_3 с размерами пор 100 и 60 нм, повышение температуры T_c происходит на 21 и 31 К соответственно. Температура несоразмерного перехода T_i увеличивается при уменьшении размера пор на 39 и 49 К соответственно. Подобное увеличение температур T_c и T_i было обнаружено ранее для тиомочевины, внедренной в нанопористые силикатные материалы MCM-41 и SBA-15 [21].

4. Обсуждение результатов

Отметим, что зависящее от диаметра пор смещение температуры фазового перехода может быть обусловлено конкуренцией двух факторов. С одной стороны, имеет место размерный эффект, который наблюдается в свободных частицах сегнетоэлектриков [4,5] и приводит к понижению T_c при уменьшении размера частиц, с другой стороны, должен проявляться эффект, вызванный наличием деформаций.

Учет механических напряжений для наночастиц является актуальной проблемой с точки зрения сохранения и усиления полярных свойств сегнетоэлектрика. Давление под кривой поверхностью будет определяться тензором поверхностных напряжений μ , который в феноменологическом подходе определяется работой растяжения поверхности твердого тела [22,23]. Зависимость полярных свойств сегнетоэлектрических наночастиц от поверхностного натяжения оценивалась в работах [23–27]. Так, согласно [27], при радиусе кривизны наночастицы $R = 5–50$ нм и коэффициенте $\mu = 0.5–50$ Н/м эффективное поверхностное давление $\sigma \approx \mu/R$ составляет $10^8–10^{10}$ Па. И в случае, когда релаксация отсутствует, наличие механических напряжений порядка $10^8–10^{10}$ Па может смещать температуры фазовых переходов на десятки градусов за счет электрострикционного эффекта.

Авторы [26], применяя феноменологическое разложение свободной энергии по степеням поляризации для описания полярных свойств наночастиц, получили приближенное выражение, описывающее зависимость температуры Кюри от формы и размеров наночастицы, экстрополяционной длины, поверхностных напряжений и коэффициентов электрострикции. По результатам расчетов были сделаны выводы о том, что всестороннее сжатие наночастицы стабилизирует параэлектрическую фазу за счет подавления спонтанной поляризации. Однако, если наночилиндр вытянут униполярно, то его поле деполяризации мало и будет уменьшаться обратно пропорционально квадрату длины. Расчеты свидетельствуют о том, что в вытянутых наночилиндрах за счет сжимающих анизотропных механических напряжений сохраняются сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства, а также повышается температура Кюри. Авторы объясняют это тем, что при радиальном сжатии близкоедействующие силы в поперечном направлении усиливаются за счет сжатия связей, а в продольном ослабевают за счет растяжения связей. Когда $l \gg R$, зависимость температуры Кюри от радиуса R для наночилиндров имеет вид [26]

$$T_{cr}(R) \approx \begin{cases} T_c - Q_{12} \frac{4\mu}{\alpha_T R} - \frac{2g_{12}}{\alpha_T R \lambda(R) + 2R^2/k_{01}^2}, & \lambda(R) > 0, \\ T_c - Q_{12} \frac{4\mu}{\alpha_T R} - \frac{g_{12}}{\alpha_T} \left(\frac{2}{R\lambda(R)} - \frac{2}{\lambda^2(R)} \right), & \lambda(R) < 0, \end{cases} \quad (2)$$

где $k_{01} \approx 2.408$ является наименьшим корнем функции Бесселя $J_0(k) = 0$, g_{12} — коэффициент, описывающий

градиент энергии, Q_{12} — коэффициент электрострикции, μ — тензор напряжений, λ — корреляционная длина.

Когда произведение $\mu \cdot Q_{12}$ имеет отрицательное значение, наблюдается увеличение полярных свойств в сегнетоэлектрических наноцилиндрах. Действие поверхностных напряжений в ограниченных цилиндрических частицах подобно эпитаксиальным напряжениям несоответствия в тонких пленках [28].

Многие экспериментальные работы (см. [29–31] и ссылки в них) показывают, что с уменьшением размеров в цилиндрических наночастицах при определенных условиях сохраняется сегнетоэлектрическое состояние. Например, в [29] говорится о наличии и усилении полярных свойств кристаллов сегнетовой соли, которые выращивались из насыщенного водного раствора внутри пористой оксидной пленки алюминия со средним диаметром 30 nm и длиной около 500 nm. Авторы определили значение остаточной поляризации по петлям сегнетоэлектрического гистерезиса и показали, что она на порядок больше, чем для объемного монокристалла, и составляет $2\text{--}5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. А механическое зажатие наноцилиндров стенками пор приводит к стабилизации сегнетоэлектрической фазы вплоть до температуры разложения сегнетовой соли.

Влияние уменьшения размера на температуру несоответствия фазового перехода было рассмотрено только для тонких пленок (см. [32] и ссылки в ней). Модели были разработаны для параметра порядка произвольной природы. Они предсказывали увеличение или уменьшение температуры перехода в зависимости от конкретных граничных условий, которые предполагают увеличение или уменьшение амплитуды параметра порядка на поверхности пленки. Подобные аналогичные выводы должны быть справедливы и для малых частиц тиомочевин.

Вопрос о размытии фазового перехода в наноразмерных матрицах не является новым, он ставился ранее в теоретическом плане в ряде работ [33,34]. Среди причин, которые могут привести к этому эффекту, можно назвать неоднородное распределение деформаций для частиц в порах и величины эффективного внутреннего электрического поля. Подобная картина наблюдается и в объемных разупорядоченных сегнетоэлектрических структурах и твердых растворах. Переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую у этих веществ характеризуется не резким структурным переходом, а постепенным размытым переходом, который наблюдается в широком температурном интервале, обычно именуемом областью Кюри. В пределах области Кюри сегнетоэлектрические свойства, такие как спонтанная поляризация, пьезокоэффициенты, аномалия удельной теплоемкости и другие, меняются постепенно.

5. Заключение

Таким образом, можно отметить следующие особенности свойств $SC(NH_2)_2$ в пористом Al_2O_3 по сравне-

нию с объемными образцами тиомочевин. Уменьшение диаметра пор приводит к повышению температур всех фазовых переходов. Рост температур фазовых переходов для $SC(NH_2)_2$ в порах Al_2O_3 можно объяснить действием поверхностных напряжений в ограниченных цилиндрических частицах.

Список литературы

- [1] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, L203 (1996).
- [2] D. Yadlovker, S. Berger. *Phys. Rev. B* **71**, 184112 (2005).
- [3] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, C. Tien, D. Michel. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 325902 (2009).
- [4] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [5] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11423 (2000).
- [6] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. *Ferroelectrics* **350**, 75 (2007).
- [7] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. *Phys. Rev. B* **73**, 214106 (2006).
- [8] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich. *Phys. Solid State* **44**, 953 (2002).
- [9] Yu. Kumzerov, S. Vakhruhev. In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ. (2003). V. 10. P. 1–39.
- [10] Ch.R. Martin. *Science* **266**, 1961 (1994).
- [11] M. Steinhart, Ch. Liang, G.W. Lynn, U. Gsele, Sh. Dai. *Chem. Mater* **19**, 2383 (2007).
- [12] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. *ФТТ* **51**, 1430 (2009).
- [13] S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, C. Tien. *Ferroelectrics* **396**, 3 (2010).
- [14] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых, В.М. Кашкаров, А.Е. Гриднев, В.В. Чернышев. *ФТТ* **55**, 479 (2013).
- [15] Ch. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov. *Phys. Status Solidi B* **246**, 10 (2009).
- [16] G.J. Goldsmith, J.G. White. *J. Chem. Phys.* **31**, 1175 (1959).
- [17] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Y. Milinskiy, Y.A. Shatskaya, D. Michel. *Phys. Solid State* **54**, 636 (2012).
- [18] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, I. Wada. *J. Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).
- [19] X.K. Chen, G. Li, W.M. Du, H.Z. Cummins. *Ferroelectrics* **137**, 251 (1992).
- [20] Y.-H. Kim, J.-J. Kim, J. Kor. *Phys. Soc.* **33**, 494 (1998).
- [21] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy. *Ferroelectrics* **471**, 109 (2014).
- [22] В.И. Марченко. *Письма в ЖЭТФ* **33**, 397 (1981).
- [23] V.A. Shchukin, D. Bimberg. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
- [24] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1555 (1989).
- [25] M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3537 (2004).
- [26] A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev. *Phys. Rev. B* **76**, 014102 (2007).

- [27] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. *Physica B* **387**, 358 (2007).
- [28] K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li. *Science* **306**, 1005 (2004).
- [29] D. Yadlovker, S. Berger. *Phys. Rev. B* **71**, 184112 (2005).
- [30] R.B. Poyato, B.D. Huey, N.P. Padture. *J. Mater* **21**, 547 (2006).
- [31] S.V. Baryshnikov, A.Y. Milinskiy, E.V. Charnaya, Y.V. Patrushev. *Phys. Solid State* **55**, 2566 (2013).
- [32] A.A. Mirkin, A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, C. Tien. *Ferroelectrics* **413**, 399 (2011).
- [33] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Зинатне, Рига, (1976). 216 с.
- [34] Я.И. Френкель. Статистическая физика. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1948). 760 с.