Структура релаксорного сегнетоэлектрика $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ по результатам порошковой рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии

© И.О. Кувикин, А.А. Левин, Т.А. Смирнова, Н.К. Дерец, С.Г. Лушников

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vanya.Kuvikin@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 3 июля 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Кристаллы двойного перовскита номинального состава $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN), выращенные методом спонтанной кристаллизации, изучены методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции на порошке, полученном перетиранием кристаллов. Согласно результатам анализа методом Ритвельда, фаза PNN характеризуется параметром кубической элементарной ячейки $a = 4.03070(2)$ Å (пространственная группа $Pm\bar{3}m$ (221)) и составом $Pb_{1.000(3)}Ni_{0.31(1)}Nb_{0.69(1)}O_3$, близким к номинальному. Обнаруженные смещения атомов Pb из идеальной перовскитной позиции Вайкоффа $1a$ (0,0,0) приводят к локальному нарушению симметрии, что объясняет появление поляризованного рамановского спектра, запрещенного правилами отбора для перовскитов.

Ключевые слова: двойной перовскит, релаксор, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, метод Ритвельда, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.24.64031.9523k

Кристаллы $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN) принадлежат к семейству релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров) со структурой двойного перовскита с общей формулой $AB''_xB'_{1-x}O_3$ (B'' и B' — ионы разной валентности в позиции B перовскита ABO_3). Характерной особенностью релаксоров являются широкие, зависящие от частоты аномалии многих физических свойств (диэлектрического отклика, скорости акустических фононов и т.д.), не связанных со структурным фазовым переходом. Ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости наблюдается реманентная поляризация [1]. Отсутствие единой точки зрения на механизмы возникновения релаксорного состояния при широком использовании уникальных характеристик электромеханического отклика релаксоров в промышленности определяет большой интерес исследователей к этому семейству.

Кристаллы номинального состава $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ синтезированы впервые в 1958 г. [2]. В первых исследованиях кристаллов PNN была обнаружена размытая аномалия диэлектрической проницаемости с максимумом в окрестности температуры $T_m = 150$ K и PNN был отнесен к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом [3]. Последующие исследования [4] с помощью диэлектрической спектроскопии показали частотную зависимость аномалии диэлектрического отклика. Наблюдалось смещение максимума в область высоких температур при увеличении частоты.

При комнатной температуре кристаллы [3,5] и керамика [6,7] PNN имеют кубическую симметрию пространственной группы $Pm\bar{3}m$ (221) с постоянной решетки $a = 4.03$ Å (согласно [3,5,6] и PDF-2 (Powder Diffraction File-2) карточке 01-089-3116) или 4.031 Å [7] (стандартных отклонений в [3,5–7] не приводится). Близкое значение параметра кубической элементарной ячейки $a = 4.0308(2)$ Å, полученное на порошке PNN, приводится в карточке PDF-2 00-034-0103. В [8] измерены рентгенодифракционные (РД) картины PNN в диапазоне температур 35–350 K, характерные для перовскитов, однако параметры элементарной ячейки не определены. На данный момент исследования структуры PNN отсутствуют (кроме приведенных выше вычислений параметра элементарной ячейки), что делает привлекательным проведение таких работ.

Для кристаллов PNN показано существование поляризованных рамановских спектров, подобных наблюдаемым ранее в релаксорах со структурой перовскита, и исследована их эволюция в диапазоне температур 373–113 [9] и 586–96 K [10]. При этом остается открытым вопрос о механизмах появления в релаксорах подобных поляризованных рамановских спектров, запрещенных правилами отбора для кристаллов с симметрий пространственной группы $Pm\bar{3}m$ (221), характерной для этих соединений. Одно из объяснений заключается в предположении, что происходит упорядочивание с соотношением 1:1 между катионами B'' и B', что приводит к суперструктурной элементарной ячейке с симметрией пространственной группы $Fm\bar{3}m$ (225), для которой правила отбора допускают рамановский спектр [11]. Другое объяснение появления рамановского спектра — локальное нарушение симметрии $Pm\bar{3}m$ (221) [12].

Таким образом, в отличие от модельного релаксора $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, синтезированного одновременно с PNN в 1958 г. [2], PNN до сих пор остается малоизученным соединением. Открытым остается вопрос определения его точного состава и симметрии, принципиально необходимых при исследовании динамики решетки.

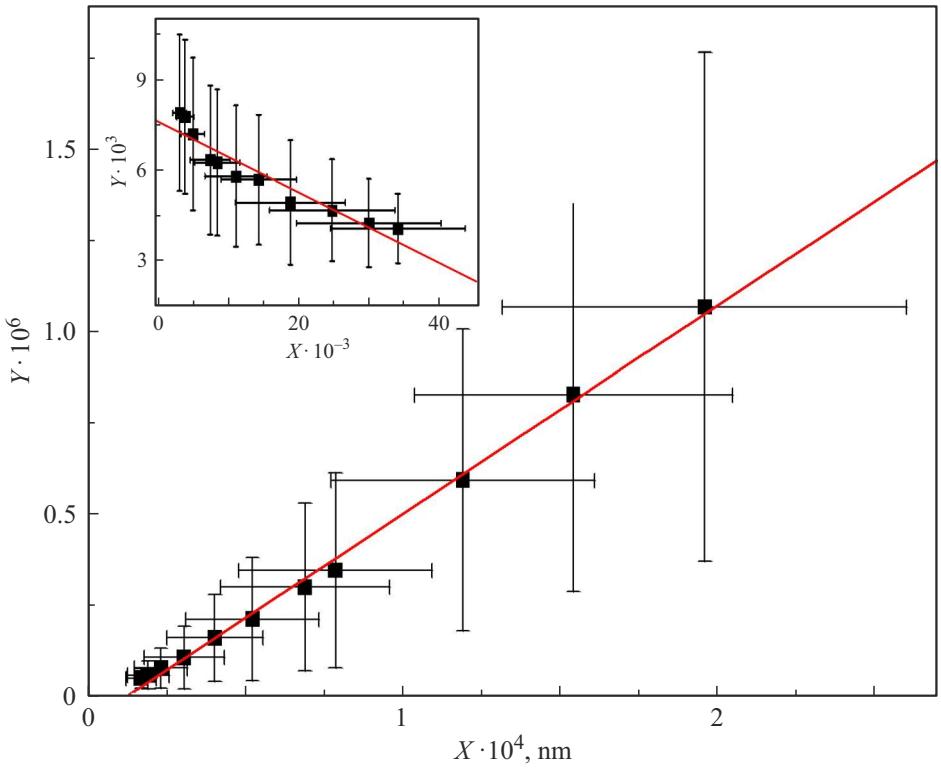


Рис. 1. Графики для SSP и WHP (на вставке), построенные для рефлексов фазы PNN.

Кристаллы PNN номинального состава Ni:Nb=1:2 (т.е. $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве без стадии керамики, подобным описанному в [13] для приготовления кристаллов $PbNi_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (PNT). Использовались реактивы NiO, Nb_2O_5 и PbO, взятые в стехиометрическом соотношении, смесь которых растиралась в агатовой ступке. Полученная смесь весом 100 g помещалась в платиновый тигель объемом 60 ml, который закрывался крышкой и замазывался водным раствором смеси глины и порошкового оксида алюминия. Тигель помещался в алундовый стакан и засыпался оксидом алюминия, затем сверху закрывался еще одним алундовым стаканом, и стык стаканов опять засыпался оксидом алюминия. Эта конструкция нагревалась в печи со скоростью 300 °C/h до $T = 1210$ °C и выдерживалась 5 h при этой температуре, а затем охлаждалась до $T = 840$ °C со скоростью 1 °C/h.

Поскольку порошковая дифрактограмма в большинстве случаев позволяет однозначно определить пространственную группу, получить точные значения параметров элементарной ячейки и параметры структуры и микроструктуры из уточнения методом Ритвельда, выращенные кристаллы PNN были растерты до порошка в корундовой ступке. РД-картина порошка в режиме $\theta-2\theta$-сканирования измерена на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) в вертикальной $\theta-\theta$ геометрии Брэгга–Брентано (Bragg–Brentano) с использованием дублетного излучения CuK_α рентгеновской трубки с медным анодом, отфильтрованного Ni-фильтром (средняя длина волны $\lambda = 0.15418$ nm). Для регистрации РД-сигнала применялся линейный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE (Bruker AXS). Анализ данных проводился с учетом псевдофойгтовского (pseudo-Voigt, pV) типа РД-рефлексов, определяемого по величине критерия FWHM/B_{int}, где FWHM — полная ширина на половине максимума рефлекса, а B_{int} — его интегральная ширина. С помощью программы EVA проводился предварительный анализ измеренной РД-картины, включающий в себя рентгенофазовый анализ и определение параметров рефлексов. По параметрам рефлексов программой SizeCr проводился профильный анализ дифрактограммы двумя разными методами: методом Вильямсона–Холла (Williamson–Hall plot, WHP) и методом „размер кристаллита–микродеформация“ (size–strain plot, SSP). Параметры структуры исследуемого соединения были уточнены методами Ле Бейля (LB) и Ритвельда (Rietveld) с помощью программы TOPAS. Все детали измерений и анализа РД-картины подробно описаны в [13]. Ссылки на использованные программы и методы можно найти там же.

Рентгенофазовый анализ дифрактограммы показал наличие в порошке перовскитной основной фазы PNN и примесной фазы NiO непрореагировавшей шихты. Суперструктурных рефлексов не обнаружено. Наблюдался один неидентифицированный рефлекс с углом Брэгга $2\theta \approx 30.33°$ и максимальной интенсивностью $\sim 0.6\,\%$ относительно наиболее интенсивного рефлекса 011 PNN. Методы WHP и SSP профильного анализа показали, что в PNN микродеформации отсутствуют (рис. 1 и табл. 1), но они имеются в NiO (табл. 1).

Таблица 1. Результаты предварительного исследования кубических фаз PNN и NiO порошкового образца PNN методами профильного анализа (в круглых скобках указаны стандартные отклонения)

Фаза	a, Å	FWHM/B_{int}	WHP		SSP	
			D, nm ε_s, %	R_{cod}, %	D, nm ε_s, %	R_{cod}, %
PNN	4.03062(2)	0.699(29)	258(60) 0	89.53	258(60) 0	99.65
NiO	4.17768(12)	0.73(7)	163(143) 0.081(20)	70.98	211(166) 0.098(16)	35.03

Примечание. a — параметр кубической элементарной ячейки, вычисленный программой Celsiz, D и ε_s — средний размер кристаллитов и абсолютное значение средней микродеформации соответственно (рассчитаны программой SizeCr), R_{cod} — коэффициент детерминации аппроксимирующих прямых линий WHP и SSP, показывающий, насколько точно экспериментальные точки ложатся на аппроксимирующие прямые, FWHM/B_{int} — критерий типа рефлексов (pV согласно значению в таблице).

Параметры элементарной ячейки PNN и NiO, вычисленные программой Celsiz, и результаты SSP и WHP с наилучшими (т.е. наибольшими) значениями коэффициента детерминации R_{cod} из табл. 1 были взяты в качестве стартовых для моделирования дифрактограммы методом Ле Бейля и уточнения структуры PNN методом Ритвельда.

На рис. 1 для SSP $X = K_{Scherrer} d^2 \mathrm{FWHM}_{corr} \cos\theta_\mathrm{B}/\lambda$, $Y = (d\,\mathrm{FWHM}_{corr} \cos\theta_\mathrm{B}/\lambda)^2$ и для WHP (на вставке) $X{=}(K_{strain}\sin\theta_\mathrm{B})^2/(\mathrm{FWHM}_{corr}\cos\theta_\mathrm{B})$, $Y{=}\mathrm{FWHM}_{corr}\cos\theta_\mathrm{B}$, где θ_B — угол Брэгга после исправления угла $2\theta_\mathrm{B}$ на нуль счетчика и смещение (displacement), d — межплоскостное расстояние, отвечающее углу θ_B, $\lambda = 0.1540598$ nm — длина волны Cu$K_{\alpha 1}$ после корректировки вклада Cu$K_{\alpha 2}$, FWHM_{corr} — FWHM рефлекса, исправленного на инструментальное уширение согласно его наблюдаемому pV-типу, $K_{Scherrer} = 0.94$ и $K_{strain} = 4$ — коэффициенты уравнений Шеррера и Стокса–Вильсона. Для аппроксимирующих прямых $Y = A + BX$ на графиках $A < 0$ для SSP и $B < 0$ для WHP, что соответствует отсутствию микродеформаций (см. [13]).

Для метода Ритвельда перовскитная модель структуры PNN задавалась на основе структурных параметров PNT из работы [13] с заменой Ta на Nb, номинальным составом 1:2 по соотношению Ni:Nb и размещением Pb в идеальной перовскитной позиции Вайкоффа (Wyckoff) 1a (0,0,0) (далее модель 1). В качестве стартовой модели структуры NiO [14] бралась структура с идентификатором 1010093 из кристаллографической открытой базы данных COD (Crystallography Open Database). Для повышения качества подгонки уточнялись также параметры профиля неидентифицированного рефлекса. Аналогично [13] в рамках модели 1 уточнено соотношение Ni:Nb с помощью построения зависимости $R_{wp}(p_\mathrm{Nb})$ (рис. 2), где R_{wp} — весовой профильный фактор согласия, достигаемый при задании вручную заселенности p_Nb позиции B перовскита атомами Nb при условии $p_\mathrm{Ni} = 1 - p_\mathrm{Nb}$ для атомов Ni и уточнении всех остальных параметров, описывающих модельную дифрактограмму в методе Ритвельда. На следующем этапе величина p_Nb^{opt}, найденная

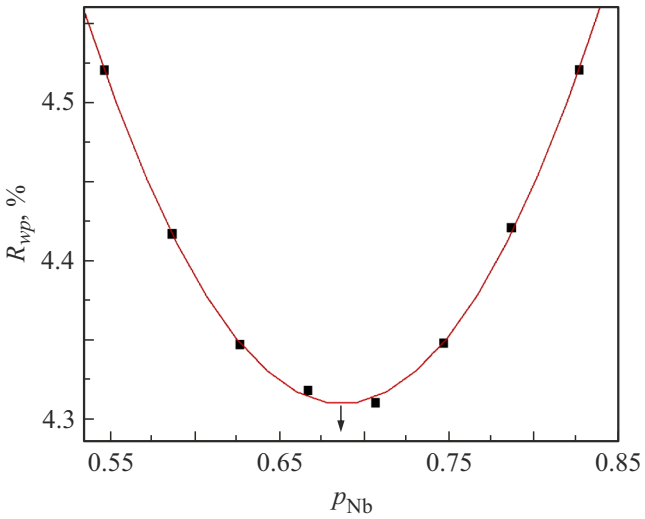


Рис. 2. Зависимость весового профильного фактора R_{wp} от коэффициента заселенности p_Nb. Стрелкой указано оптимальное значение $p_\mathrm{Nb}^{opt} = 0.686(13)$, полученное дифференцированием уравнения аппроксимирующей параболической функции (сплошная линия).

из минимума $R_{wp}(p_\mathrm{Nb})$, уточнялась напрямую и уже менялась слабо.

Как и в [15] для $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMnN) и [16] для PNT, были проведены попытки смещения Pb из идеальной перовскитной позиции 1a (0,0,0) в позиции Вайкоффа 6e $(x, 0, 0)$, 12$i(x, x, 0)$ и 8$g(x, x, x)$. Эти структуры со смещением Pb обозначены далее как модели 2, 3 и 4 и отвечают разупорядочению атомов Pb по 6, 12 и 8 близкорасположенным эквивалентным позициям (БЭП) вдоль направлений [100], [110] и [111] соответственно. Окончательные результаты уточнения структур в рамках рассмотренных моделей представлены в табл. 2–4. Графический результат уточнения структуры показан на примере модели 4 на рис. 3.

Как видно из табл. 2, значения факторов cR_{wp} в ~ 2.4 раза превышают R_{wp}, что объясняется [17] использованием такого же веса, как при счете R_{wp}, и

Таблица 2. Факторы согласия, достигнутые при уточнении методом Ле Бейля (модель 0) и в рамках моделей 1–4 методом Ритвельда, и коэффициенты $m_{e.s.d.}$, корректирующие стандартные отклонения умножением

Модель	R_{wp}, %	R_p, %	cR_{wp}, %	cR_p, %	GoF	R_B, % (фаза PNN/фаза NiO)	$m_{e.s.d.}$
0	3.525	2.332	8.278	9.617	3.469	–/–	3.300
1	4.178	2.696	9.816	11.169	4.114	1.958/0.581	3.658
2	4.155	2.681	9.764	11.120	4.092	1.933/0.573	3.671
3	4.124	2.663	9.693	11.052	4.062	1.851/0.592	3.654
4	4.125	2.668	9.692	11.062	4.062	1.860/0.579	3.655

Примечание. R_{wp} — весовой профильный фактор, R_p — профильный фактор, cR_{wp} и cR_p — весовой профильный и профильный факторы соответственно после вычитания вклада фона, R_B — фактор Брэгга, GoF — критерий согласия (goodness of fit), $m_{e.s.d.}$ — коэффициент, рассчитанный программой RietEsd по процедуре Беррара (Bérar) и использованный для корректировки (путем умножения) стандартных отклонений, полученных при уточнении методом Ритвельда и заниженных из-за сериальных корреляций между соседними точками дифрактограммы.

Таблица 3. Финальные параметры PNN[a] в результате уточнения методом Ритвельда в рамках моделей 1–4 расположения атомов Pb в различных позициях Вайкоффа (в круглых скобках указаны стандартные отклонения)

Атом	Позиция Вайкоффа	x[b]	y[b]	z[b]	p	U_{iso}^c, Å^2
Модель 0 (LB), $a = 4.03069(2)$ Å, $D = 231(2)$ nm						
Модель 1, $a = 4.03070(2)$ Å, $D = 231(3)$ nm, $Wt = 86.4(2)$[d] wt.%						
Pb	1a	0	0	0	1[e]	0.0385(5)
Ni/Nb	1b	0.5	0.5	0.5	0.683(10)/0.317(10)[f]	0.0040(8)[f]
O	3c	0.5	0.5	0	1.00[g]	0.0034(26)
Модель 2, $a = 4.03069(2)$ Å, $D = 232(3)$ nm, $Wt = 86.4(2)$[d] wt.%						
Pb	6e	0.0532(8)	0	0	1/6[e]	0.0223(5)
Ni/Nb	1b	0.5	0.5	0.5	0.682(10)/0.318(10)[f]	0.0038(8)[f]
O	3c	0.5	0.5	0	1.00[g]	0.0042(26)
Модель 3, $a = 4.03070(2)$ Å, $D = 232(3)$ nm, $Wt = 86.1(2)$[d] wt.%						
Pb	12i	0.0489(4)	x	0	1/12[e]	0.0093(5)
Ni/Nb	1b	0.5	0.5	0.5	0.686(9)/0.314(9)[f]	0.0037(8)[f]
O	3c	0.5	0.5	0	1.00[g]	0.0042(26)
Модель 4, $a = 4.03070(2)$ Å, $D = 231(3)$ nm, $Wt = 86.2(2)$[d] wt.%						
Pb	8g	0.0422(3)	x	x	1/8[e]	0.0052(5)
Ni/Nb	1b	0.5	0.5	0.5	0.692(13)/0.308(13)[f]	0.0037(7)[f]
O	3c	0.5	0.5	0	1.00[g]	0.0042(28)

[a] Для фазы PNN после среднеквадратичного усреднения параметры преимущественной ориентации в рамках модели Марча–Долласа вдоль направлений [001] и [211], полученные по результатам ритвельдовского уточнения, составляют $r_{MD}^{[001]} = 0.405(3)$ и $r_{MD}^{[211]} = 1.45(5)$, их доли $q_{MD}^{[001]} = 0.54(2)$ и $q_{MD}^{[211]} = 0.46(2)$.

[b] $x = X/a$, $y = Y/b$, $z = Z/c$ — относительные координаты атомов, где X, Y, Z — абсолютные координаты атомов, $b = c = a$ — параметр кубической элементарной ячейки.

[c] $U_{iso} = B_{iso}/(8\pi^2)$, B_{iso} — изотропный температурный фактор в выдаче программы TOPAS.

[d] Весовое содержание, оставшееся до 100 wt.%, отвечает примесной фазе NiO ($Wt_{NiO} = 100 - Wt_{PNN}$).

[e] $p = 1.000(2)$, округлено до $p = 1$; в моделях 2–4 параметр p — это суммарная заселенность эквивалентных близкорасположенных позиций (позиции Вайкоффа 6e, 12i и 8g в моделях 2, 3 и 4 соответственно) атомами Pb.

[f] Уточняли в предположении $p_{Ni} = 1 - p_{Nb}$, $U_{iso\,Ni} = U_{iso\,Nb}$.

[g] Фиксировано во время уточнения.

Таблица 4. Межатомные расстояния и сдвиг Δ_{Pb} атомов Pb из начала координат (0,0,0) в PNN для моделей 1–4 (в круглых скобках указаны стандартные отклонения, для средних межатомных расстояний — среднеквадратичные стандартные отклонения)

Расстояние, Å	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4
Ni/Nb–O	2.01535(1) × 6	2.01535(4) × 6	2.01535(1) × 6	2.01535(2) × 6
O–O	2.85014(1) × 8	2.85013(4) × 8	2.85014(1) × 8	2.85014(2) × 8
Pb–O	2.85014(1) × 12	2.7028(22) × 4 2.8582(3) × 4 3.0056(24) × 4	2.5714(16) × 1 2.7215(11) × 4 2.8637(16) × 2 2.9992(12) × 4 3.1289(16) × 1	2.6151(12) × 3 2.8632(12) × 6 3.0954(12) × 3
Среднее	2.85014(0)	2.85(13)	2.86(17)	2.86(18)
Pb–Ni/Nb	3.49069(1) × 8	3.3714(17) × 4 3.6187(20) × 4	3.2671(13) × 2 3.5018(13) × 4 3.7218(14) × 2	3.1961(12) × 1 3.4038(12) × 3 3.5996(12) × 3 3.7853(12) × 1
Среднее	3.49069(0)	3.50(13)	3.50(17)	3.50(18)
Δ_{Pb}	0	0.214(3) × 6	0.279(2) × 12	0.295(2) × 8

Примечание. После знака умножения (×) указано количество эквивалентных расстояний такого сорта в структуре.

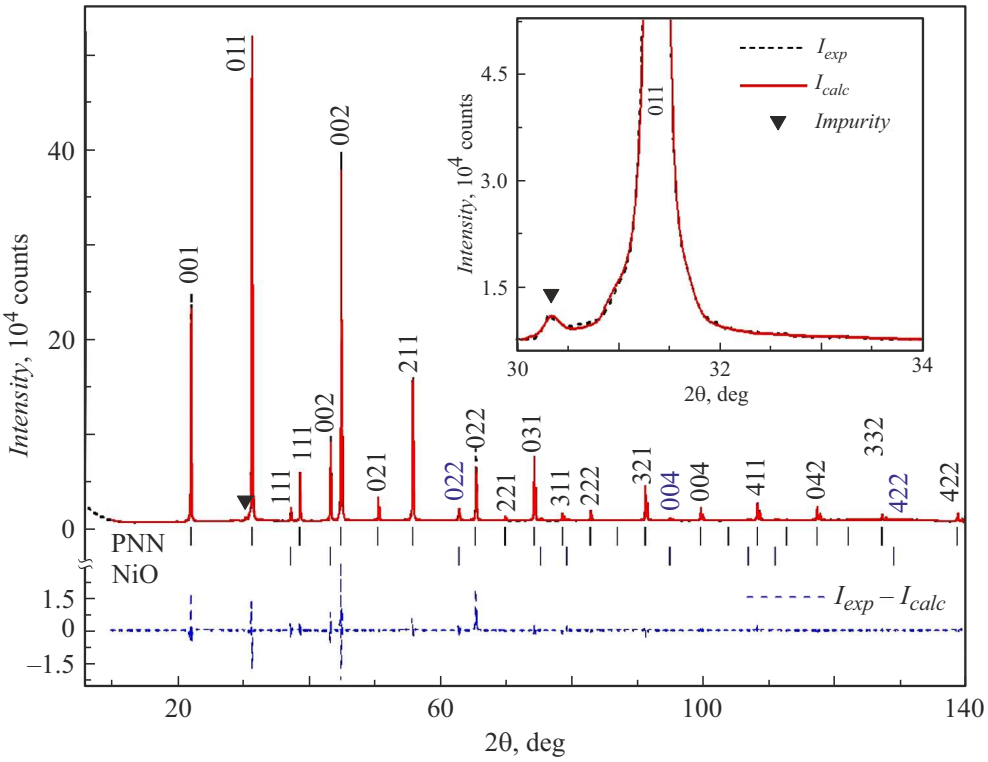


Рис. 3. Экспериментальная (пунктир) и расчетная (сплошная линия) РД-картины образца после финального цикла уточнения структур PNN (в рамках модели 4) и NiO и параметров профиля неидентифицированного рефлекса (*impurity*) методом Ритвельда. Разностная диаграмма $I_{exp}-I_{calc}$ показана внизу. Угловые позиции (углы Брэгга) PNN и NiO указаны штрихами. Приведены индексы Миллера *hkl* избранных рефлексов. Вклад остаточного CuK_β-излучения учтен путем добавления к эмиссионному CuK_α-спектру в TOPAS уточняемой доли CuK_β-линии ($\sim 0.7\,\%$, $\lambda = 0.13922\,\text{nm}$).

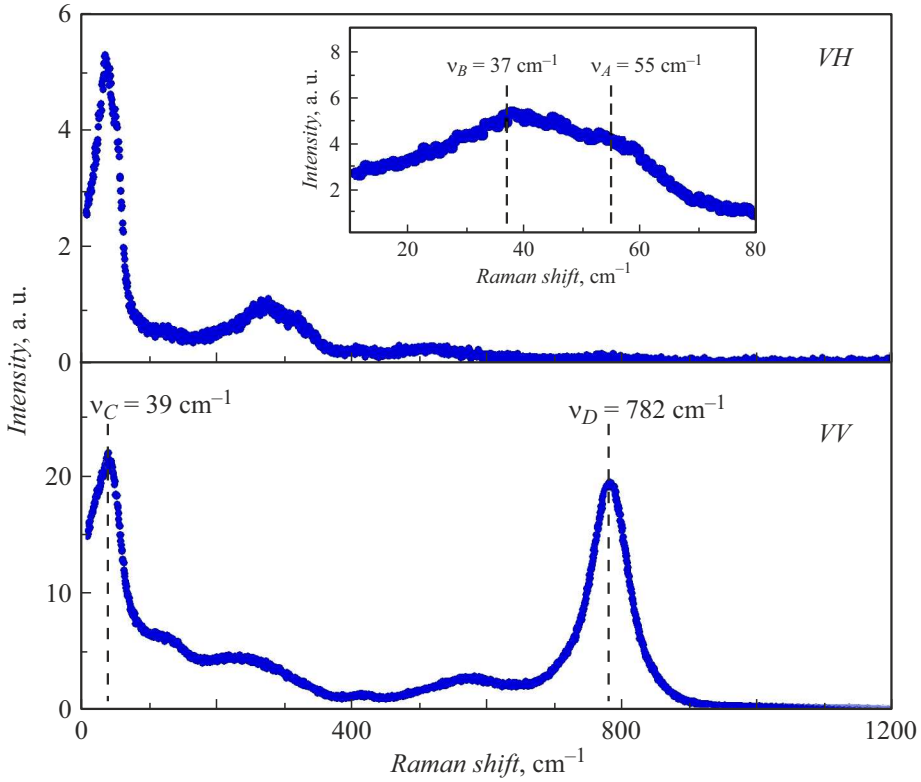


Рис. 4. Экспериментальный рамановский спектр PNN в VH- и VV-поляризации (волновой вектор фонона направлен вдоль [100]). Положения основных мод PNN отмечены штриховыми линиями, указаны значения частот для этих мод.

достаточно большим наблюдаемым фоном ($\sim 1.4\,\%$ от интенсивности самого сильного рефлекса 011 PNN). Достигнутые низкие значения фактора $R_{wp} \approx 4.1\,\%$ и величина cR_{wp}, превышающая R_{wp} менее чем в 3 раза (см. дискуссию в [17]), а также близость значений R_{wp}, полученных при уточнении методами Ле Бейля (без координат атомов) и Ритвельда, указывают на хорошее качество подгонки дифрактограммы. Низкие значения факторов Брэгга $R_{\mathrm{B}} \approx 1.9\,\%$ подтверждают правильность отнесения структуры PNN к перовскитному типу. Однако выбор модели сдвига атомов Pb затруднен, поскольку по достигнутым факторам согласия (табл. 2) модели 1–4 близки.

Несколько лучшие (меньшие) факторы согласия демонстрируют модели 3 и 4, что указывает на возможную реализацию одной из этих моделей, что, однако, требует дальнейшего исследования. Сдвиг атомов Pb из идеальной перовскитной позиции вдоль [100], [110] и [111] с разупорядочением их в 6, 12 и 8 БЭП в моделях 2, 3 и 4 соответственно приводит к последовательному снижению величины температурного фактора U_{iso}, коррелирующему с увеличивающейся величиной сдвига от $\Delta_{\mathrm{Pb}} = 0.214(3)$ Å (модель 2) до 0.279(2) Å (модель 3) и 0.295(2) Å (модель 4) вдоль соответствующих направлений (табл. 3 и 4). Отметим, что разупорядочение атомов Pb вдоль восьми направлений [111] на $\Delta_{\mathrm{Pb}} = 0.27(1)$ Å отмечалось в PMnN [15] (пересчет по данным из [15]), в то время как в PNT [16] наблюдалось разупорядочение вдоль шести направлений [100] на 0.201(28)–0.254(8) Å.

Данные по величине параметров кубической элементарной ячейки и параметров микроструктуры, полученные в профильном анализе и в методе Ритвельда, хорошо согласуются (табл. 1 и 3). Величина параметра кубической элементарной ячейки PNN $a = 4.03070(2)$ Å (табл. 3) хорошо согласуется с литературными данными $a = 4.03$–4.031 Å, обсуждавшимися выше. Состав $Pb_{1.000(3)}Ni_{0.31(1)}Nb_{0.69(1)}O_3$, полученный в результате уточнения методом Ритвельда, близок к номинальному составу синтезированного PNN.

Кристаллы PNN также исследовались с помощью рамановского спектрометра LabRam HR Evolution (Horiba, Japan) в 180-градусной геометрии рассеяния. Источником излучения служил твердотельный лазер Torus 532 (Laser Quantum, Англия) с длиной волны $\lambda = 532$ nm. На рис. 4 приведен поляризованный спектр рамановского рассеяния PNN при комнатной температуре в вертикально-горизонтальной (VH) и вертикально-вертикальной (VV) поляризациях и указаны наблюдающиеся моды.

Предполагая наличие локальных искажений структуры перовскита, можно объяснить существование поляризованного рамановского спектра. Действительно, различия в ионном радиусе B'' и B' (соответственно Ni и Nb в PNN) индуцируют неэквивалентность кислородных октаэдров $B''O_6$ и $B'O_6$, а присутствие статистически распределенных атомов B'' и B' (с соотношением 1:2 в PNN) в B-подрешетке перовскита создает локальные структурные искажения. Эти локальные искажения

структуры, по-видимому, индуцируют слабые (по интенсивности) рамановские моды, которые увеличивают интенсивность при смещении ионов Pb из идеальной позиции Вайкоффа 1*a* (0,0,0) перовскита (вдоль направлений [111] (модель 4) на 0.295(2) Å или [110] (модель 3) на 0.279(2) Å, как обнаружено в исследуемом перовските PNN). Рассмотренный механизм был предложен в [12,18–21] для перовскитов и может быть причиной возникновения поляризованного рамановского спектра в кристаллах PNN. Подобие рамановских спектров, наблюдаемых в PNN и других релаксорах со структурой перовскита [9,10,12,13,21], подтверждает предложенный выше механизм.

Благодарности

РД-измерения и анализ полученных РД-данных проводились с использованием оборудования и программного обеспечения Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России. Дополнительное финансирование отсутствовало.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Yamashita, K. Harada, S, Saitoh, Ferroelectrics, **219**, 29 (1998). DOI: 10.1080/00150199808213495
[2] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, ЖТФ, **28** (7), 1491 (1958). [G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaia, Sov. Phys. Tech. Phys., **3**, 1380 (1958).].
[3] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова, ФТТ, **3** (3), 841 (1961). [V.A. Bokov, I.E. Myl'nikova, Sov. Phys. Solid State, **2**, 2428 (1961).].
[4] А.Д. Полушина, Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, Т.А. Смирнова, С.Г. Лушников, ФТТ, **63** (9), 1382 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51314.088 [A.D. Polushina, E.D. Obozova, V.G. Zalesskii, T.A. Smirnova, S.G. Lushnikov, Phys. Solid State, **63** (9), 1551 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421090316].
[5] А.И. Аграновская, Изв. АН СССР. Сер. физ., **24**, 1275 (1960).
[6] K. Kusimoto, T. Sekiya, Ferroelectrics, **240**, 1593 (2011). DOI: 10.1080/00150190008227987
[7] N. Vittayakorn, D. Cann, Appl. Phys. A, **86**, 403 (2007). DOI: 10.1007/s00339-006-3792-9
[8] Preeti, A. Pandey, R. Selvamani, S.M. Gupta, C. Shekhar, Trans. Indian Ceram. Soc., **81** (3), 133 (2022). DOI: 10.1080/0371750X.2022.2123045
[9] J. Kano, H. Taniguchi, D. Fu, M. Itoh, S. Kojima, Ferroelectrics, **367**, 67 (2008). DOI: 10.1080/00150190802365962
[10] Н.К. Дерец, А.И. Федосеев, Т.А. Смирнова, Дж.-Х. Ко, С.Г. Лушников, Письма в ЖЭТФ, **120** (10), 774 (2024). DOI: 10.31857/S0370274X24110179 [N.K. Derets, A.I. Fedoseev, T.A. Smirnova, J.-H. Ko, S.G. Lushnikov, JETP Lett., **120** (10), 741 (2024). DOI: 10.1134/S0021364024603300].
[11] I.G. Siny, T.A. Smirnova, Ferroelectrics, **90** (1), 191 (1989). DOI: 10.1080/00150198908211291
[12] Н.К. Дерец, Р.С. Катияр, Дж.-Х. Ко, С.Г. Лушников, ФТТ, **67** (8), 1543 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61329.215-25 [N.K. Derets, R.S. Katiyar, J.-H. Ko, S.G. Lushnikov, Phys. Solid State, **67** (8), 1483 (2025). DOI: 10.61011/PSS.2025.08.62270.215-25].
[13] А.А. Левин, Т.А. Смирнова, Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, А.И. Федосеев, С.Г. Лушников, Кристаллография, **68** (5), 722 (2023). DOI: 10.31857/S0023476123600532 [A.A. Levin, T.A. Smirnova, E.D. Obozova, V.G. Zalesskii, A.I. Fedoseev, S.G. Lushnikov, Crystallogr. Rep., **68** (5), 695 (2023). DOI: 10.1134/S1063774523600576].
[14] R.W. Cairns, E. Ott, J. Am. Chem. Soc., **55**, 527 (1933). DOI: 10.1021/ja01329a013
[15] S.A. Ivanov, P. Nordblat, R. Tellgren, H. Rundlof, G. André, F. Bourée, Mater. Res. Bull., **43**, 3074 (2009). DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.11.017
[16] A.A. Levin, M.G. Krzhizhanovskaya, T.A. Smirnova, S.G. Lushnikov, Crystallogr. Rep., **69** (Suppl. 1), S9 (2024). DOI: 10.1134/S1063774525600012
[17] R.J. Hill, R.X. Fischer, J. Appl. Crystallogr., **23**, 462 (1990). DOI: 10.1107/S0021889890006094
[18] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell, Mater. Res. Bull., **24**, 201 (1989). DOI: 10.1016/0022-4596(91)90090-5
[19] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarri, A.W. Hewat, A. Morell, J. Solid State Chem., **91**, 350 (1991). DOI: 10.1016/0025-5408(89)90126-8
[20] T. Egami, E. Mamontov, W. Dmowski, S.B. Vakhrushev, AIP Conf. Proc., **677** (1), 48 (2003). DOI: 10.1063/1.1609937
[21] S.G. Lushnikov, S.N. Gvasaliya, R.S. Katiyar, Phys. Rev. B, **70**, 172101 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.172101