

06,11

Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_m(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_n\text{Ti}_z\text{O}_3$ в широком диапазоне температур

© М.В. Таланов, С.П. Кубрин, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: mvtalanov@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2015 г.)

Исследованы диэлектрические спектры керамических образцов состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_m(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_n\text{Ti}_z\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$, $m = 0.4541$, $y = 0.0982$, $n = 0.1477$, $z = 0.3$) в широких диапазонах температур (10–873 К) и частот измерительного электрического поля (0.1–1000 кГц). Обнаружено, что при увеличении содержания $\text{Ba}^{2+}(x)$ происходит снижение температуры фазового перехода (от 418 К при $x = 0$ до 256 К при $x = 0.15$), реализуется переход из состояния нормального сегнетоэлектрика в состояние сегнетоэлектрика-релаксора (при $x \geq 0.025$), а также наблюдается исчезновение температурного гистерезиса зависимостей величины относительной диэлектрической проницаемости. Сделано предположение о существовании на $x-T$ -фазовой диаграмме исследуемых твердых растворов трикритической точки вблизи $x \sim 0.125$.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ № МК-3232.2015.2, МОН РФ (базовая и проектная части госзадания: темы № 1927, 213.01-2014/012-ВГ, задание № 3.1246.2014/К).

1. Введение

Материалы на основе твердых растворов (ТР) сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) и классического сегнетоэлектрика PbTiO_3 (PT) представляют значительный интерес для практического применения в различных устройствах: актюаторах, сенсорах и преобразователях [1,2]. Составы этих ТР из морфотропной области (МО), расположенной между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, демонстрируют экстремальные значения пьезоэлектрических, диэлектрических, оптических и пироэлектрических параметров [2–5].

Однако бинарные системы на основе перечисленных выше соединений характеризуются одномерной МО, и поэтому экстремальные свойства вблизи нее проявляются в весьма узком концентрационном интервале, что ограничивает выбор материалов на основе данных систем. Увеличение числа компонентов ТР позволяет конструировать системы с многомерными МО [6], в результате чего существенно возрастают возможности выбора ТР с заданными сочетаниями параметров. В связи с этим перспективно исследование многокомпонентных систем, включающих СЭР и PT, характеризующихся наличием МО и обладающих большим разнообразием электрофизических свойств.

Но, несмотря на многообещающие перспективы использования, промышленное освоение керамик на основе СЭР и PT осложнено технологическими трудностями, связанными прежде всего с особенностями фазообразования структуры перовскита — появлени-

ем несегнетоэлектрической пироклорной фазы типа PbNb_2O_7 при синтезе [7], в результате чего происходит существенное снижение пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик материалов. Одним из способов стабилизации структуры перовскита является введение в А-подрешетку ионов Ba^{2+} , частично замещающих Pb^{2+} . Обладая меньшими по сравнению с Pb^{2+} электроотрицательностью и поляризующим действием, а также бóльшим ионным радиусом (1.26 Å (Pb^{2+}) и 1.38 Å (Ba^{2+}) при координационном числе 6 по Белову и Бокию), катионы Ba^{2+} приводят к снижению степени ковалентности А–О-связей [8] и, как следствие, к стабилизации структуры перовскита. Кроме того, модифицирование этим щелочно-земельным элементом способствует изменению зеренного строения, размытию температурного максимума диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и усилению релаксорных свойств материалов [9–13].

Ранее нами были исследованы ТР многокомпонентной системы PMN–PNN–PZN–PT с широкой вариацией электрофизических параметров при изменении химического состава [14–18]. Было показано, что при модифицировании барием многокомпонентных ТР с составами из МО наблюдается понижение температуры максимума T_m относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$, усиление его размытия и сдвига T_m в сторону высоких температур при увеличении частоты f измерительного электрического поля, что свойственно СЭР [18]. Однако для образцов с содержанием Ba^{2+} $x \geq 0.1$ были характерны значения T_m , сопоставимые с нижним пределом измерений (~ 300 К). В результате наблюдаемая последовательность изменений

электрофизических свойств классический сегнетоэлектрик (СЭ) → СЭР → параэлектрик является справедливой только в диапазоне температур, ограниченном комнатной. Для установления полной картины эволюции электрофизических свойств, вызванной модифицированием исследуемых ТР барием, необходимо провести диэлектрические измерения в широком диапазоне температур, что и стало целью настоящей работы.

2. Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования служили керамики состава $Pb_{1-x}Ba_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_zO_3$ ($x = 0-0.15$, $m = 0.4541$, $y = 0.0982$, $n = 0.1477$, $z = 0.3$). Выбор ТР обусловлен близостью к МО системы и высокими значениями электрофизических параметров [15], что делает их перспективными для практического применения.

Экспериментальные образцы представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с нанесенными (путем двукратного вжигания) на плоские торцевые поверхности серебросодержащими электродами.

Диэлектрические измерения были выполнены с помощью станков, включающих LCR-meter Agilent E4980A (в интервале температур 298–873 К) и анализатор импеданса Wayne Kerr 6500B (в интервале температур 10–325 К) на частотах измерительного электрического поля $f = (0.1-1000)$ kHz. Образцы охлаждались в камере гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-150.

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования „Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел“ НИИ физики Южного федерального университета.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены наиболее характерные зависимости величины ϵ/ϵ_0 , измеренной при различных значениях f , от температуры при охлаждении образцов с $x = 0, 0.025$ и 0.125 . Обнаружено, что с увеличением содержания Ba^{2+} от $x = 0$ до $x = 0.15$ происходит значительное снижение T_m и максимальных значений ϵ/ϵ_0 от 418 К и 18 000 до 256 К и 12 500 соответственно ($f = 1$ kHz). Это связано с тем, что введение ионов Ba^{2+} в А-подрешетку приводит к уменьшению степени ковалентности химических А–О-связей за счет меньшей электроотрицательности и поляризующего действия последних по сравнению с Pb^{2+} .

На зависимостях $\epsilon/\epsilon_0(T)$ всех исследуемых ТР обнаружены сильно релаксирующие максимумы ϵ/ϵ_0 при $T \sim 650-750$ К, форма которых несколько сглаживается при увеличении содержания Ba^{2+} . Развитие подобных релаксационных процессов в монокристаллах PMN–PT

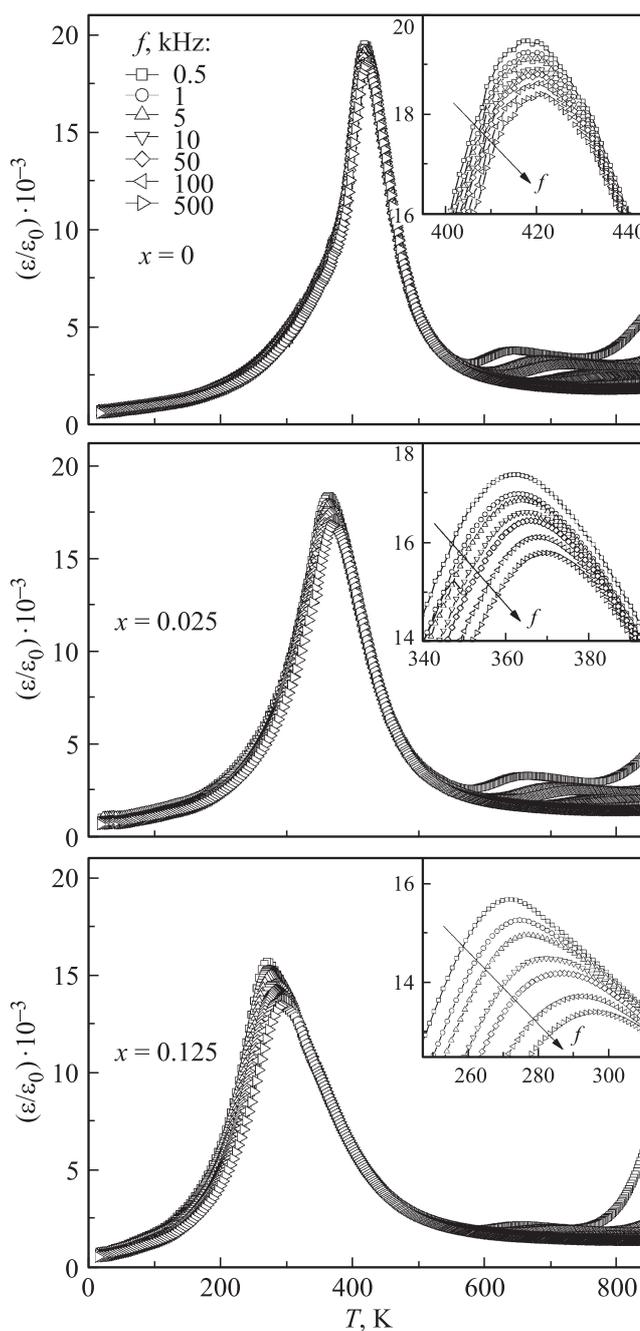


Рис. 1. Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ исследуемых ТР с $x = 0, 0.025$ и 0.125 , полученные при различных значениях f .

связывается с движением кислородных вакансий [19]. Керамики с $x = 0$ характеризуются отсутствием существенной зависимости от f положения T_m , связанного с фазовым переходом (ФП) в параэлектрическое (ПЭ) состояние. Положение максимумов ϵ/ϵ_0 образцов с $x = 0.025-0.15$, напротив, зависит от f (значения T_m сдвигаются в сторону более высоких температур, форма пиков размывается, а максимальные значения ϵ/ϵ_0 снижаются при увеличении f), что является характерной особенностью СЭР. Для количественной оценки зави-

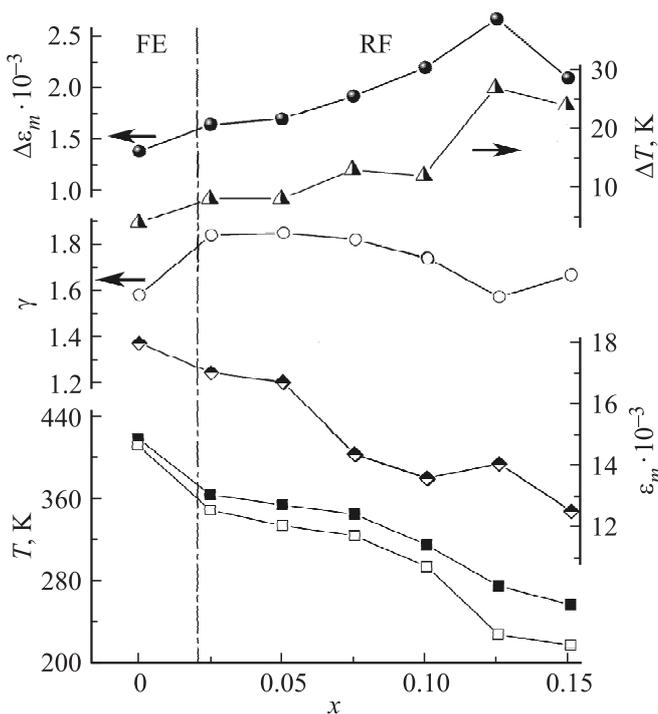


Рис. 2. Зависимости T_m (темные квадраты), T_{VF} (светлые квадраты), ε_m , γ , ΔT и $\Delta\varepsilon_m$ от содержания Ba^{2+} (x). Штрихпунктирной линией показана граница раздела сегнетоэлектрической (FE) и релаксорной (RF) фаз.

симостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ материалов с различным характером проявления сегнетоэлектрических свойств (СЭР, нормальные СЭ), как правило, используют эмпирическое соотношение [20]:

$$(1/\varepsilon) - (1/\varepsilon_m) = (T - T_m)^2/C,$$

где C — постоянная Кюри, ε_m — значение $\varepsilon/\varepsilon_0$ при $T = T_m$, а γ — степень размытия сегнетоэлектрического ФП, которая варьируется в пределах от 1 для нормальных (классических) СЭ до 2 для идеальных СЭР. Зависимости параметров γ , T_m , ε_m , а также ΔT ($\Delta T = T_{m2} - T_{m1}$, где T_{m1} , T_{m2} — температуры максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0$, полученные при $f_1 = 100$ Hz и $f_2 = 500$ kHz) и $\Delta\varepsilon_m$ ($\Delta\varepsilon_m = \varepsilon_{m1} - \varepsilon_{m2}$, где ε_{m1} , ε_{m2} — максимальные значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ при $f_1 = 100$ Hz и $f_2 = 500$ kHz) от содержания Ba^{2+} приведены на рис. 2. Видно, что при $x \geq 0.025$ наблюдается существенное изменение параметров γ , ΔT и $\Delta\varepsilon_m$ от свойственных для нормальных (классических) СЭ при $x = 0$ (1.581, 4 K и 1400 соответственно) до типичных для СЭР при $x = 0.025-0.150$ (1.665–1.848, 8–27 K и 1600–2600 соответственно). Это свидетельствует об усилении релаксорных свойств в указанном диапазоне x .

Изовалентное замещение в А-подрешетке стереоактивных ионов Pb^{2+} с неподеленной парой электронов ионами Ba^{2+} со сферическим (изотропным) распределением электронной плотности приводит к сни-

жению степени направленности (степени ковалентности) химических А–О-связей и возникновению локальных электрических полей за счет кристаллохимической неоднородности. Возникновение последних способствует диффузным смещениям атомов В-подрешетки и, как следствие, усилению релаксорных свойств [21]. Как было отмечено в [22], в случае СЭР $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$, добавление Ba^{2+} может приводить к переходу из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние. За счет большего ионного радиуса Ba^{2+} по сравнению с Pb^{2+} вблизи Ва октаэдр BO_6 искажены вдоль направления $\langle 111 \rangle$, и Pb–О-связи становятся короче в плоскости $\{111\}$. Таким образом, возникают локальные упругие поля, подавляющие дальний сегнетоэлектрический порядок и приводящие к проявлению релаксорных свойств, а следовательно и к изменению доменной структуры. Это может приводить к существенному снижению T_m и размытию максимума на зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (рис. 1). Аналогичный эффект наблюдался и в других случаях изовалентного замещения катионов Pb^{2+} в А-позиции [8–10,23,24]. Так, в [24] отмечено, что при добавлении Sr (электронного аналога Ва) в керамике на основе $Pb(Zr,Ti)O_3$ происходит усложнение доменной структуры и значительное уменьшение размеров доменов. В ТР состава $(Pb_{0.94-x}La_{0.04}Ba_x)[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.84}Ti_{0.16}]O_3$ при модифицировании Ba^{2+} наблюдается разбиение антисегнетоэлектрических доменов микрометрового размера на ансамбли нанодоменов [25], в результате чего происходит переход антисегнетоэлектрик–СЭР.

Эффект химического замещения за счет различных ионных радиусов (в нашем случае Pb^{2+} и Ba^{2+}) может быть рассмотрен как химическое давление, действующее аналогично внешнему гидростатическому давлению [26,27]. Диэлектрические свойства ТР СЭР с титанатом свинца (PMN–PT и PZN–PT) вблизи МО при гидростатическом давлении были изучены в ряде работ [28–31]. Действие высокого гидростатического давления приводит к размытию сегнетоэлектрического ФП, снижению T_m и усилению релаксорных свойств аналогично наблюдаемому в нашем эксперименте. Согласно [28], при увеличении гидростатического давления (более 5 kbar) в ТР PZN–9.5PT происходит индуцированный давлением переход нормальный СЭ → СЭР. В [31] на примере $\langle 111 \rangle$ -ориентированного монокристалла PMN–0.32PT показано исчезновение доменной структуры при увеличении давления выше 3 GPa.

Следует отметить, что проведенные в этой работе дополнительные исследования низкотемпературной части диэлектрического спектра позволили построить более полную диаграмму (рис. 2) по сравнению с приведенной в [18], где нижний предел измерений был ограничен комнатной температурой. Установлено, что наблюдаемый при $x \geq 0.125$ в [18] переход в ПЭ-состояние при комнатной температуре является следствием смещения T_m этих ТР в область низких температур.

Параметры диэлектрического отклика исследуемых твердых растворов

Параметр	x						
	0	0.025	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150
T_{VF}, K	411	348	333	323	293	227	217
E_a, eV	0.00388	0.00927	0.0121	0.0135	0.016	0.0297	0.0269
$T_m - T_{VF}, K$	7	15	20	21	21	47	39
T_m, K	418	363	353	344	314	274	256

Зависимость T_m исследуемых ТР от f хорошо описывается законом Фогеля–Фулчера:

$$f = f_0 \exp[-E_a/k(T_m - T_{VF})],$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_a (в нашем примере $f_0 \sim 10^{11}$), k — постоянная Больцмана, T_{VF} — температура Фогеля–Фулчера, связываемая в литературе с „замораживанием“ электрических диполей [32]. С увеличением x в исследуемом диапазоне концентраций величина E_a возрастает практически на порядок (см. таблицу), что согласуется с наблюдаемым нами усилением релаксорных свойств. При $x = 0.05–0.10$ реализуются величины $E_a \approx 0.012–0.016$ eV, сопоставимые со значениями в СЭР со спонтанным переходом в сегнетоэлектрическое состояние $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ($E_a \approx 0.023$ eV [32]) и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ($E_a \approx 0.014$ eV [32]), а также в ТР $0.75PMN–0.25PT$ ($E_a \approx 0.017$ eV [33]). Однако максимальные значения E_a (~ 0.03 eV), наблюдаемые при $x = 0.125$, не достигают величин E_a канонического СЭР с устойчивым релаксорным состоянием PMN ($E_a \approx 0.071$ eV [32]). Немонотонное поведение зависимости $E_a(x)$, так же как и ϵ_m , ΔT и $\Delta\epsilon_m$ с максимумом при $x = 0.125$ не удается объяснить исходя из кристаллохимических соображений. Кроме того, следует отметить, что при увеличении содержания Ba^{2+} происходит

снижение значений T_{VF} и возрастание разницы между T_m и T_{VF} . Последнее, по всей видимости, является следствием расширения области существования эргодичного состояния. Аналогичное поведение диэлектрических параметров наблюдалось при модифицировании барьером и других СЭР, например $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ [34].

На рис. 3 представлены наиболее характерные зависимости величины ϵ/ϵ_0 от температуры при нагреве и охлаждении образцов с $x = 0, 0.025, 0.100$ и 0.150 . Видно, что для немодифицированных керамик с $x = 0$ характерен значительный (~ 6 К) температурный гистерезис прямого и обратного хода ϵ/ϵ_0 , что является отличительной чертой ФП первого рода. Увеличение содержания Ba^{2+} приводит к уменьшению температурного гистерезиса, и при $x = 0.150$ он вообще не наблюдается, что характерно для ФП второго рода. Это позволяет сделать вывод об изменении характера ФП при насыщении системы Ba^{2+} .

Согласно теории ФП второго рода Ландау [35], для термодинамических потенциалов не ниже шестой степени по параметру порядка на фазовой диаграмме линия переходов второго рода непрерывно переходит в линию ФП первого рода в критической точке ФП второго рода (трикритической точке). Известно, что вблизи особых элементов фазовых диаграмм (трикритические точки, критические точки типа жидкость–пар и т.д.) функции (температурные, концентрационные и др.) откликов, в частности ϵ/ϵ_0 , имеют экстремумы [36–38]. Повышение значений ϵ_m наблюдалось, например, вблизи трикритической точки при изменении химического состава ТР $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ [39], вблизи критической точки типа жидкость–пар при воздействии внешнего электрического поля на $BaTiO_3$ [40], PMN–PT [41] и PZN–PT [42], а также при действии магнитного поля на мультиферроик $BiMn_2O_5$ [43]. В случае изучаемых нами ТР наблюдается локальный максимум на концентрационной зависимости ϵ_m (а также ΔT и $\Delta\epsilon_m$) при $x = 0.125$ вблизи предполагаемой трикритической точки (рис. 2). О возможных структурных мотивах в проявлении диэлектрических свойств свидетельствует и усиление дисперсии $\Delta\epsilon_m$ вблизи $x = 0.125$, которая в некоторой степени является индикатором метастабильности объектов [44]. Кроме того, ранее нами было также сделано предположение о существовании критической точки на $E–T$ фазовых диаграммах исследуемых ТР с $x = 0.050$ [45].

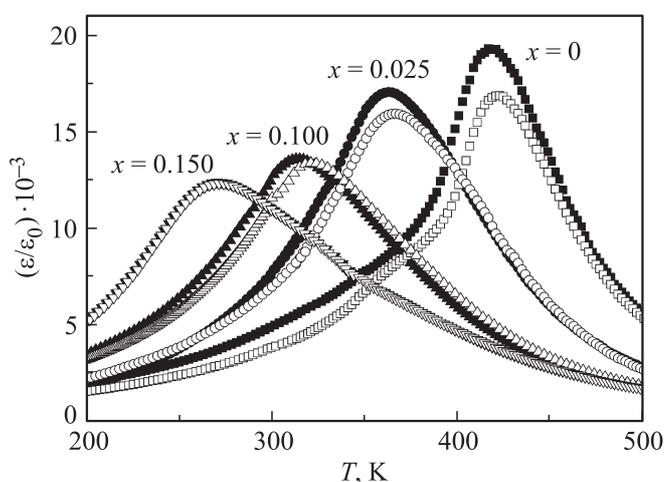


Рис. 3. Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ исследуемых ТР с $x = 0, 0.025, 0.100$ и 0.150 , полученные при $f = 1$ kHz во время нагрева (светлые) и охлаждения (темные символы).

4. Заключение

В работе изучены особенности диэлектрических откликов ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_m(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_n\text{Ti}_z\text{O}_3$ ($x=0-0.15$, $m=0.4541$, $y=0.0982$, $n=0.1477$, $z=0.3$) в широких диапазонах температур (10–873 К) и частот измерительного электрического поля (0.1–1000 кГц). Обнаружено, что при увеличении содержания Ba^{2+} происходит снижение T_m от 418 К при $x=0$ до 256 К при $x=0.15$ ($f=1$ кГц), а также снижение T_{VF} , возрастание значений E_a (практически на порядок) и $T_m - T_{VF}$. Последнее может свидетельствовать о расширении области существования эргодичного состояния при модифицировании барьером. Последнее может свидетельствовать о расширении области существования эргодичного состояния при модификации барьером. С ростом x наблюдается также исчезновение температурного гистерезиса зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, что свидетельствует об изменении характера фазового перехода от первого рода ко второму.

На основании анализа диэлектрических спектров построена диаграмма, согласно которой при $x \geq 0.025$ происходит переход из состояния нормального сегнетоэлектрика в состояние сегнетоэлектрика–релаксора. Сделано предположение о существовании на $x-T$ -фазовой диаграмме исследуемых ТР трикритической точки вблизи $x \sim 0.125$.

Список литературы

- [1] S. Zhang, F. Li. *J. Appl. Phys.* **111**, 031 301 (2012).
- [2] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [3] D.-S. Paik, S.-E. Park, S. Wada, S.-F. Liu, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **85**, 1080 (1999).
- [4] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников. *ФТТ* **48**, 1, 95 (2006).
- [5] X. Wan, H. Xu, T. He, D. Lin, H. Luo. *J. Appl. Phys.* **93**, 4766 (2003).
- [6] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Новая книга, Ростов н/Д (2001). Т. 1, 2. 900 с.
- [7] H.C. Ling, M.F. Yan, W.W. Rhodes. *J. Mater. Sci.* **24**, 541 (1989).
- [8] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [9] J.-K. Lee, S.-G. Kang, H. Kim. *J. Mater. Sci.* **33**, 693 (1998).
- [10] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham, L.E. Cross. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 119 (1987).
- [11] R.R. Vedantam, V. Subramanian, V. Sivasubramanian, V.R.K. Murthy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7392 (2003).
- [12] S. Shinohara, J.-G. Baek, T. Isobe, M. Senna. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3208 (2000).
- [13] Q. Zhang, S. Jiang, Y. Zeng, Z. Xie, G. Fan, Y. Zhang, Y. Yu, J. Wang, X. Qin. *J. Mater. Sci. Engin. B* **176**, 816 (2011).
- [14] М.В. Таланов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. *ФТТ* **54**, 930 (2012).
- [15] М.В. Таланов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. *Неорган. материалы* **48**, 455 (2012).
- [16] М.В. Таланов, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. *Неорган. материалы* **49**, 1027 (2013).
- [17] М.В. Таланов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. *Неорган. материалы* **50**, 1154 (2014).
- [18] M.V. Talanov, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko. *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 838 (2015).
- [19] C. Wang, M. Zhang, W. Xia. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1521 (2013).
- [20] K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **44**, 55 (1982).
- [21] S. Komine, E. Iguchi. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2043 (2002).
- [22] V. Marinova, B. Mihailova, T. Malcherek, C. Paulmann, K. Lengyel, L. Kovacs, M. Veleva, M. Gospodinov, B. Güttler, R. Stosch, U. Bismayer. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, L385 (2006).
- [23] H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee, N. Jones, H. Thomas. *J. Europ. Ceram. Soc.* **21**, 1371 (2001).
- [24] B.-Y. Ahn, N.-K. Kim. *J. Amer. Ceram. Soc.* **83**, 1720 (2000).
- [25] Y. Xu, H. Guo, X. Liu, Y. Feng, X. Tan. *J. Amer. Ceram. Soc.* **97**, 206 (2014).
- [26] G. Prando, P. Bonfà, G. Profeta, R. Khasanov, F. Bernardini, M. Mazzani, E.M. Bruning, A. Pal, V.P.S. Awana, H.-J. Grafe, B. Buchner, R. De Renzi, P. Carretta, S. Sanna. *Phys. Rev. B* **87**, 064 401 (2013).
- [27] Z.L. Dun, M. Lee, E.S. Choi, A.M. Hallas, C.R. Wiebe, J.S. Gardner, E. Arrighi, R.S. Freitas, A.M. Arevalo-Lopez, J.P. Attfield, H.D. Zhou, J.G. Cheng. *Phys. Rev. B* **89**, 064 401 (2014).
- [28] G.A. Samara, E.L. Venturini, V.H. Schmidt. *Phys. Rev. B* **63**, 184 104 (2001).
- [29] G.A. Samara, E.L. Venturini. *Phase Trans.* **79**, 21 (2006).
- [30] A.A. Bokov, A. Hilzner, M. Szafranski, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **76**, 184 116 (2007).
- [31] M. Ahart, S. Sinogeikin, O. Shebanova, D. Ikuta, Z.-G. Ye, H.-K. Mao, R.E. Cohen, R.J. Hemley. *Phys. Rev. B* **86**, 224 111 (2012).
- [32] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 343 (1994).
- [33] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **65**, 144 113 (2002).
- [34] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая. Письма в ЖТФ. **25**, 5, 47 (1999).
- [35] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 583 с.
- [36] R. Pirc, Z. Kutnjak, N. Novak. *J. Appl. Phys.* **112**, 114 122 (2012).
- [37] M. Iwata, Z. Kutnjak, Y. Ishibashi, R. Blinc. *Jpn. Phys. Soc. Jap.* **77**, 034 703 (2008).
- [38] A.A. Heitmann, G.A. Rossetti, jr. *J. Amer. Ceram. Soc.* **97**, 1661 (2014).
- [39] A.W. Liu, X. Ren. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257 602 (2009).
- [40] N. Novak, R. Pirc, Z. Kutnjak. *Phys. Rev. B* **87**, 104 102 (2013).
- [41] Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc. *Nature* **441**, 956 (2006).
- [42] M. Iwata, Y. Ishibashi. *Phase Trans.* **84**, 753 (2011).
- [43] J.W. Kim, S.Y. Haam, Y.S. Oh, S. Park, S.-W. Cheong, P.A. Sharma, M. Jaime, N. Harrison, J.H. Han, G.-S. Jeon, P. Coleman, K.H. Kim. *PNAS* **106**, 15 573 (2009).
- [44] D. Viehland, J.-F. Li, X. Da, Z. Xu. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1545 (1996).
- [45] М.В. Таланов, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко, Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, А.В. Турик. *ФТТ* **56**, 589 (2014).