

06,11

Временные зависимости диэлектрических и акустических свойств в монокристаллах $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-7\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина¹, Л.А. Кулакова¹, Н. Luo²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2018 г.)

В окончательной редакции 7 ноября 2018 г.)

Принята к публикации 7 ноября 2018 г.)

Исследованы изменения во времени диэлектрической проницаемости, а также затухания и скорости звука в магнитоэлектрических монокристаллах $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-7\text{PbTiO}_3$ в электрических полях $0 < E < 6 \text{ kV/cm}$. Показано, что локальная симметрия при комнатной температуре является, скорее всего, моноклинной, а не ромбоэдрической, как в других подобных соединениях. Обнаружено отсутствие резких аномалий затухания звука при фазовом переходе в сегнетоэлектрическую фазу в электрическом поле. Наблюдаемые эффекты не связаны с изменением симметрии кристалла и объясняются постепенным переходом моноклинных областей с ближним порядком в моноклинные области с дальним порядком и индуцированием сегнетоэлектрической фазы. Поляризованная фаза, возникшая в электрическом поле, не является полностью стабильной.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47416.308

1. Введение

Последние годы стали свидетелями огромного интереса, проявляемого к магнитоэлектрическим мультиферроикам из-за их потенциальных возможностей для проектирования новых типов памяти, датчиков и актюаторных устройств. Этот интерес обусловлен, прежде всего, надеждой найти материалы, которые могут быть использованы для преобразования магнитного сигнала в электрический и наоборот. Среди возможных кандидатов для таких применений наиболее перспективными представляются бинарные соединения со структурой перовскита $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN) и твердые растворы на их основе [1–3].

Недавно было обнаружено, что величина магнитоэлектрических коэффициентов при комнатной температуре в высокорезистивной керамике PFN и некоторых твердых растворов $\text{PFN}-x\text{PbTiO}_3$ ($\text{PFN}-x\text{PT}$) на порядок больше, чем в наиболее изученном мультиферроике BiFeO_3 [3]. Кроме того, PFN имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon > 10000$), размытый фазовый переход и низкую температуру синтеза, что очень важно для использования их в многослойных керамических конденсаторах и других электронных устройствах. Несмотря на релаксорный характер фазового перехода, эти кристаллы обнаруживают очень слабую частотную зависимость диэлектрической проницаемости [4]. Считается, что полярные нанодомены (кластеры) (PNR), являющиеся важной микроскопической чертой релаксоров, играют важную роль в разных макроскопических свойствах. В литературе сообщалось о многих материалах с большой величиной ϵ , однако их диэлектрическая

проницаемость обнаруживала сильную температурную и частотную зависимость, что нежелательно для использования их в микроэлектронике

Феррониобат свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ — это хорошо известный мультиферроик со структурой перовскита, обладающий как сегнетоэлектрическими, так и антиферромагнитными свойствами. В PFN наблюдаются 2 сегнетоэлектрических и 2 магнитных фазовых перехода. При температуре $\sim 335-355 \text{ K}$ происходит фазовый переход из ромбоэдрической (или моноклинной) сегнетоэлектрической фазы в тетрагональную, а при $370-390 \text{ K}$ — из тетрагональной сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. При температуре Нееля $\sim 150 \text{ K}$ наблюдается фазовый переход из парамагнитной фазы в антиферромагнитную фазу, а при температуре $10-20 \text{ K}$ в фазу спинового стекла, которая сосуществует с антиферромагнитной фазой. Вопрос о симметрии PFN при комнатной температуре является предметом дискуссий. Так в работе [5] сообщалось о ромбоэдрическом искажении решетки (пространственная группа $R3c$), в то время как авторы работ [6,7] считают, что симметрия моноклинная (пространственная группа Cm).

Твердые растворы $\text{PFN}-x\text{PT}$ являются необычной системой, так как в одной из компонент этой системы (PFN) уже происходит фазовый переход из ромбоэдрической (моноклинной) фазы в тетрагональную, в то время как в другой (PT) фазовый переход из тетрагональной в моноклинную фазу наблюдается при высоком давлении даже при комнатной температуре [8]. В твердых растворах $\text{PFN}-x\text{PT}$ существует морфотропный фазовый переход (МФП), подобно переходу, наблюдаемому в других

твердых растворах, таких как PZT, PMN–PT, PZN–PT и ряде других. МФП представляет специальный технологический интерес, так как диэлектрический и пьезоэлектрический отклики максимальны в составах с МФП [9].

Обычно морфотропная фазовая граница (МФГ) разделяет ромбоэдрическую и тетрагональную фазы. Эти фазы разделяются узкой областью устойчивости (стабильности) одной моноклинной (M_a) фазы, как, например, в PZT [10,11] или двух моноклинных фаз (M_b и M_c) как в составах PMN–xT [12], PZN–xPT [13] и PSN–xPT [14] и ряде других соединений. Большой пьезоэлектрический отклик на МФГ объясняется присутствием этих моноклинных фаз, которые облегчают вращение вектора поляризации из направления [111] ромбоэдрической фазы в направлении [001] тетрагональной фазы. Это было предсказано теоретически [15,16] и подтверждено экспериментально (см., например, [17,18]). Однако МФГ в твердых растворах PFN–xPT отличается от общепринятой. В работе [19] авторы впервые показали, что в составах PFN–xPT ($0.06 < x < 0.08$), лежащих в морфотропной области, МФП проходит из моноклинной фазы типа M_a с пространственной группой Cm в тетрагональную фазу с пространственной группой $P4mm$. Природа фазового перехода в PFN–xPT меняется от релаксорного сегнетоэлектрического до нормального по мере увеличения содержания PT. Структура PFN–xPT для $x < 0.05$ — ромбоэдрическая (моноклинная), а для $x > 0.1$, в основном, тетрагональная. В промежуточной области концентраций $0.05 < x < 0.1$ наблюдается сосуществование двух фаз.

Сегнетоэлектрические и магнитные фазовые переходы достаточно хорошо изучены в чистом PFN [20,21], в то время как сведений об аналогичных исследованиях в твердых растворах PFN–xPT недостаточно [22,23]. Кроме того, как следует из литературных данных, интерпретация экспериментальных результатов о симметрии фазы при комнатной температуре в PFN и твердых растворах PFN–xPT, лежащих вблизи МФГ, очень сложна и требуются дальнейшие систематические исследования как с целью получения новых результатов, так и для интерпретации уже имеющихся.

Совсем не исследовалась кинетика и динамика образования зародышей новой фазы во внешнем электрическом поле. Известно, что общей чертой всех релаксоров, к которым относятся PFN и твердые растворы PFN–xPT, является случайное расположение ионов в кристаллографически эквивалентных положениях. Случайно ориентированные локальные электрические и упругие поля служат причиной возникновения полярных нанодоменов (PNR), которые являются предшественниками сегнетоэлектрического фазового перехода. Ниже температуры замерзания PNR в замороженном релаксорном состоянии PNR приобретают слабую кинетику, но не образуют дальнего порядка. Свойства кристалла в таком неравновесном состоянии должны зависеть от времени. Это было подтверждено рядом авторов при изучении диэлектрических свойств в релаксорах [24,25] и нашими работами по оптическим и акустическим исследованиям [26,27].

Каким образом проявляется кинетика образования зародышей новой фазы в электрических полях, приложенных в разных направлениях, в соединениях, обладающих одновременно и сегнетоэлектрическими, и магнитными свойствами, было не известно. В данной работе будут изучены только сегнетоэлектрические фазовые переходы. Будет исследована индуцированная электрическим полем, приложенном вдоль направлений [001] и [111], динамика фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу в монокристаллах PFN и твердых растворах PFN–7PT, лежащих на морфотропной фазовой границе. Будут проведены измерения изменений акустических и диэлектрических свойств со временем при приложении электрических полей с целью получения информации о механизмах, определяющих изменения этих свойств.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Монокристаллы PFN и твердые растворы PFN–7PT были синтезированы в Шанхайском институте керамики проф. Н. Luo, используя процедуру, описанную в деталях в работе [28]. Измеритель иммитанса E7-15 использовался для диэлектрических измерений. Электрическое поле напряженностью от 0 до 7 kV/cm прикладывалось в направлениях [111] и [001]. Диэлектрические измерения проводились в интервале температур 300–500 К. Изменения диэлектрической проницаемости и акустических свойств со временем в присутствии электрического поля проводились при комнатной температуре.

Данные об изменении упругих постоянных $\Delta C/C$ получены из измерений скорости V продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль электрического поля. Звук с частотой 20 МГц возбуждался с помощью резонансного пьезопреобразователя, изготовленного из поляризованной пьезокерамики ЦТС (PZT). Для измерения скорости звука использовалась эхо-импульсная методика, которая была подробно описана ранее в нашей работе [29].

Перед каждым измерением образцы отжигались в течение 30 min при температуре ~ 600 К, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля. После отжига образцы охлаждались без поля до комнатной температуры, при которой к ним прикладывалось постоянное электрическое поле разной напряженности. После приложения электрического поля начинался отсчет времени и осуществлялась регистрация изменения диэлектрической проницаемости, скорости и поглощения звука. Измерения проводились непосредственно после отжига образцов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, в качестве примера, представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) на частоте 1 kHz в кристалле PFN, измеренные при нагревании в отсутствие электрического поля

(кривая 1) и в электрическом поле 5 kV/cm (кривая 2), приложенном в направлении [111]. Из рисунка видно, что в отсутствие электрического поля температура максимума ϵ , соответствующая переходу из тетрагональной в кубическую фазу, для исследуемых образцов составляет ~ 440 К. Эта температура выше температуры, приведенной в литературе для этих соединений. Можно предположить, что одной из причин этого может быть присутствие в выращенных монокристаллах ионов железа разной валентности. Следует заметить, что даже при измерении ϵ на такой низкой частоте 1 kHz, фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую фазу четко выражен, что свидетельствует о хорошем качестве кристалла. В работах [6,7] это удавалось сделать только при измерении на высоких частотах (700 kHz). Других аномалий на температурной зависимости ϵ в отсутствие электрического поля, в том числе аномалии, соответствующей МФП (T_{tr}), не видно. Она может быть замаскирована присутствием объемных зарядов и потерь на проводимость, особенно ощутимых при низких частотах.

При измерении в электрическом поле (рис. 1, кривая 2) на температурной зависимости ϵ кроме основного максимума видна дополнительная аномалия при температуре $\sim 350-355$ К. Возникшая в поле аномалия, скорее всего, связана с МФП между двумя сегнетоэлектрическими фазами: ромбоэдрической (или моноклинной) и тетрагональной. Аналогичные зависимости наблюдалась нами и в твердых растворах PFN-7PT.

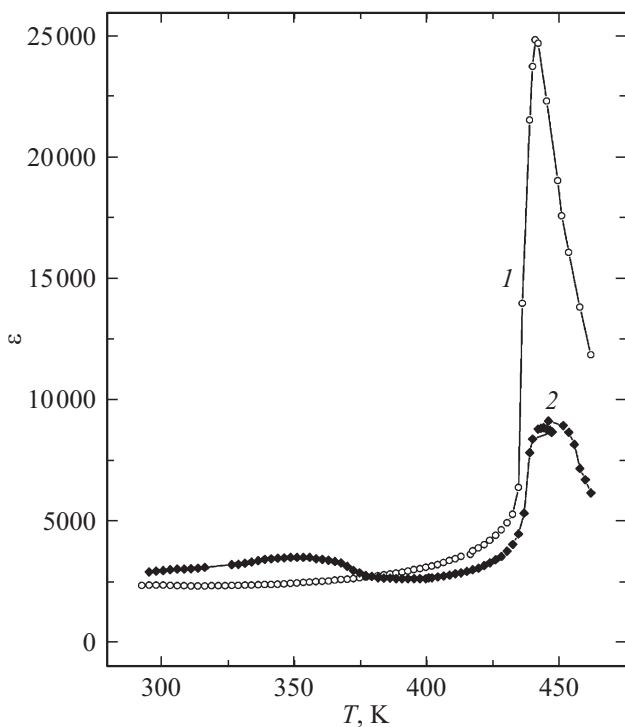


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) в кристалле PFN, измеренные при нагревании на частоте 1 kHz, в отсутствие электрического поля (кривая 1) и в электрическом поле 5 kV/cm (кривая 2), приложенном в направлении [111].

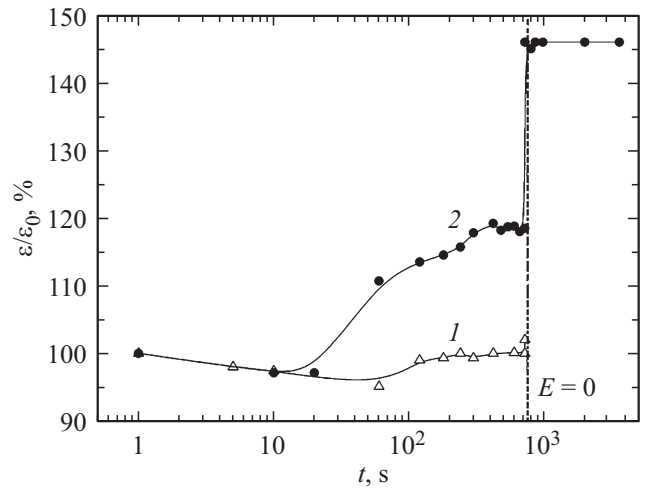


Рис. 2. Относительные изменения диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) (ϵ_0 — величина в нулевом поле) со временем в кристалле PFN в разных электрических полях, приложенных вдоль [111], E , kV/cm: 1 — 3, 2 — 6.

В исследуемых в данной работе твердых растворах PFN-7PT температура МФП составляла 310–320 К. Аномалии, соответствующие МФП, наблюдались также авторами работ [30–32] в чистом PFN и в составах PFN- x PT с низким содержанием PT.

Для того, чтобы ответить более определенно на вопрос, какая симметрия фазы при комнатной температуре в кристаллах PFN, мы изучали изменение ϵ со временем в электрических полях разной напряженности, приложенных в направлении [111] (рис. 2). Это направление было выбрано не случайно. При комнатной температуре, которая находится ниже температуры МФП, кристаллы находятся в стеклоподобной разупорядоченной кубической матрице, в которую внедрены локально пространственно ориентированные сегнетоэлектрические наноразмерные области (PNR). Локальная структура PNR обычно отличается от средней макроскопической структуры решетки, в которой они находятся. Эти области, ответственные за необычные свойства релаксоров, имеют ромбоэдрическую симметрию, их вектор спонтанной поляризации ориентирован вдоль направления [111]. В замороженном релаксорном состоянии PNR сохраняют слабую кинетику, но дальний порядок не возникает. Помимо PNR ромбоэдрической симметрии вблизи МФП могут существовать нанобласти другой локальной симметрии. Если число PNR ромбоэдрической симметрии достаточно велико, то приложение поля в направлении [111] должно приводить к укрупнению этих областей, уменьшению числа межфазных границ и уменьшению величины ϵ .

Из представленных на рис. 2 временных зависимостей изменения величины ϵ/ϵ_0 в разных электрических полях видно, что никакого существенного уменьшения величины ϵ/ϵ_0 не происходит. Незначительное уменьшение $\epsilon/\epsilon_0 \sim 5\%$ в поле 3 kV/cm (кривая 1) может

быть связано с укрупнением очень малой доли областей ромбоэдрической симметрии. Этот результат свидетельствует о том, что симметрия PFN при комнатной температуре не является ромбоэдрической. Так как из наших диэлектрических измерений невозможно определить симметрию локальной фазы, то здесь и далее будем считать ее моноклинной в соответствии с результатами работ [6,7].

После некоторого времени задержки наблюдается увеличение величины $\varepsilon/\varepsilon_0$, свидетельствующее о индуцировании сегнетоэлектрической фазы с дальним порядком. Так как в отсутствие поля локальная симметрия моноклинная, то приложение поля приводит к укрупнению областей и возникновению моноклинной фазы с дальним порядком в части объема образца. Величина ε возрастает в этой фазе по сравнению с многодоменной фазой, которая существует в отсутствие поля. Время задержки уменьшается с увеличением напряженности поля (кривые 1, 2 на рис. 2). Выключение электрического поля приводит к скачкообразному возрастанию величины ε (рис. 2, кривые 1, 2), связанное с частичной располяризацией определенной доли областей и увеличением числа межфазных границ. Особенно наглядно это видно при приложении электрического поля, значительно превышающего коэрцитивное ($E_c \sim 2.5\text{--}3\text{ kV/cm}$) (кривая 2). Возникшая в полях частично упорядоченная сегнетоэлектрическая структура остается практически стабильной после выключения поля (кривая 2) во временном интервале, используемом в данной работе (до одного часа).

На рис. 3 (кривые 1–3) представлены временные зависимости изменения величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ для кристалла PFN–7PT в электрических полях, приложенных в направлении [001]. Видно, что также как и в случае для чистого PFN (рис. 2), индуцирование сегнетоэлектрической фазы происходит с временной задержкой. Видно, что для обоих кристаллов фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние проходит в два этапа. Ранее аналогичное поведение диэлектрических свойств при приложении электрического поля в стеклоподобной фазе наблюдалось авторами работ [24,33] в кристаллах PMN, PMN–6PT, PMN–12PT и нами в кристаллах PIN–PMN– x PT ($x = 25, 32$) и PMN–29PT [27,29] при исследовании диэлектрических и акустических свойств. Как видно из рис. 2 и 3 на первом этапе сразу после включения электрического поля наблюдается практически логарифмическая зависимость изменения ε со временем. На этом этапе начинается преобразование стеклоподобной фазы: возникает поляризация и происходит ее логарифмический рост, связанный с образованием новых областей фазы с ближним порядком. На втором этапе происходит укрупнение и слияние полярных областей, что приводит к индуцированию сегнетоэлектрического фазового перехода и образованию дальнего порядка. Также как и в случае PFN (рис. 1), возникшая в полях частично упорядоченная сегнетоэлектрическая структура после выключения поля остается практически стабильной в течение длительного времени (время наблюдения один месяц).

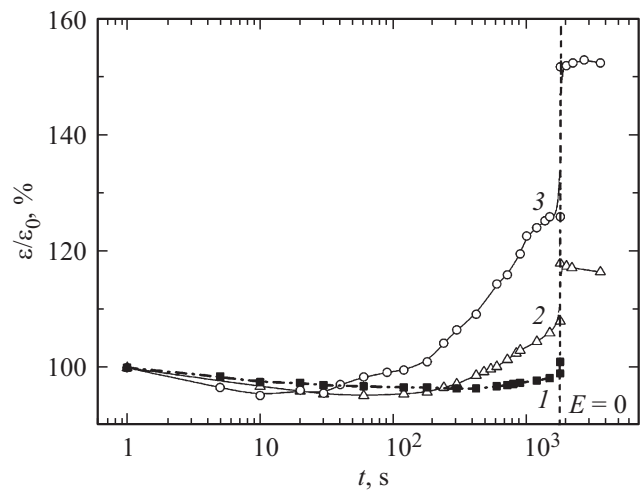


Рис. 3. Относительные изменения диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) (ε_0 — величина в нулевом поле) со временем в кристалле PFN–7PT в разных электрических полях, приложенных вдоль [001], E , kV/cm: 1 — 3.3, 2 — 5, 3 — 6.7.

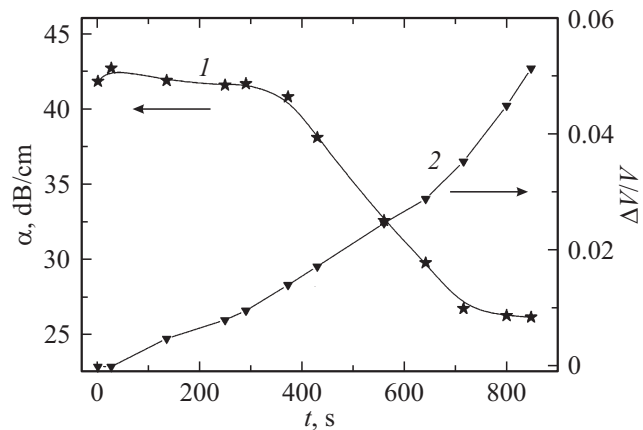


Рис. 4. Временная зависимость затухания (кривая 1) и скорости звука (кривая 2) в фиксированном электрическом поле ($E = 5\text{ kV/cm}$), приложенном вдоль [001], в кристалле PFN–7PT.

Во всех исследуемых ранее кристаллах переход из стеклоподобной ромбоэдрической фазы в тетрагональную фазу проходил через одну или две промежуточные моноклинные фазы. Так как в кристаллах PFN и PFN–7PT в отсутствие поля уже существует моноклинная фаза с ближним порядком, то приложение поля приводит только к образованию дальнего порядка.

На рис. 4 представлены временные зависимости изменения затухания (кривая 1) и скорости звука (кривая 2) на частоте 20 МГц в кристалле PFN–7PT в электрическом поле 5 kV/cm, приложенном вдоль [001]. Видно, что после некоторого времени задержки наблюдается плавное уменьшение затухания. Изменение (уменьшение) затухания практически совпадает по времени с изменением диэлектрической проницаемости, измеренной при той же напряженности электрического поля (рис. 3, кривая 2). Хорошо известно, что акустические свойства

кристалла так же, как и диэлектрические, очень чувствительны к изменению структуры. Из рисунка видно, что никаких резких аномалий перестройки структуры не наблюдается. Это отличает поведение затухания звука в кристаллах PFN–7PT от кристаллов PIN–PMN– x PT ($x = 25, 32$) и PMN–29PT, которое изучалась нами в работах [27,34]. Ранее исследованные нами кристаллы вблизи МФГ находились в псевдокубической фазе с большим числом областей ромбоэдрической симметрии с направлением вектора поляризации вдоль [111]. При приложении электрического поля в направлении [001] происходил поворот вектора поляризации от направления [111] к направлению [001] через промежуточную моноклинную фазу. В этот момент перестройки структуры наблюдался максимум затухания и резкое возрастание скорости. Отсутствие каких-либо резких аномалий в кристаллах PFN–7PT на рис. 4 связано с постепенным переходом моноклинных областей с ближним порядком в моноклинные области с дальним порядком и индуцированием сегнетоэлектрической фазы.

4. Выводы

Таким образом, в данной работе впервые изучены изменения со временем диэлектрических и акустических свойств в разных электрических полях в мультиферроиках PFN и твердом растворе PFN–7PT. Показано, что ниже температуры МФП оба кристалла находятся в псевдокубической фазе. Эта симметрия является усредненной и играет роль матрицы, в которую внедрены нанобласти разной локальной симметрии, основная часть которых имеет моноклинное искажение. Обнаружено, что фазовый переход в электрическом поле в сегнетоэлектрическую моноклинную фазу с дальним порядком происходит не сразу, а после некоторого времени задержки, которое зависит от величины поля. Отсутствие резких аномалий затухания звука при этом переходе объясняется постепенным переходом из моноклинной фазы с ближним порядком в сегнетоэлектрическую моноклинную фазу с дальним порядком. Соединения PFN и твердые растворы на его основе, лежащие на МФГ, являются первым примером МФП из моноклинной (а не из ромбоэдрической) фазы в тетрагональную фазу в смешанных системах. Это отличает исследуемые в данной работе кристаллы от других твердых растворов, лежащих вблизи МФГ. Возможной причиной такого отличия может быть то, что одно из соединений системы PFN–7P[BT] является магнитоэлектриком (PFN).

Список литературы

- [1] W. Kleemann, V.V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 25720 (2010).
- [2] V.V. Laguta, A.N. Morozovska, E.I. Eliseev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, E.I. Sitalo, S.A. Prosandeev, L. Bellaiche. *J. Mater. Sci.* **51**, 5330 (2016).
- [3] V.V. Laguta, V.A. Stephanovich, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. *Phys. Rev. B* **95**, 014207 (2017).
- [4] E.I. Sitalo, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, L.E. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, A.T. Kozakov, A.A. Pavelko. *Ferroelectrics* **389**, 107 (2009).
- [5] V. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis. *Solid State Commun.* **102**, 347 (1997).
- [6] S.P. Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, D. Pandey. *Acta Mater.* **58**, 5381 (2010).
- [7] S. Matteppanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. Reddy. *J. Mater. Sci.* **50**, 4980 (2015).
- [8] M. Ahart, M. Somayazulu, R.E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, Ho-kwang Mao, R.J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Z. Wu. *Nature* **451**, 545 (2008).
- [9] S.E. Park, T.R. ShROUT. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [10] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. *Phys. Rev. B* **63**, 014103 (2000).
- [11] R.R. Ragini, S.K. Mishra, D. Pandey. *J. Appl. Phys.* **92**, 3266 (2002).
- [12] A.K. Singh, D. Pandey. *Phys. Rev. B* **67**, 064102 (2003).
- [13] D. Viehland, A. Amin, J.F. Li. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1006 (2001).
- [14] R.A. Haumont, A. Barakaty, B. Dkhil, J.M. Kiat, L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* **71**, 104106 (2005).
- [15] H. Fu, R.E. Cohen. *Nature* **403**, 281 (2000).
- [16] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. *Phys. Rev. B* **63**, 094108 (2001).
- [17] R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5423 (2000).
- [18] B. Noheda, D.E. Cox, S.-E. Park, G. Shirane, L.E. Cross, Z. Zhong. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891 (2001).
- [19] S.P. Singh, A.K. Singh, D. Pandey. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 036217 (2007).
- [20] V.A. Bokov, I.E. Mylnikova, G.A. Smolenskii. *Sov. Phys. JETP* **15**, 447 (1962).
- [21] M. Yokosuka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1142 (1993).
- [22] J. Wang, X.G. Tang, H.W. Chan, C.L. Choy. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152907 (2005).
- [23] Y. Gao, H. Xu, Y. Wu, T. He, G. Xu, H. Luo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4998 (2001).
- [24] E.V. Colla, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **72**, 104106 (2005).
- [25] E.V. Colla, N. Jurik, Y. Liu, M.E.X. Delgado, M.B. Weissman, D.D. Vieland, Z.-G. Ye. *J. Appl. Phys.* **113**, 184104 (2013).
- [26] J.C. Камзина, Л.А. Кулакова, G. Li. *ФТТ* **61**, 104 (2019).
- [27] J.C. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **60**, 955 (2018).
- [28] D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, N.T. Dang, L.S. Dubrovinsky, H.-P. Liermann, W. Morgenroth, A.A. Kamynin, S.A. Gridnev, B.N. Savenko. *Phys. Rev. B* **89**, 174107 (2014).
- [29] J.C. Камзина, Л.А. Кулакова, H. Luo. *ФТТ* **56**, 9, 1809 (2014).
- [30] I.P. Rayevsky, A.A. Bokov, A.S. Bogatin, S.M. Emelyanov, M.A. Malitskaya, O.I. Prokopalo. *Ferroelectrics* **126**, 191 (1992).
- [31] W. Bonny, M. Bonin, Ph. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis. *Solid State Commun.* **102**, 347 (1997).
- [32] K.H. Ehses, H. Schmid. *Z. Kristallogr.* **162**, 64 (1983).
- [33] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [34] J.C. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **57**, 2164 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская