

06,13,16

Локальные искажения структуры перовскита в высокотемпературных рамановских спектрах релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© Н.К. Дерез¹, Р.С. Катияр², Дж.-Х. Ко³, С.Г. Лушников^{1,¶}

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

² Department of Physics, University of Puerto Rico,
San Juan, Puerto Rico, USA

³ School of Nano Convergence Technology, Nano Convergence Technology Center, Hallym University,
Gangwondo, Korea

¶ E-mail: sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2025 г.

В окончательной редакции 26 июля 2025 г.

Принята к публикации 27 июля 2025 г.

Представлены результаты исследования поведения оптических фононов кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) с использованием рамановского рассеяния света в диапазоне температур от 1100 до 300 К. При $T > 1050$ К поляризованные „слабые“ моды и квазиупругая компонента рассеяния наблюдаются в рамановских спектрах PMN. Эти „слабые“ моды можно связать с локальными искажениями кристаллической решетки, обусловленными беспорядком в В-подрешетке структуры перовскита. При охлаждении PMN в окрестности $T_1 \approx 1050$ К интенсивность наблюдаемых мод в рамановских спектрах увеличивается скачком более чем на порядок, причем частоты этих мод не демонстрируют видимых аномалий. Дальнейшее охлаждение кристалла PMN приводит к восстановлению хорошо известного из литературы поляризованного рамановского спектра. В температурной эволюции основных мод можно выделить температуру Бернса ($T_d \approx 640$ К), в окрестности которой интенсивности мод в спектрах рассеяния с вертикально-вертикальной поляризацией начинают линейно увеличиваться при уменьшении температуры, при отсутствии аномалий в поведении частоты. Аномалии в температурных зависимостях частот оптических фононов наблюдаются в окрестности $T^* \approx 400$ К, где предполагается изменение динамики ближнего порядка. Полученные результаты обсуждаются в рамках современной физики релаксоров сегнетоэлектриков.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, рамановское рассеяние света, оптические фононы, перовскиты.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61329.215-25

1. Введение

Кристаллы магнониобата свинца принадлежат к большой группе частично разупорядоченных перовскитов с общей формулой $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, в которых наблюдается широкий спектр различных физических состояний (сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, антиферромагнитных и др.) [1]. Интенсивные исследования структуры и физических свойств позволили выделить семейство релаксоров сегнетоэлектриков (релаксоров) [2], характерной особенностью которых является широкая, частотно-зависимая аномалия диэлектрического отклика, не связанная в общем случае со структурным фазовым переходом. Большое количество экспериментальных и теоретических исследований не привели к консенсусу в обсуждении механизмов возникновения уникальных диэлектрических и пьезоэлектрических свойств релаксоров, но показали ключевую роль ближнего порядка в динамике кристаллической решетки разупорядоченных перовскитов [1,3–6].

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) является модельным примером релаксорного сегнетоэлектрика. Он служит объектом интенсивных исследований в течение последних 60 лет, что позволяет считать его наиболее изученным релаксором [1–6], а гигантские значения пьезо- и диэлектрических величин электромеханического отклика твердых растворов на его основе [7] давно применяются при создании базовых элементов сонаров, сенсоров, актюаторов и др. устройствах. Макроскопическая кубическая симметрия (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) сохраняется в PMN во всем исследованном диапазоне температур, от гелиевых до высоких [8], а максимум диэлектрической проницаемости (T_m) при 10 kHz наблюдается в окрестности 273 К [1]. Сегодня считается, что вклад в наблюдаемую при T_m аномалию ϵ' дают как мягкие оптические фононы, так и полярные нанообласти (PNR), возникающие в окрестности $T_d \approx 640$ К [3,6]. Динамика PNR и их связь с фононной подсистемой релаксоров является предметом широкой дискуссии в литературе [3–6]. Установлено, что уменьшение температуры приводит к смене режимов в динамике PNR и

возникновению в окрестности $T^* \approx 400$ К статических PNR с симметрией $R3c$ [9]. Окончательно PNR „замерзают“ в окрестности температуры Фогеля–Фульчера $T_{VF} \approx 225$ К, в результате чего возникает неэргодическое релаксационное состояние [1,3].

Поляризованные спектры рамановского рассеяния света в PMN наблюдались впервые в работе [10]. Существование подобных друг другу поляризованных рамановских спектров в релаксаторах со структурой перовскита, запрещенных правилами отбора для симметрии $Pm\bar{3}m$, до сих пор является предметом обсуждений. Укажем здесь два основных представления о природе возникновения рамановского рассеяния в этих соединениях. Первый был предложен Бернсом и Скоттом [11]. С их точки зрения, основанной на преобладающей роли разупорядочения, появление линий в спектре рамановского рассеяния PMN обусловлено потерей как трансляционной, так и инверсионной симметрии, вызванной разупорядочением в В-подрешетке. Второй подход предполагает учет „симметрий“ колебаний, активных в спектрах рамановского рассеяния света релаксаторов [12–14]. Согласно этой точке зрения, предполагается упорядочение по областям кристалла с соотношением 1:1 между катионами B' и B'' , что приводит к образованию элементарной ячейки „настройки“ с симметрией $Fm\bar{3}m$. Это рассмотрение также подходит, если сложный перовскит состоит из нанодоменов с симметрией $Fm\bar{3}m$, которые имеют достаточно большой размер для создания условий возникновения комбинационного рассеяния света. Отсутствие сверхструктурных рефлексов в данных по рентгеноструктурному и нейтроннографическому анализу [8], а также существование поляризованных рамановских спектров при температурах выше области возникновения полярных нанодоменов [4,14] делает использование „симметричного“ подхода для объяснений существования рамановских спектров в релаксаторах с соотношением 1:2 между катионами B' и B'' затруднительным. Для дальнейшего развития существующих или новых представлений необходимы детальные температурные исследования, особенно в высокотемпературной области. В первых работах по высокотемпературным рамановским исследованиям релаксаторов со структурой перовскита $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (PMT) и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST) сообщалось о исчезновении поляризованных рамановских спектров при $T > 950$ К, и связывалось это с динамическим фазовым переходом из $Fm\bar{3}m$ в $Pm\bar{3}m$, при котором исчезала неэквивалентность кислородных октаэдров, ответственных за появление четырех активных рамановских мод [12]. Позже та же модель была использована при обсуждении исчезновения рамановских спектров в релаксаторах $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ [15], PMN [16] и в low-к-диэлектрике $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ [17], однако детальное изучение высокотемпературной эволюции рамановских спектров в релаксаторах не проводилось. Это мотивировало нас провести исследования высокотемпературной ($T > 900$ К) динамики кристаллической решетки

в модельном релаксаторе PMN с помощью рамановского рассеяния света.

2. Материалы и методы

Измерения рамановского рассеяния света были выполнены в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Jobin-Yvon T64000. Излучение аргонного лазера Innova 99 с длиной волны 514.5 nm фокусировалось на образце в область диаметром менее $2 \mu m$ с помощью оптического поляризационного микроскопа. Время интегрирования спектра, ширина щели и мощность лазерного луча были скорректированы таким образом, чтобы обеспечить высокое отношение сигнал/шум. Типичное спектральное разрешение для системы рамановского рассеяния света с решеткой 1800 line/mm и 1-дюймовой ПЗС-матрицы (прибор с зарядовой связью) составляло менее $1 cm^{-1}$. Система была откалибрована по спектрам Si при комнатной температуре. Для измерений при высоких температурах образец помещался в оптическую нагревательную камеру Linkam TS1500. Точность поддержания температуры составляла ± 1 К. Для приготовления образцов использовались монокристаллы PMN, выращенные методом Чохральского (були). Пластика PMN, вырезанная из були по основным кристаллографическим направлениям, была отполирована до оптического качества и имела размеры $1 \times 2 \times 3$ mm. Волновой вектор фонона был направлен по $\langle 001 \rangle$, поляризация падающего света была параллельна $\langle 010 \rangle$.

При анализе экспериментальных спектров рассеяния света использовалась сумма функции Лоренца для фоонов и выражения для релаксатора Дебая, описывающего квазиупругое рассеяние света:

$$I_0(\nu) = I_b + \frac{2A_{QELS}}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_{QELS}}{4\nu^2 + \Gamma_{QELS}^2} + \sum_i \frac{2A_i}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_i}{4(\nu - \nu_i)^2 + \Gamma_i^2}, \quad (1)$$

где A_i — интенсивность, ν_i — положение линий в спектре, Γ_i — полная ширина на половине максимума линии в спектре, I_b — фоновая интенсивность, A_{QELS} — интенсивность и Γ_{QELS} — полная ширина в половине максимума квазиупругого рассеяния света соответственно. При подгонке экспериментальных спектров рамановского рассеяния света PMN интенсивность линии (I) была скорректирована с учетом коэффициента Бозе–Эйнштейна, для чего использовалось выражение (2):

$$I(\nu) = I_0(\nu) \left\{ \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} + 1 \right\}, \quad (2)$$

Здесь h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, а T — температура образца. Спектры были обработаны с использованием метода наименьших

квадратов в программе MATLAB. Следует отметить, что в рамановском рассеянии света при обработке экспериментальных спектров рамановского рассеяния света в кристаллах часто используется функция затухающего гармонического осциллятора (ДНО). В работе [18] приведены примеры обработки спектров PMN с помощью функции ДНО, а также сравнение полученных результатов с расчетами с использованием функции Лоренца. Было обнаружено, что различия в температурных зависимостях, полученных при обработке экспериментальных спектров с помощью функций Лоренца и ДНО, малы. Поэтому в настоящих расчетах мы использовали функцию Лоренца при обработке экспериментальных спектров рассеяния. Дополнительным аргументом в пользу данной модели обработки спектра является аномально большая ширина обсуждаемых мод, которая может указывать на вклад в рамановское рассеяние света от фононов из других точек зоны Бриллюэна. Результаты исследований квазиупругого рассеяния света в спектрах комбинационного рассеяния света PMN будут опубликованы отдельно.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* и *c* представлены примеры обработки (при $T = 373$ K) и температурная эволюция (рис. 1, *b* и *d*) спектров рамановского рассеяния PMN в вертикально-вертикальной (VV) и вертикально-горизонтальной (VH) поляризациях. На экспериментальных спектрах с VH-поляризацией можно видеть две компоненты (A и B) расщепленной моды с частотами $\nu_B \approx 41$ cm^{-1} и $\nu_A \approx 57$ cm^{-1} (рис. 1, *b*). В VV-поляризации хорошо видны две основные линии: низкочастотная мода (C) с частотой $\nu_C \approx 48.5$ cm^{-1} и высокочастотная (D-мода), с частотой $\nu_D \approx 787$ cm^{-1} (рис. 1, *d*). Полученные в ходе наших измерений спектры рамановского рассеяния хорошо согласуются с опубликованными ранее [14,16,18]. В настоящей работе мы будем обсуждать температурное поведение указанных выше четырех основных мод. На рис. 1, *b* и *d* хорошо видно, что интенсивность спектров меняется при повышении температуры, а затем начинает уменьшаться в окрестности 950 K. Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению интенсивного рамановского спектра в PMN при $T > 1050$ K (см. рис. 1, *b* и *d*). Представленные на рис. 1 спектры и их температурные изменения хорошо согласуются с опубликованными ранее [16,18]. Анализ экспериментальных спектров рассеяния в окрестности 1050 K и выше (рис. 2) показал, что ситуация сложнее, чем считалась раньше [16]. Действительно, интенсивность спектров уменьшилась скачком более чем на порядок в окрестности $T_1 \approx 1050$ K, но мы, тем не менее, наблюдаем слабые линии на месте интенсивных линий, которые были видны при низких температурах (рис. 2). При $T > 1050$ K мы видим C- и D-моды в VV-поляризации и две моды A и B в VH-поляризации.

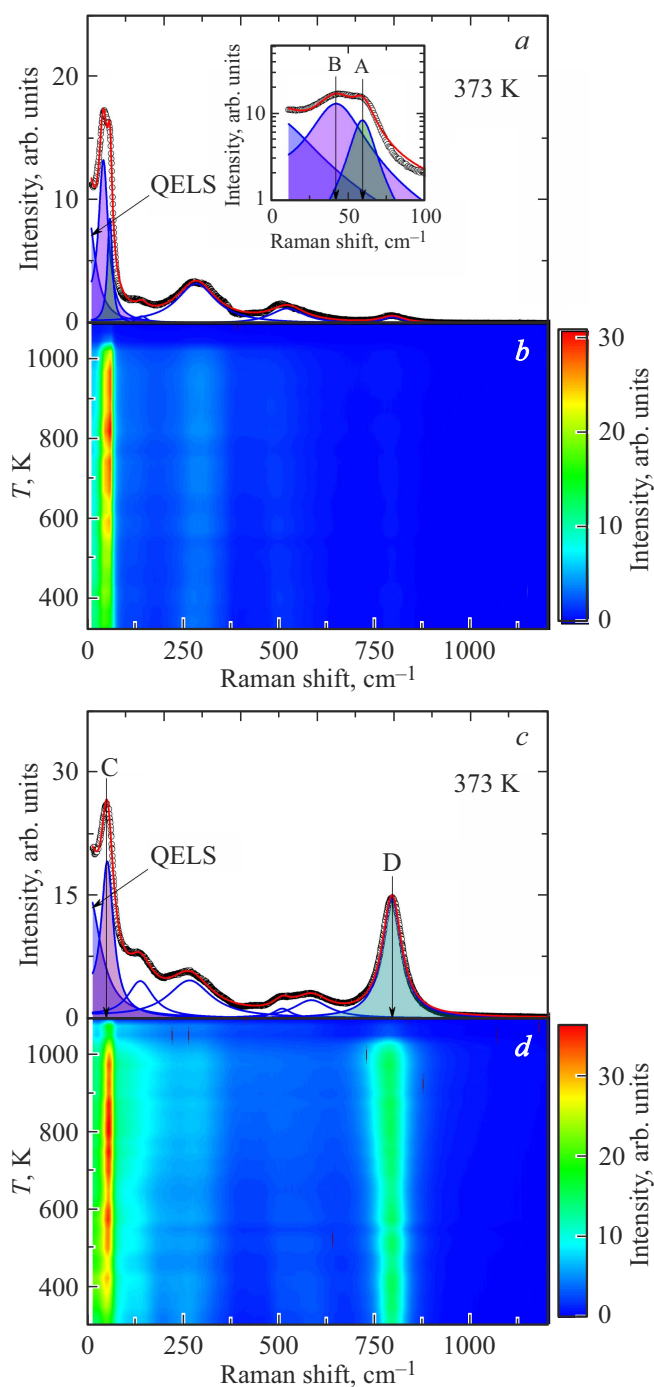


Рис. 1. Примеры рамановских спектров PMN при $T = 373$ K (с обработкой, см. текст) и их температурная эволюция: *a* и *b* — VH-поляризация; *c* и *d* — VV-поляризация. QELS — вклад квазиупругого рассеяния света. На рисунках *a* и *c* показаны результаты фиттинга данных (красная линия) с помощью уравнений (1) и (2). Экспериментальные данные показаны черными кружками.

Сохраняется и квазиупругое рассеяние в низкочастотной области рамановских спектров при $T > 1050$ K (см. рис. 2). Дополнительные особенности спектра, наблюдаемые при низких температурах, практически

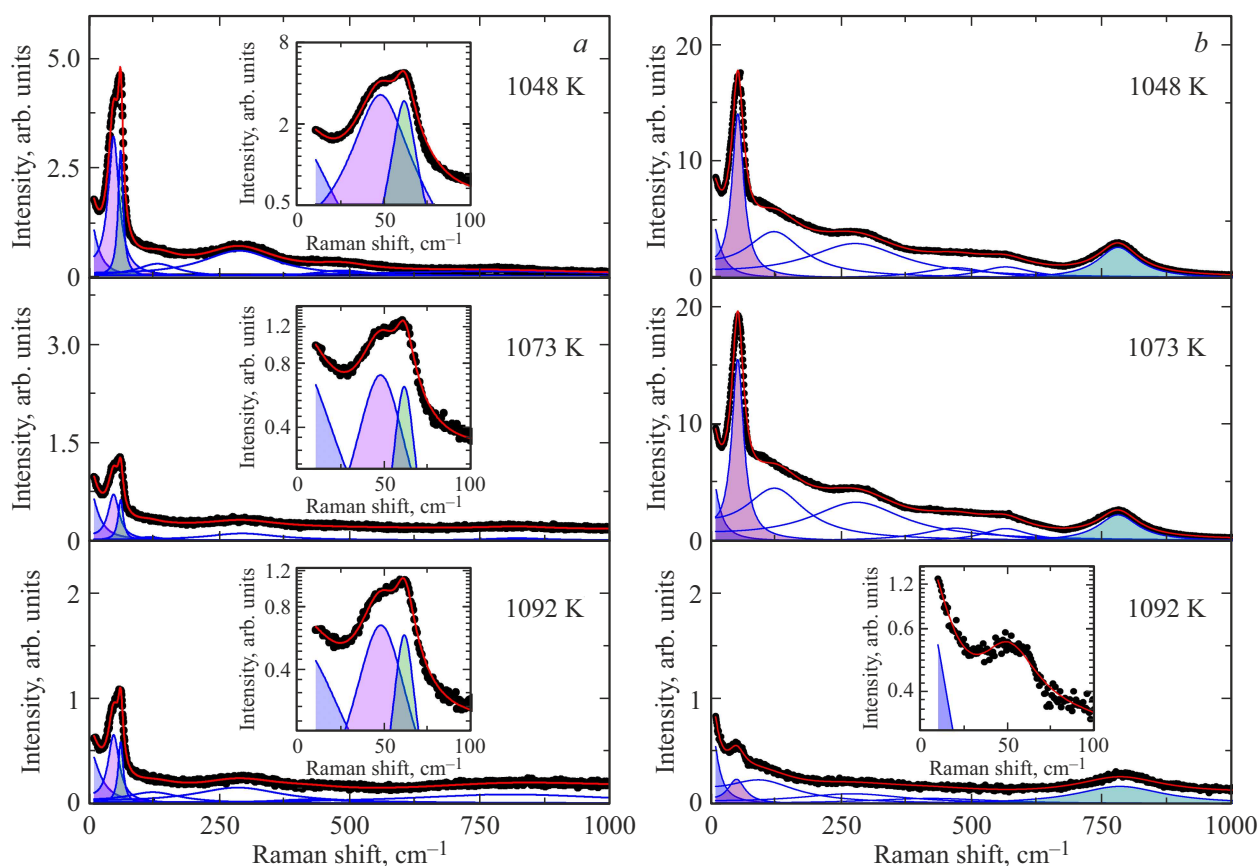


Рис. 2. Экспериментальные рамановские спектры PMN в высокотемпературной области: *a*) VN-поляризация, *b*) VV-поляризация. Показаны результаты фиттинга данных (красная линия) с помощью уравнений (1) и (2). Экспериментальные данные показаны черными кружками.

исчезают, кроме области спектра от 250 до 400 cm^{-1} , которая становится не поляризованной, наблюдаясь в обеих поляризациях (см. рис. 2). Нужно отметить, что температурные изменения спектра при $T_1 \approx 1050\text{ K}$ обратимы: понижение температуры приводит к восстановлению исходного рамановского спектра PMN.

Таким образом, наблюдаемая нами эволюция спектров рамановского рассеяния в PMN существенно отличается от литературных данных [16]. Это может быть связано с прогрессом в технике физического эксперимента (в т. ч. и при измерении температур), что позволило с высокой точностью проводить высокотемпературные измерения в режиме накопления данных. Представленные на рис. 2 слабые спектры рамановского рассеяния в PMN могут быть объяснены в предположении существования слабых искажений структуры перовскита. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по исследованию структуры PMN при $T > 1023\text{ K}$. Известные нам результаты рентгеноструктурных измерений PMN заканчиваются при 1023 K . Из них следует, что в высокотемпературной области ионы свинца находятся в вайкоффовских (Wyckoff) позициях перовскита, а искажения структуры определяются статистическим распределением ($1:2$) Mg^{2+} и Nb^{5+} в В-подрешетке кристалла. Таким образом,

в структуре PMN существуют два типа неэквивалентных кислородных октаэдров, в центре которых находятся Mg или Nb с различными ионными радиусами [8]. Статистическое распределение по объему кристалла этих неэквивалентных кислородных октаэдров приводит к локальным искажениям структуры перовскита, которые могут быть ответственны за появление слабых линий в рамановском рассеянии в PMN при $T > 1050\text{ K}$. Уменьшение температуры приводит к смещению ионов свинца в направлении типа $\langle 111 \rangle$ и/или $\langle 110 \rangle$, увеличению искажений кристаллической решетки PMN, и, видимо, к увеличению интенсивности рамановских спектров. Подобная корреляция в поведении свинца при одновременном увеличении интенсивности мод в рамановских спектрах обсуждалась в работе [19] и наблюдалась в кристаллах PMT при изменении температуры [20]. Дальнейшее охлаждение кристалла PMN приводит к формированию динамических полярных нанообластей, в основе которых находятся локальные искажения структуры перовскита [3–6].

Рассмотрим теперь температурные зависимости частоты, ширины на полувысоте (FWHM) и интенсивности рассматриваемых основных мод, полученных при фиттинге экспериментальных данных с помощью уравне-

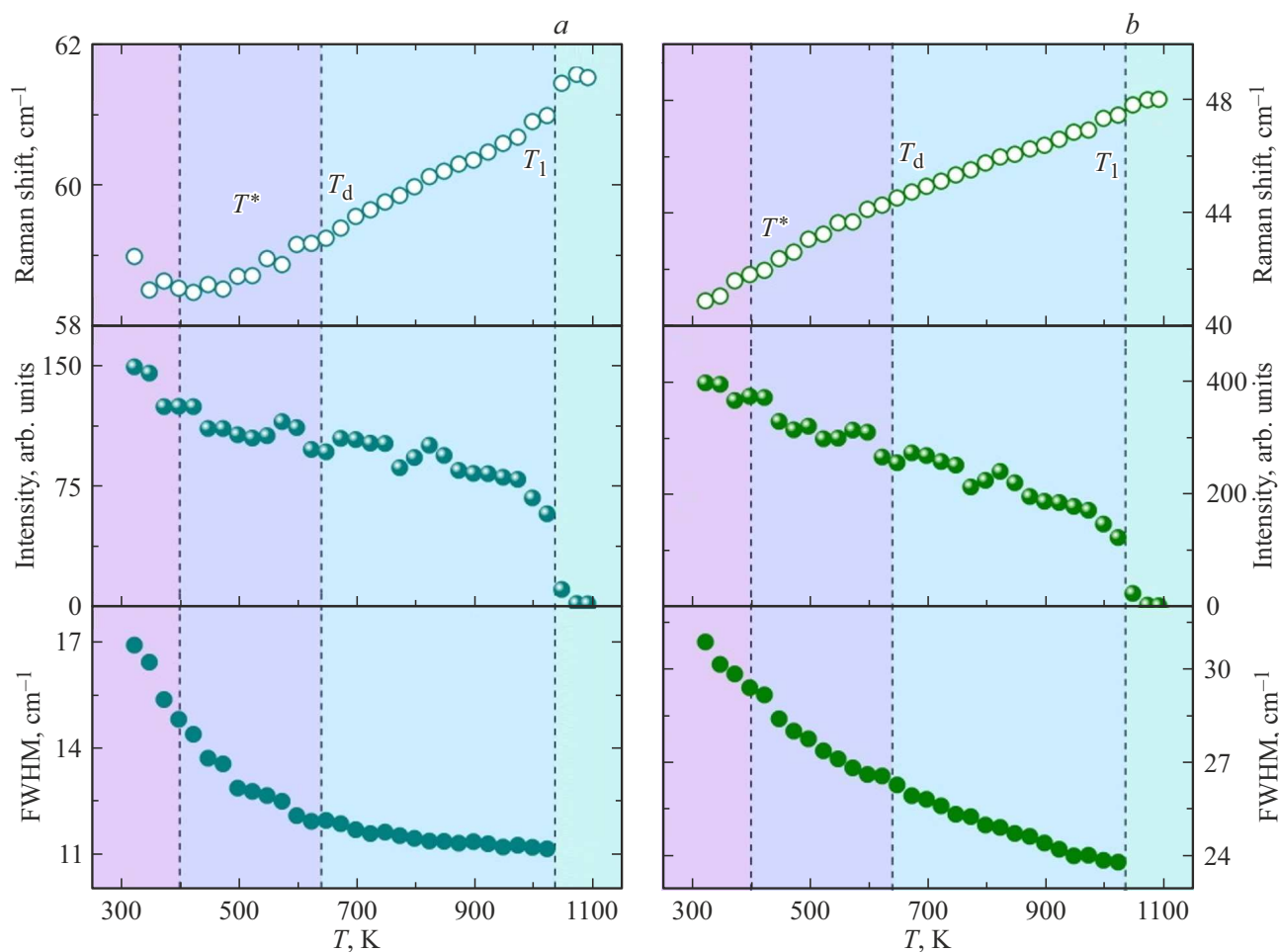


Рис. 3. Температурные зависимости частоты, интенсивности и ширины на полувысоте (FWHM) мод *a*) А и *b*) В в рамановских спектрах PMN с VN-поляризацией.

ний (1) и (2), представленных на рис. 3 и 4. Температурное поведение двух мод (А и В) в VN-поляризации рамановских спектров PMN показано на рис. 3. Хорошо видно, что интенсивности обеих мод монотонно уменьшаются при нагревании кристалла вплоть до температур 1000 К (рис. 3). Дальнейшее увеличение температуры приводит к скачкообразному уменьшению практически на 2 порядка интенсивности мод А и В в окрестности $T_1 \approx 1050$ К, а частоты соответствующих мод при этом демонстрируют слабые „изломы“ в температурных зависимостях $\nu_A(T)$ и $\nu_B(T)$ (рис. 3). Слабые „изломы“ могут быть связаны с увеличением погрешности в высокотемпературных измерениях и расчетах.

Анализируя температурное поведение частот мод А и В, нужно отметить, что моды „смягчаются“, увеличиваясь по ширине при уменьшении температуры (рис. 3). При этом не обнаружены аномалии в температурном поведении мод в окрестности T_d . Различия в поведении частот мод А и В наблюдаются в окрестности T^* , где мода А прекращает „смягчаться“, в то время как частота моды В продолжает свое уменьшение при охлаждении кристалла (рис. 3). Такое поведение мод А и В рас-

ходится с тем, что опубликовано в работе [18], где наблюдаются аномалии в окрестности T_d .

Температурное поведение мод С и D в рамановских спектрах PMN с VV-поляризацией показаны на рис. 4. Низкочастотная мода С (рис. 4, *a*) в окрестности T_1 существенно меняет интенсивность и демонстрирует небольшой излом в поведении частоты. Температурная зависимость интенсивности моды С при понижении температуры в окрестности T_d меняет характер изменений, резко увеличиваясь с понижением температуры. Частота этой моды „смягчается“ при охлаждении кристалла PMN, но в окрестности T^* становится температурно-независимой. Наблюдаемые нами изменения в поведении частоты С-моды отличаются от представленной в работе [18]. В поведении ширины моды С при изменении температуры аномалий не наблюдается.

Температурное поведение высокочастотной моды D (рис. 4, *b*) принципиально отличается от наблюдаемого поведения низкочастотных мод А, В и С. На рис. 4 хорошо видно, что частота моды D уменьшается, а ширина — увеличивается при нагревании кристалла PMN. так же, как и в случае изоструктурных кри-

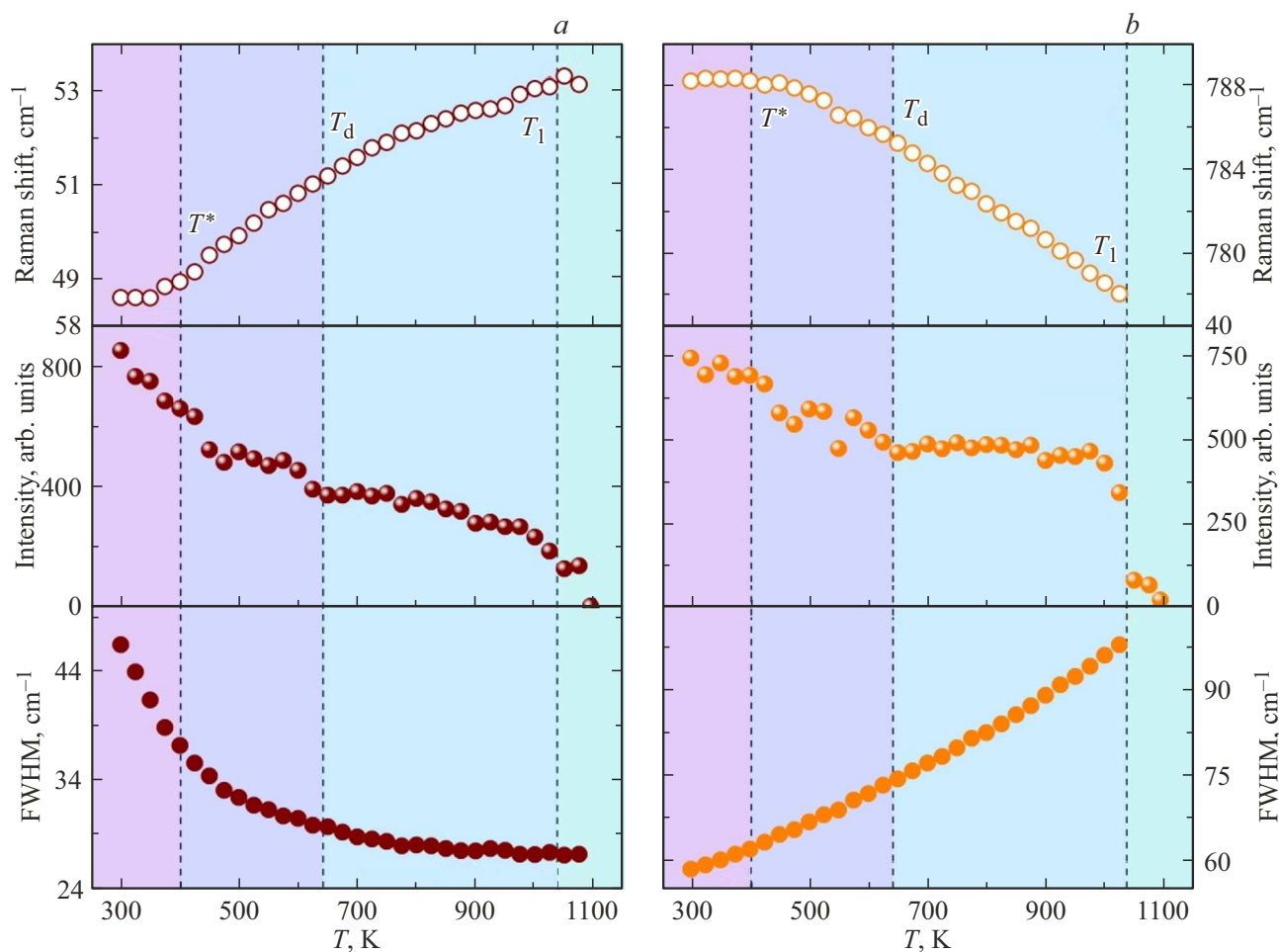


Рис. 4. Температурные зависимости частоты, интенсивности и ширины на полувысоте (FWHM) мод *a*) С и *b*) D в рамановских спектрах PMN с VV-поляризацией.

сталлов $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — PNN и $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — PCN [21,22]. В окрестности T_1 интенсивность моды D уменьшается скачком более чем на порядок, до значений, которые не позволяют корректно (с малой погрешностью) определить величины частоты и полуширины при $T > 1050$ K (см. рис. 2). Понижение температуры демонстрирует аномалию в зависимости $I_D(T)$ в окрестности T_d , ниже которой мы наблюдаем линейный рост интенсивности моды D. Аномалии в поведении интенсивностей мод С и D в окрестности T_d , по-видимому, связаны с формированием полярных нанодоменов. Рассмотренное нами поведение основных фононных линий имеет ту же тенденцию, что и в работе [18], а отмеченные различия могут быть связаны как с различной геометрией эксперимента (в настоящей работе — 180-градусная геометрия рассеяния и 90-градусная геометрия в работе [18]), так и различиями в методах обработки спектров рассеяния.

Суммируя наблюдаемые нами изменения в поведении основных мод в рамановских спектрах кристалла PMN при охлаждении, необходимо отметить отсутствие видимых аномалий в температурных зависимостях частот и

ширин, при выраженных изменениях в температурной эволюции интенсивности. Это является еще одним аргументом в пользу предположения об определяющей роли динамики ближнего порядка (локальных искажений, полярных нанодоменов и др.) в поведении рамановских спектров в PMN.

4. Заключение

Исследования высокотемпературной динамики решетки в кристаллах PMN проводились с помощью рамановского рассеяния света в диапазоне температур от 1100 до 300 K. В ходе проведенных измерений впервые было показано существование поляризованных слабых мод в спектрах рассеяния света, связанных с локальными искажениями структуры перовскита при температурах выше 1050 K. Эти локальные искажения возникают вследствие беспорядка в В-подрешетке перовскита, обусловленного статистическим распределением 1:2 ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} . Обнаружено скачкообразное увеличение (более чем на порядок) интенсивности наблюдавшихся

основных линий, при слабых аномалиях в температурных зависимостях частот в окрестности $T_1 \approx 1050$ К. Дальнейшее уменьшение температуры показало аномальное поведение интенсивности мод в VV-поляризованных рамановских спектрах в окрестности формирования динамических полярных нанодоменов ($T_d \approx 640$ К) в отсутствие аномалий частот и ширины обсуждаемых мод. Увеличение интенсивности мод в VH-поляризации при $T < 1050$ К мы наблюдаем во всем диапазоне температур. Такое поведение интенсивностей основных мод можно связать с увеличением смещения ионов свинца по выделенным направлениям типа $\langle 111 \rangle$ и/или $\langle 110 \rangle$ из вайкоффовских позиций при охлаждении кристалла PMN [8]. Остается открытым вопрос о механизмах резкого увеличения интенсивности линий в рамановских спектрах PMN в окрестности $T_1 = 1050$ К. Необходимы дальнейшие исследования структуры и динамики кристаллической решетки релаксорных сегнетоэлектриков в области высоких температур.

Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств госзадания Минобрнауки РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.A. Smolensky, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov, N.K. Yushin. *Ferroelectrics and Related Materials*. Gordon & Breach, N. Y. (1984). 421 p.
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 1, 241 (1987).
- [3] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 1, 31 (2006).
- [4] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. *Adv. Phys.* **60**, 2, 229 (2011).
- [5] M.E. Manley. In: *Frustrated Materials and Ferroic Glasses*. Springer Series in Materials Science, v. 275 / Eds T. Lookman, X. Ren. Springer, Cham, Switzerland (2018). P. 101.
- [6] S. Kamba. *APL Mater.* **9**, 2, 020704 (2021).
- [7] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 4, 1804 (1997).
- [8] P. Bonneau, P. Gamier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarri, A.W. Hewat, A. Morell. *J. Solid State Chem.* **91**, 2, 350 (1991).
- [9] B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, M. Roth. *Phys. Rev. B* **80**, 6, 064103 (2009).
- [10] G.A. Smolensky, I.G. Siny, R.V. Pisarev, E.G. Kuzminov. *Ferroelectrics* **12**, 1, 135 (1976).
- [11] G. Burns, B.A. Scott. *Solid State Commun.* **13**, 3, 423 (1973).
- [12] I.G. Siny, T.A. Smirnova. *Ferroelectrics* **90**, 1, 191 (1989).
- [13] I.G. Siny, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla. *J. Raman Spectr.* **29**, 5, 385 (1998).
- [14] I.G. Siny, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla. *Ferroelectrics Rev.* **2**, 1–2, 51 (2000).
- [15] A. Kania, K. Roleder, G.E. Kugel, M. Hafid. *Ferroelectrics* **135**, 1, 75 (1992).
- [16] I.G. Siny, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar, V.H. Schmidt. *Ferroelectrics* **226**, 1, 191 (1999).
- [17] I.G. Siny, R. Tao, R.S. Katiyar, R. Guo, A.S. Bhalla. *J. Phys. Chem. Sol.* **59**, 2, 181 (1998).
- [18] O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **68**, 10, 104107 (2003).
- [19] T. Egami, E. Mamontov, W. Dmowski, S.B. Vakhrushev. *AIP Conf. Proceed.* **677**, 1, 48 (2003).
- [20] S.G. Lushnikov, S.N. Gvasaliya, R. Katiyar. *Phys. Rev. B* **70**, 17, 172101 (2004).
- [21] Н.К. Деретц, А.И. Федосеев, Т.А. Смирнова, Дж.-Х. Ко, С.Г. Лушников. *Письма в ЖЭТФ* **120**, 10, 774 (2024). [N.K. Derets, A.I. Fedoseev, T.A. Smirnova, J.-H. Ko, S.G. Lushnikov. *JETP Lett.* **120**, 10, 741 (2024).]
- [22] Н.К. Деретц, А.И. Федосеев, Дж.-Х. Ко, С.Г. Лушников. *Письма в ЖЭТФ* **121**, 12, 952 (2025).

Редактор Е.В. Толстякова