

04,06,13

Аномальное поведение теплоемкости в окрестности „размытого фазового перехода“ в кристалле $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© Н.К. Дерез¹, А.В. Карташев^{2,3}, М.В. Горев², А.И. Федосеев¹, С.Г. Лушников^{1,¶}

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

² Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН —
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого,
Красноярск, Россия

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

Поступила в Редакцию 15 августа 2026 г.

В окончательной редакции 20 августа 2026 г.

Принята к публикации 26 августа 2026 г.

Представлены результаты измерений теплоемкости (C_p) кристалла релаксорного сегнетоэлектрика (релаксора) $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN) с помощью адиабатического калориметра в температурном интервале от 8 до 360 К, включая область фазового превращения в релаксорное состояние. В окрестности 19 К в зависимости $C_p(T)$ PCN обнаружен вклад, подобный наблюдаемому ранее в других перовскитах, в т.ч. и релаксорах. В окрестности широкого частотно-зависимого максимума ($T_m \approx 260$ К на частоте 1 kHz) диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega, T)$ обнаружена избыточная теплоемкость (ΔC_p). Анализ температурной зависимости $\Delta C_p(T)$ показал существование двух максимумов, один при $T_m \approx 260$ К, другой — в окрестности 300 К. Полученные результаты обсуждаются в рамках современных представлений физики релаксорных сегнетоэлектриков.

Ключевые слова: релаксорный сегнетоэлектрик, перовскит, ближний порядок, динамика решетки.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63909.10524

1. Введение

Кристаллы $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN) принадлежат семейству релаксорных сегнетоэлектриков с общей формулой $\text{AB}'\text{V}''\text{O}_3$ [1–4]. Открытые в середине XX в. Г.А. Смоленским и его сотрудниками релаксоры остаются объектами активных исследований. Это связано как с фундаментальной проблемой модификации динамики решетки в частично разупорядоченных кристаллах, так и широким применением релаксоров в промышленности из-за их уникальных электромеханических свойств. Характерной особенностью релаксоров является широкая, частотно-зависимая аномалия диэлектрического отклика, растянутая на сотни градусов и не связанная со структурным фазовым переходом [1–4]. В окрестности этой аномалии, называемой „размытым фазовым переходом“ [1], наблюдаются растянутые по температуре частотно-зависимые аномалии скорости и затухания акустических фононов [1,3,5], пьезоотклика [1] и ряда других свойств. Долгая история исследований релаксоров так и не привела к созданию общепринятой модели механизма возникновения релаксорного сегнетоэлектрического состояния, несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования [1–4,6–10]. Единственно, в чем сходятся все ученые, так это в ключевой роли ближнего порядка, возникающего на базе

локальных искажений и смещений в А- и В-подрешетках перовскита. Эти локальные искажения возникают в высокотемпературной фазе и при охлаждении кристалла формируют полярные нанообласти (PNRs) [1–4,11]. Динамика этих нанообластей, их взаимодействие с кристаллической решеткой определяет гигантские значения электромеханического отклика релаксоров [8–10].

Кристаллы PCN были выращены в числе первых релаксорных соединений [12], но долгое время оставались малоизученными. Исследование релаксоров с магнитоактивными ионами в В-подрешетке перовскита в начале XX в. позволило выделить новую группу — релаксоров-мультиферроиков [13]. Кристаллы PCN были вероятными кандидатами в эту группу, что и определило начало активных исследований этого соединения. Диэлектрические измерения в широком температурном диапазоне показали отсутствие аномалий, характерных для структурных фазовых переходов [14]. Это свидетельствует о сохранении кубической симметрии ($Pm3m$, $a = 4.03$ Å [15]) вплоть до гелиевых температур. Широкий частотно-зависимый максимум диэлектрической проницаемости ($\epsilon'(\omega, T)$) наблюдается в окрестности $T_m \approx 260$ К (на частоте 1 kHz) [14]. Исследования температурного поведения магнитной восприимчивости показали ее парамагнитный характер вплоть до 60 К [16].

Фононную подсистему PCN исследовали с помощью рамановской и мандельштам-бриллюэновской спектроскопии [17,18]. Показано, что спектры рамановского рассеяния в PCN [17,18] подобны тем, что наблюдаются в модельном релаксоре $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN): наблюдаются четыре поляризованные фононные моды (запрещенные правилами отбора в кубических перовскитах) и квазиупругое рассеяние света. Можно предположить, что механизм возникновения рамановского спектра в PCN такой же, как и в других соединениях семейства релаксорных сегнетоэлектриков. В основе этого механизма лежат локальные искажения кислородных октаэдров и смещения ионов свинца из идеальных вайкоффовских позиций перовскита [19,11]. Высокотемпературное поведение рамановских спектров PCN соответствует тому, что наблюдается в других релаксорах. Но в области „размытого фазового перехода“ оптические фононы демонстрируют дополнительные аномалии, в отличие от их поведения в случае модельных соединений этого семейства [18]. Более ярко проявляются „нерелаксорные“ особенности динамики решетки PCN в поведении акустических фононов: отсутствует широкая размытая аномалия скорости и затухания в окрестности T_m [17]. Отличие PCN от, например, модельного релаксора PMN в том, что Co, входящий в В-подрешетку перовскита, может иметь валентность 2 или 3. Действительно, существование и Co^{2+} , и Co^{3+} в объеме образца PCN при комнатной температуре показано экспериментами по спектроскопии поглощения рентгеновского излучения вблизи края поглощения (XANES) [16]. Детальные низкотемпературные исследования диэлектрического отклика, петель диэлектрического гистерезиса и проводимости показали, что фазовое превращение в релаксорное состояние в окрестности 260 К сопровождается зарядовым фазовым расслоением [14]. При этом характер проводимости меняется от объемной (в высокотемпературной области) к локализованной в окрестности 300 К [14]. Динамические полярные нанодомены, возникшие в высокотемпературной фазе в окрестности 300 К, сменяются статическими [17] и локальными [14], с барьерами 0.77 эВ. В результате возникают два типа полярных нанодоменов, с преимущественным содержанием Co^{2+} или Co^{3+} . В интервале температур от 225 до 125 К перезарядка ионов $\text{Nb}^{5+}-\text{Nb}^{4+}$ e_g -электронами обуславливает связь между парами этих локальных полярных областей. При $T < 150$ К наблюдаются области фазового расслоения с барьерами 0.3 эВ, обусловленные конечной вероятностью туннелирования e_g -электронов между ионами Co^{2+} и Co^{3+} . Механизм фазового зарядового расслоения в PCN подобен тому, что предложен для манганитов RMnO_3 и ряда других соединений [20]. Указанные здесь особые точки в динамике ближнего порядка (полярных нанодоменов) отмечаются и в поведении оптических фононов [17].

Это мотивировало нас провести калориметрические исследования кристалла PCN в широком интервале

температур, акцентируя внимание на поведении теплоемкости в окрестности „размытого фазового перехода“. Полученные результаты обсуждаются в рамках современных представлений физики релаксорных сегнетоэлектриков.

2. Материалы и методы

Исследования теплоемкости проводились на монокристаллах PCN, выращенных методом спонтанной кристаллизации [15]. Средний размер выращенных кристаллов составлял $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$. Состав и структуру выращенных кристаллов определяли с помощью рентгенодифракционных методов.

Эксперименты по исследованию теплоемкости были выполнены на адиабатическом калориметре в температурном интервале 8–360 К. Адиабатические условия обеспечивались поддержанием в измерительной камере высокого вакуума, $10^{-6}-10^{-5} \text{ mbar}$, и температурно-регулируемым тепловым экраном, исключаящим теплообмен образца с окружающей средой. Температура образца контролировалась с помощью платинового термометра сопротивления, смонтированного на экране, и медь-константановой термопары, позволяющей определить разность температур между экраном и ячейкой с образцом. Собственный линейный температурный ход системы был в пределах $10^{-5}-10^{-3} \text{ K/min}$. Минимальная температура экспериментов ограничивалась точностью платинового термометра и составляла 8–10 К. Абсолютная точность измерения температур не хуже 0.1 К. Измерения теплоемкости выполнены в режиме непрерывных нагревов со скоростями в пределах $10^{-2}-1 \text{ K/min}$ в зависимости от интервала исследуемых температур.

Масса образца составляла 105 мг. Для фиксации образца в измерительной ячейке и обеспечения их надежного теплового контакта использовалась смазка Arjepzon. Теплоемкость пустой ячейки была определена в отдельном эксперименте.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлена температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ PCN в диапазоне 8–360 К; хорошо видно отсутствие аномалий, характерных для структурных фазовых переходов. Это согласуется с результатами исследований диэлектрического отклика PCN в интервале от 2 до 350 К [14]. Таким образом, мы полагаем, что в динамике кристаллической решетке PCN отсутствуют низкотемпературные фазовые переходы. Однако в поведении $C_p(T)$ в областях температур 8–40 К и 150–360 К наблюдаются размытые аномалии теплоемкости, показанные в увеличенном масштабе на рис. 1, б и с.

Рассмотрим сначала низкотемпературную аномалию $C_p(T)$. Хорошо известно о существовании вкладов в

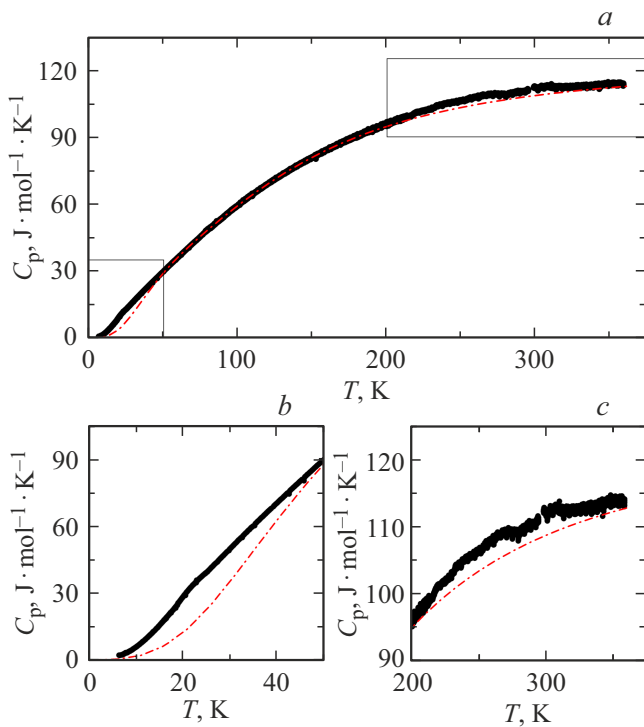


Рис. 1. Температурная зависимость *a)* теплоемкости кристаллов PCN, *b)* при низких температурах, *с)* при высоких температурах. Красным цветом показаны результаты описания теплоемкости в рамках модели Дебая–Эйнштейна (см. текст).

низкотемпературную теплоемкость как в классических перовскитах BaTiO_3 , PbTiO_3 и других, так и в релаксорных сегнетоэлектриках (см, например, [21–25]). Для описания этих вкладов использовался формализм Эйнштейна. Рассматриваются также высокая фоновая плотность состояний на границе зоны, акустические моды и особенности стеклоподобного поведения. Наиболее полно обсуждалось низкотемпературное поведение теплоемкости в релаксорах в работе [25], где наилучшее приближение при описании низкотемпературного вклада в теплоемкость PMN достигнуто при учете фракционного формализма. Нужно отметить, что это описание основывалось на результатах экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в PMN — обобщенной функции плотности состояний [26] и дисперсии фононов по зоне Бриллюэна [27]. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о подобных нейтронных экспериментах с PCN. Нет также результатов низкотемпературных акустических измерений. Это затрудняет анализ поведения теплоемкости PCN, подобный выполненному для PMN [24]. Поэтому в качестве первого приближения для описания решеточного $C_L(T)$ (не аномального) вклада в теплоемкость PCN использована комбинация функций Дебая и Эйнштейна:

$$C_L(T) = A_1 C_D(T) + A_2 C_E(T), \quad (1)$$

$$C_E(T) = 3N_A k_B (\Theta_E/T)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{(\exp(\Theta_E/T) - 1)^2}, \quad (2)$$

$$C_D(T) = 9nN_A k_B (T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx, \quad (3)$$

где n — число атомов в формульной единице (для перовскита ABO_3 $n = 5$); Θ_D , Θ_E — температуры Дебая и Эйнштейна; A_1 , A_2 — подгоночные коэффициенты; N_A — число Авогадро; k_B — постоянная Больцмана. Это же приближение использовалось при описании решеточного вклада в теплоемкость PMN в работе [24]. При аппроксимации (в PCN) учитывались экспериментальные данные $C_p(T)$ вне интервалов аномального поведения 5–50 К и 170–360 К. На рис. 1 пунктирными линиями показаны расчетные температурные зависимости решеточной теплоемкости PCN. Значения температур Дебая и Эйнштейна оказались близки к тем, которые были получены ранее в PMN [24] в рамках используемого здесь формализма: $\Theta_D = 208$ К и $\Theta_E = 508$ К для PCN; $\Theta_D = 237$ К и $\Theta_E = 595$ К для PMN.

Вернемся к низкотемпературной аномалии в поведении $C_p(T)$ в PCN (рис. 1, *b*). Хорошо видны значительное отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой и явно „недебаевский“ характер зависимости теплоемкости в области низких температур. Такого рода отклонения от зависимости $C_p(T) \sim T^3$ являются характерной особенностью большого числа кристаллов и обусловлены особенностями реальных функций распределения частот в низкочастотной области колебательного спектра. Наличие аномалии в окрестности $T \approx 19$ К на кривой $C_p(T)$ для PCN не вызывает сомнения, но корректно выделить аномальный вклад ΔC_p и определить аномальное изменение энтропии ΔS , связанные с этим превращением, используя упрощенное описание решеточной теплоемкости, невозможно. Поэтому дальнейшее рассмотрение низкотемпературной аномалии теплоемкости в PCN будет проводиться на качественном уровне.

Для этого мы детально рассмотрели низкотемпературную область теплоемкости $C_p(T)$ PCN, перестроив ее в виде зависимостей $C_p(T)/T^3$ и $C_p(T)/T^2$ (рис. 2). На рис. 2, *a* хорошо видно „плечо“ в зависимости $C_p(T)/T^3$, которое может маскировать дополнительный вклад в теплоемкость. Действительно, на рис. 2, *b* хорошо виден вклад в поведение теплоемкости в виде широкого и (возможно, двойного) максимума в зависимости $C_p(T)/T^2$ в окрестности 19 К. Для дополнительного анализа построим температурное поведение избыточной низкотемпературной теплоемкости $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_L(T)$, т. е. разницу в теплоемкости экспериментальной $C_p(T)$ и расчетной $C_L(T)$ в интервале температур от 8 до 100 К (рис. 2, *c*). Хорошо видно, что избыточная теплоемкость нарастает при уменьшении температуры и достигает максимума в окрестности 22 К, что близко по значению к максимуму в $C_p(T)/T^2$ (см.

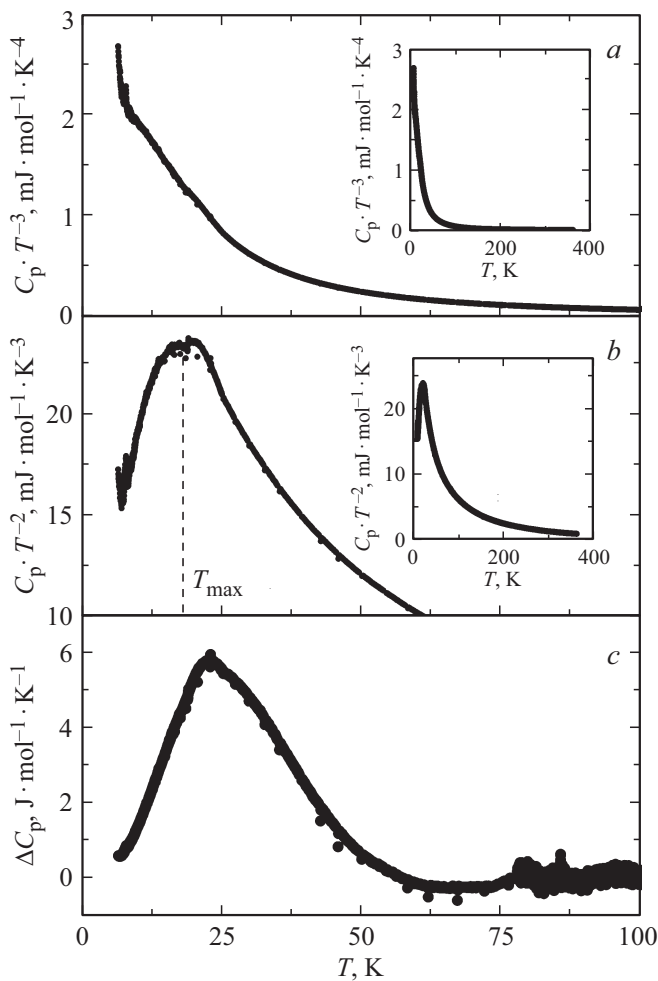


Рис. 2. Низкотемпературное поведение *a)* $C_p(T)/T^3$ (на вставке изображен температурный диапазон 0–360 К), *b)* $C_p(T)/T^2$ (на вставке изображен температурный диапазон 0–360 К), *c)* избыточной теплоёмкости.

рис. 2, *b* и *c*). Так же нужно отметить достаточно сложную форму максимума, что может быть связано с суперпозицией различных вкладов в $\Delta C_p(T)$ при низких температурах.

Таким образом, нам удалось подтвердить существование дополнительного вклада в низкотемпературную теплоемкость PCN. Особенности динамики фазовых превращений в PCN и формирование областей фазового зарядового расслоения позволяют предположить связь между пространственной организацией этих областей и аномальным вкладом в низкотемпературную теплоемкость. Корректный анализ механизмов аномального вклада требует дальнейших исследований PCN с помощью упругого и неупругого рассеяния нейтронов.

Рассмотрим теперь поведение избыточной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ в PCN, наблюдаемой в диапазоне температур от 150 до 360 К (рис. 3, *a*). Избыточная теплоемкость была обнаружена в калориметрических исследованиях PMN в окрестности „размытого фазового перехода“ и

связывалась авторами работ [22,24,28] с процессами порядок–беспорядок и динамикой PNRs.

На рис. 3, *a* хорошо видно, что $\Delta C_p(T)$ PCN при увеличении температуры достигает максимума в окрестности $T_1 \approx 260$ К и после небольшого минимума демонстрирует еще один максимум в окрестности $T_2 \approx 300$ К. Максимум $\Delta C_p(T)$ в окрестности T_1 коррелирует с максимумом диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ PCN в окрестности T_m (см. рис. 3, *a* и *b*). Второй максимум $\Delta C_p(T)$ в окрестности T_2 наблюдается в области температур перехода от объемной к локальной проводимости [14] и близок к температуре возникновения статических полярных нанообластей $T^* \approx 283$ К в PCN [18]. Эта температура проявляется как отклонение экспериментальной зависимости частоты от расчетной зависимости ангармонического поведения ($\Delta\omega_{\text{anharm}}$) „жесткой“ высокочастотной оптической моды в рамановском спектре PCN [18] (рис. 3, *c*). Такое отклонение наблюдалось раньше при анализе эволюции подобной жесткой моды в рамановских спектрах в кристаллах PMN [11] и

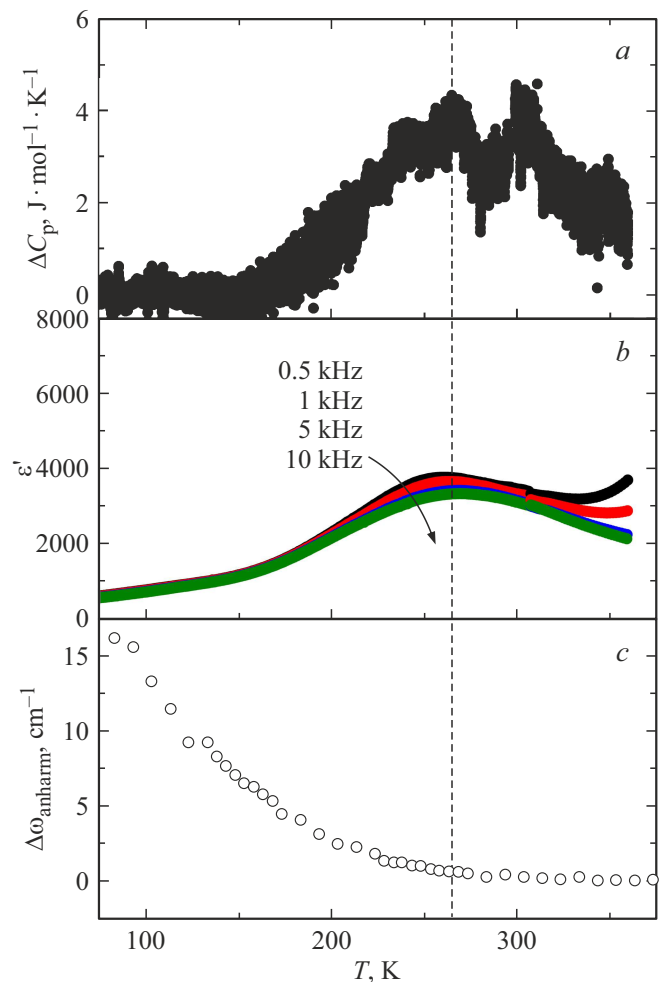


Рис. 3. Температурная зависимость *a)* избыточной теплоёмкости, *b)* диэлектрической проницаемости [14], *c)* отклонения поведения частоты „жесткой“ рамановской моды от расчетного ангармонизма [18].

связывалось с изменением режимов в эволюции PNRs от динамических к статическим. Это дает нам основание предположить, что вторая аномалия в $\Delta C_p(T)$ связана со сменой режимов в динамике PNRs, трансформирующихся от динамической к статической.

4. Заключение

Суммируя рассмотренную выше картину температурного поведения избыточной теплоемкости, можно предложить следующий сценарий динамики полярных нанобластей в PCN. Динамические PNRs формируются в высокотемпературной области и проявляются там в появляющемся квазиупругом рассеянии света [18] и избыточной теплоемкости. Охлаждение кристалла приводит к смене режимов и трансформации динамических PNRs в статические PNRs. Эта трансформация приводит к возникновению локальной проводимости в PCN и возникновении двух типов статических полярных нанобластей (с различной динамикой), содержащих разновалентные ионы кобальта. Наблюдаемые в PCN два близко расположенных друг от друга максимума в $\Delta C_p(T)$ могут быть связаны с различной динамикой формирования статических полярных PNRs, содержащих ионы или Co^{2+} , или Co^{3+} . Анализ низкотемпературной теплоемкости показал существование широкого и, возможно, структурированного максимума избыточной теплоемкости в окрестности 19 К. Рассматриваемый сценарий динамики ближнего порядка при фазовых превращениях в PCN требует дальнейших исследований, в том числе и с помощью XANES.

Благодарности

Авторы благодарят И.Н. Флерова за плодотворные дискуссии.

Финансирование работы

Работы, связанные с ростом монокристаллов, их характеристикой и определением структуры, финансировались за счет средств Госзадания Минобрнауки РФ (ФТИ РАН). Экспериментальные и аналитические исследования теплоемкости выполнены в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov. *Ferroelectrics & Related Materials*. Gordon & Breach, New York (1984). 350 p.
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 3–4, 241 (1988).
- [3] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. *Adv. Phys.* **60**, 2, 229 (2011).
- [4] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Adv. Dielectr.* **2**, 02, 1241010 (2012).
- [5] R. Laiho, S. Lushnikov, I. Siny. *Ferroelectrics* **125**, 1, 493 (1992).
- [6] W. Kleemann. *Physica Status Solidi B* **251**, 10, 1993 (2014).
- [7] M.E. Manley. In: *Frustrated Materials and Ferroic Glasses* / Eds T. Lookman, X. Ren. Springer Series in Materials Science, v. 275. Springer, Cham (2018). Pp. 101–117.
- [8] Y. Ni, H.T. Chen, Y.P. Shi, L.H. He, A.K. Soh. *J. Appl. Phys.* **113**, 22, 224104 (2013).
- [9] S. Kamba. *APL Mater.* **9**, 2, 020704 (2021).
- [10] M. Eremenko, V. Krayzman, S. Gorfman, A. Bosak, H.Y. Playford, P.A. Chater, B. Ravel, W.J. Laws, F. Ye, A. Minelli, B.-X. Wang, Z.-G. Ye, M.G. Tucker, I. Levin. *Nature Commun.* **16**, 1, 7531 (2025).
- [11] S.G. Lushnikov, N.K. Derets, A.I. Fedoseev, R.S. Katiyar, J.-H. Ko. *J. Raman Spectrosc.* **57**, 4, 643 (2026).
- [12] В.А. Боклов, И.А. Мыльникова. *ФТТ* **2**, 11, 2728 (1960). [V.A. Bokov, I.E. Myl'nikova. *Sov. Phys. — Solid State* **2**, 11, 2428 (1960).]
- [13] R. Blinc, V.V. Laguta, B. Zalar, B. Zupančič, M. Itoh. *J. Appl. Phys.* **104**, 8, 084105 (2008).
- [14] Б.Х. Ханнанов, В.Г. Залесский, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, Т.А. Смирнова, М.П. Щеглов, В.А. Боклов, С.Г. Лушников. *ЖЭТФ* **157**, 3, 523 (2020). [B.Kh. Khannanov, V.G. Zalessky, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina, T.A. Smirnova, M.P. Shcheglov, V.A. Bokov, S.G. Lushnikov. *JETP* **130**, 3, 439 (2020).]
- [15] E.A. Popova, V.G. Zalessky, T.A. Shaplygina, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, S.V. Krivovichev. *Ferroelectrics* **412**, 1, 15 (2011).
- [16] A.H. Pandey, V.R. Reddy, A.K. Nigam, S.M. Gupta. *Acta Materialia* **177**, 160 (2019).
- [17] J.W. Lee, J.-H. Ko, A.I. Fedoseev, T.A. Smirnova, S.G. Lushnikov. *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 2, 025402 (2021).
- [18] Н.К. Деретц, А.И. Федосеев, Дж.-Х. Ко, С.Г. Лушников. Письма в *ЖЭТФ* **121**, 12, 952 (2025). [N.K. Derets, A.I. Fedoseev, J.-H. Ko, S.G. Lushnikov. *JETP Lett.* **121**, 12, 909 (2025).]
- [19] Н.К. Деретц, Р.С. Катияр, Дж.-Х. Ко, С.Г. Лушников. *ФТТ* **67**, 8, 1543 (2025). [N.K. Derets, R.S. Katiyar, J.-H. Ko, S.G. Lushnikov. *Phys. Solid State* **67**, 8, 1483 (2025).]
- [20] Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. Письма в *ЖЭТФ* **115**, 4, 262 (2022). [B.Kh. Khannanov, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina. *JETP Lett.* **115**, 4, 231 (2022).]
- [21] M. Tachibana, T. Kolodiaznyy, E. Takayama-Muromachi. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 9, 092902 (2008).
- [22] Y. Moriya. PhD Thesis. Tokyo Institute of Technology, Tokyo (2003).
- [23] M. Tachibana, H. Kawaji, T. Atake. *Phys. Rev. B* **70**, 6, 064103 (2004).
- [24] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, Ф. Сью. *ЖЭТФ* **123**, 3, 599 (2003). [M.V. Gorev, I.N. Flerov, V.S. Bondarev, Ph. Sciau. *JETP* **96**, 3, 531 (2003).]
- [25] S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 49, 8981 (2004).

- [26] С.Н. Гвасалия, С.Г. Лушников, И.Л. Сашин, И.Г. Синий. Кристаллография **44**, 2, 284 (1999). [S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, I.L. Sashin, I.G. Siny. Crystallography Rep. **44**, 2, 250 (1999).]
- [27] B. Dorner, A.S. Ivanov, S. Vakhrushev, S. Lushnikov, S. Gvasaliya, D. Strauch, K. Schmalzl. Ferroelectrics **282**, 1, 9 (2003).
- [28] Y. Moriya, H. Kawaji, T. Tojo, T. Atake. Phys. Rev. Lett. **90**, 20, 205901 (2003).

Редактор Е.В. Толстякова