

Исследование локального порядка в структуре $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) методом ЯМР ^{23}Na в слабом магнитном поле

© И.П. Александрова, А.А. Суховский, Ю.Н. Иванов, Ю.Е. Яблонская, С.Б. Вахрушев*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2007 г.)

Ориентационные зависимости квадрупольных сдвигов второго порядка центральной компоненты спектра ^{23}Na исследованы в области температур 293–760 К. Расчеты формы спектральных распределений проведены с учетом различных моделей структуры NBT. Соответствие экспериментальным данным получено для моноклинной структуры полярного кластера с двумя компонентами смещения Na: смещением вдоль $[111]_P$ и малым смещением, статистически или динамически разупорядоченным по шести равновероятным направлениям типа $[100]_P$. В интервале 580–610 К обнаружено сосуществование близких по энергии зародышей тетрагональной фазы и моноклинных кластеров с очень малой компонентой смещения вдоль $[111]_P$. Полученные результаты изменяют представление о характере размытого фазового перехода при 610 К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16437-а) и госконтракта 02.513.11.3292 по теме „Комплексные исследования физических свойств и фазовых переходов в новых твердотельных материалах (кристаллы, керамики, релаксоры)“.

PACS: 76.60.-k, 77.80.-e

1. Введение

В настоящее время известны многочисленные исследования локальной и средней структуры сегнетоэлектриков-релаксоров методами рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения. Тем не менее в литературе для одних и тех же соединений существует различная интерпретация данных как упругого, так и диффузного рассеяния. Причиной является сочетание некоторых особенностей строения сегнетоэлектриков-релаксоров. К этой проблеме прежде всего следует отнести малую величину смещений, ответственных за отклонение локальной полярной структуры от средней структуры. Малые смещения сочетаются с существованием определенного числа равновероятных ориентаций областей локального порядка относительно осей симметрии средней структуры. В интервале температур, где наблюдается широкая диэлектрическая аномалия и диэлектрическая релаксация (релаксорная область), структура очень динамична. Колебательные степени свободы и позиционная подвижность некоторых ионов являются причиной аномально больших и неоднозначно трактуемых при определении структуры тепловых факторов.

Эти же особенности релаксоров создают трудности для метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Однако использование взаимодополняющих методов исследования локальной структуры позволяет расширить и уточнить информацию.

Ранее метод ЯМР использовался для исследования Pb-содержащих кристаллов, сохраняющих среднюю кубическую структуру во всей области существования. Исследования проводились в сильных магнитных полях [1,2].

Объект наших исследований $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) относится к более сложному случаю, когда наряду с появлением релаксорных свойств в структуре происходят фазовые переходы из кубической структуры $Pm\bar{3}m$ при 813 К (T_{c1}) в тетрагональную $P4bm$, $Z = 2$ и при температуре около 600 К (T_{c2}) в тригональную фазу $R3c$, $Z = 6$ [3–5]. В измерениях мы использовали очень слабое магнитное поле, что позволило значительно повысить разрешение спектров ЯМР при исследовании квадрупольных эффектов второго порядка. Разрешение оказалось достаточным для тестирования различных структурных моделей путем моделирования формы наблюдаемого спектрального распределения.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Эксперимент. Измерения ориентационных зависимостей формы центральной компоненты спектра ЯМР ^{23}Na были проведены на ларморовской частоте 15.7 МГц при вращении монокристалла NBT вокруг оси $[110]_P$ псевдокубической ячейки. Ориентационные зависимости были измерены при температурах 293, 350, 400, 450, 475, 500, 540, 580, 640, 729, 780 К с использованием непрерывного метода регистрации. Для увеличения отношения сигнал/шум использовалось накопление сигнала.

2.2. Модели и спектры. В сложных перовскитах $A'B''BX_3$ и $AB'B''X_3$ основной вклад в дипольный момент полярных кластеров возникает в результате смещения катиона A из положения равновесия в кубической фазе. Монокристалл NBT является удобным объектом для исследования смещений катиона A методом ЯМР,

так как ядро ^{23}Na ($I = 3/2$) обладает квадрупольным моментом. Из исследования квадрупольных взаимодействий может быть определена константа квадрупольной связи $q = eQV_{zz}/h$ (где V_{zz} — главное значение тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре, Q — квадрупольный момент ядра, e — заряд электрона, h — постоянная Планка). Чувствительность величины константы квадрупольной связи относительно смещений катиона из положения равновесия в высокотемпературной кубической фазе достаточно велика (около 10^{-3} Å). Как было установлено в наших предыдущих работах [6,7], для сегнетоэлектриков-релаксоров наиболее информативны исследования квадрупольных сдвигов второго порядка в слабом магнитном поле. Определение параметров тензора ГЭП из ориентационных зависимостей частотного сдвига центральных компонент спектра в кристаллах с дальним порядком является стандартной процедурой, так как линии спектра от структурно- и магнитно-неэквивалентных позиций исследуемого ядра обычно достаточно хорошо разрешены. В структурах релаксоров существует несколько равновероятных ориентаций электрических дипольных моментов полярных областей. Эти области различаются и ориентацией главной оси тензора ГЭП относительно направления магнитного поля. В результате в спектре ЯМР появляются линии от достаточно большого числа магнитно-неэквивалентных положений ядра ^{23}Na . Согласно данным наших предшествующих измерений, в спектре NBT в широком интервале температур наблюдаются также структурно-неэквивалентные позиции ^{23}Na от сосуществующих полярных кластеров и областей тетрагональной фазы. Суммарный спектр представляет собой неразрешенную линию ^{23}Na , форма которой может быть представлена сверткой функции распределения частот компонент спектра $f(\nu)$ и уширяющей функции $L(\nu' - \nu)$.

С целью извлечения из спектра информации о температурной эволюции локальной структуры NBT была разработана компьютерная программа. Программа позволяет рассчитать форму линии спектра любой ориентации кристалла в магнитном поле исходя из предложенного варианта структурной модели и может быть использована как для моделирования спектров ЯМР гомогенных структур с дальним порядком, так и для негомогенных структур, сочетающих различные типы смещений исследуемого ядра.

Достаточно прямая связь между величиной константы квадрупольной связи ^{23}Na и смещением, вносящим основной вклад в дипольный момент кластера, позволяет использовать довольно сложные модели.

В рассмотренной нами модели 1 смещение Na в полярном кластере происходит равновероятно вдоль одного из направлений типа $[111]_P$ псевдокубической ячейки, совпадающего с осью C_3 ромбоэдрической ячейки $R3c$. Потенциальный рельеф Na в кластере имеет восемь минимумов. Смещения в тетрагональной структуре происходят равновероятно вдоль одного из шести направлений типа $[100]_P$ псевдокубической ячейки,

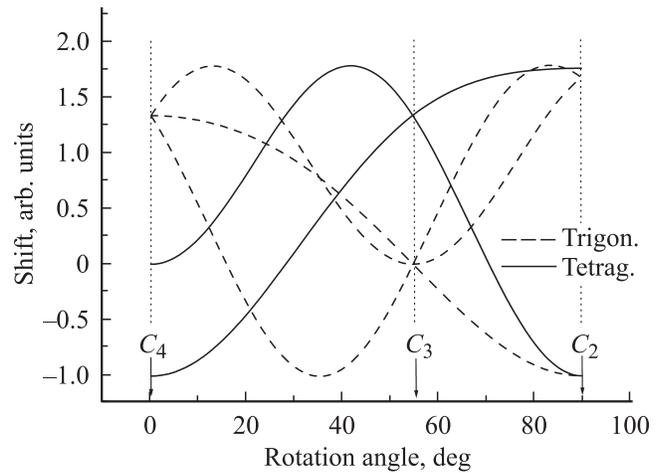


Рис. 1. Ориентационные зависимости, показывающие общее число линий в спектре и их взаимное положение для любой ориентации кристалла относительно выбранной оси вращения. Расчет сделан для $Kq^2 = 1$ в формуле (1).

совпадающих с осью симметрии C_4 пространственной группы $P4bm$. Характер смещений в модели 1 был выбран в соответствии с данными работ по дифракции нейтронов и рентгеновского излучения в NBT [5,8]. Данные брэгговского рассеяния, как хорошо известно, дают сведения о средней структуре. Модель предусматривает возможность сосуществования независимых смещений Na вдоль направлений типа $[111]_P$ и вдоль направлений типа $[100]_P$. При расчетах использована зависимость квадрупольного сдвига второго порядка $\delta\nu$ от ориентации кристалла в магнитном поле для аксиально-симметричного тензора ГЭП [9]

$$\delta\nu = -\frac{9}{64} \frac{(I(I+1) - 3/4)q^2}{(I(2I-1))^2} \frac{q^2}{\nu_L} (1 - \cos^2 \theta) \times (9 \cos^2 \theta - 1) = Kq^2(1 - \cos^2 \theta)(9 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

где θ — угол между направлением магнитного поля и главной осью тензора ГЭП, ν_L — ларморовская частота, I — спин ядра. На рис. 1 представлены ориентационные зависимости сдвига второго порядка (для $Kq^2 = 1$), соответствующие восьми равновероятным тригональным смещениям Na в полярных кластерах, и ориентационные зависимости от двойников тетрагональной фазы при равновероятных смещениях вдоль шести направлений типа $[100]_P$. Эти ориентационные зависимости задают функцию частотного распределения $f(\nu)$ для любой ориентации кристалла. При моделировании спектров варьируемыми параметрами являются величины q для кластеров и тетрагональной фазы, пиковая интенсивность соответствующих линий спектра A и полуширина гауссовской уширяющей функции для линий кластеров и тетрагональной фазы W . Модель предполагает также существование в тригональной фазе областей с очень малым искажением кубической структуры —

Результаты численного моделирования ориентационных зависимостей спектров ЯМР ^{23}Na в NBT при различных температурах (обозначения пояснены в тексте)

Модель 1									
Температура, К	q_{trig} , MHz	q_{tetr} , MHz	W_{trig} , kHz	W_{tetr} , kHz	W_{matr} , kHz	X_{trig}	X_{tetr}	X_{matr}	Δ
293	1.18	1.13	3.94	6.13	2.6	0.43	0.29	0.28	0.018
350	1.19	1.11	3.68	5.94	2.66	0.45	0.28	0.27	0.013
400	1.17	1.05	3.54	5.49	2.54	0.29	0.35	0.37	0.011
450	1.14	1.03	3.12	5.0	2.42	0.29	0.33	0.38	0.011
475	1.18	1.04	3.08	4.97	2.43	0.2	0.31	0.49	0.012
500	0.93	0.98	3.42	4.71	1.96	0.25	0.5	0.25	0.015
540	1.05	0.91	1.63	4.38	1.91	0.06	0.59	0.35	0.019
580	0.03	1.05	1.37	4.0	1.89	0.01	0.7	0.29	0.019

Модель 2								
Температура, К	q_{trig} , MHz	q_{tetr} , MHz	W_{trig} , kHz	W_{tetr} , kHz	$W_{\text{trig}}(1)$, kHz	$W_{\text{tetr}}(1)$, kHz	X_{trig}	Δ
640	0.01	1.03	1.34	2.74	2.42	0.01	0.08	0.038
729	0.03	0.87	2.39	0.419	1.94	0.05	0.0	0.031

матрицы. Положение линии матрицы варьируется в узких пределах около ларморовской частоты, пиковая интенсивность и ширина линии матрицы также являются вариационными параметрами. Весовые доли X областей с различной структурой определяются из интегральных интенсивностей соответствующих спектральных линий. Массив данных для каждой температуры состоит из десяти спектров, соответствующих углам поворота от 0 до 90° с шагом 10°. При сопоставлении расчетных спектров с экспериментальными использовался метод наименьших квадратов для единого массива данных из набора спектров, представляющих ориентационную зависимость.

В таблице для каждой температуры приведены основные вариационные параметры, соответствующие минимальному расхождению Δ контуров расчетного и наблюдаемого спектров. На рис. 2–5 показаны экспериментальные и расчетные спектры для нескольких выбранных температур. Из данных, приведенных в таблице, следует, что в интервале температур 293–580 К наилучшая сходимость расчетных и экспериментальных спектров достигается для структуры, где сосуществуют области со смещениями вдоль направлений типа $[111]_P$, $[100]_P$ и матрица. Из таблицы также можно видеть, как меняются с температурой весовые доли X областей с различными типами искажения ближайшего окружения ядра ^{23}Na .

Особый интерес представляет температурное поведение констант квадрупольной связи q_{trig} и q_{tetr} . Величина q_{trig} , соответствующая полярным кластерам, изменяется в интервале температур 500–580 К, в то время как константа q_{tetr} , соответствующая тетрагональному смещению, в пределах точности ее определения постоянно практически во всем интервале температур до 729 К. Выше 500 К обнаруживается также заметное измене-

ние ширины линий, соответствующих полярным кластерам. Линии спектра, относящиеся к тетрагональной фазе, испытывают лишь небольшое плавное сужение с повышением температуры. Необходимо отметить, что уменьшение величины q_{trig} ниже 500 К стягивает интенсивность соответствующих линий спектра к центру, где вблизи ларморовской частоты с повышением температуры возникает перекрывание этих линий с линией матрицы. Этот фактор понижает точность определения относительных долей тригональной фазы и матрицы при температурах, где константа q_{trig} мала. Попытки обработать в модели 1 ориентационные зависимости для температур выше T_{c2} (~ 610 К) приводят к заметному возрастанию величины Δ .

Для ориентационных зависимостей при 640 и 729 К была использована модель 2, где отсутствует матрица, что естественно для тетрагональной структуры с дальним порядком. При моделировании спектров в обла-

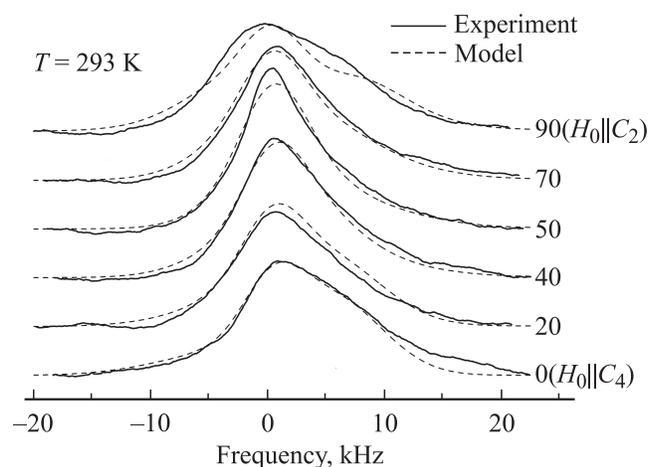


Рис. 2. Ориентационные зависимости формы линии ^{23}Na при температуре 293 К. Сплошная кривая — эксперимент, штриховая — моделированная линия ЯМР.

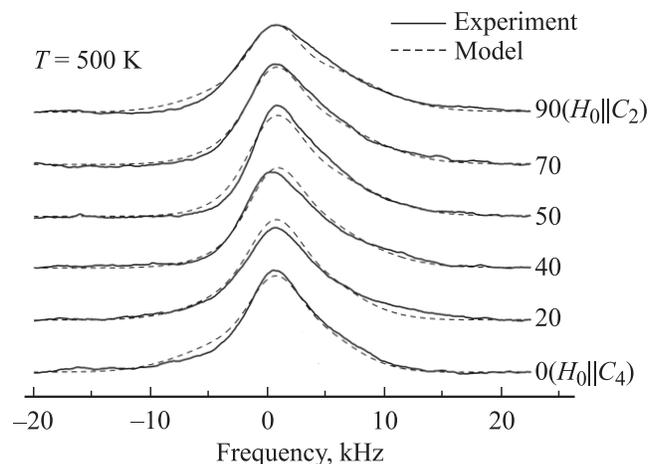


Рис. 3. Ориентационная зависимость формы линии ^{23}Na при температуре 500 К. Обозначения те же, что на рис. 2.

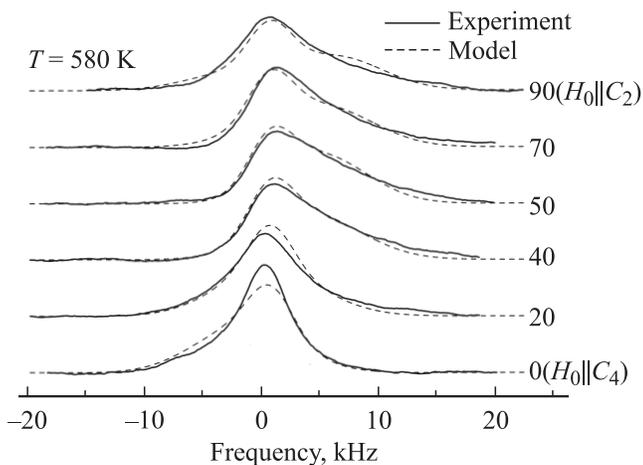


Рис. 4. Ориентационная зависимость формы линии ^{23}Na при температуре 580 К. Обозначения те же, что на рис. 2.

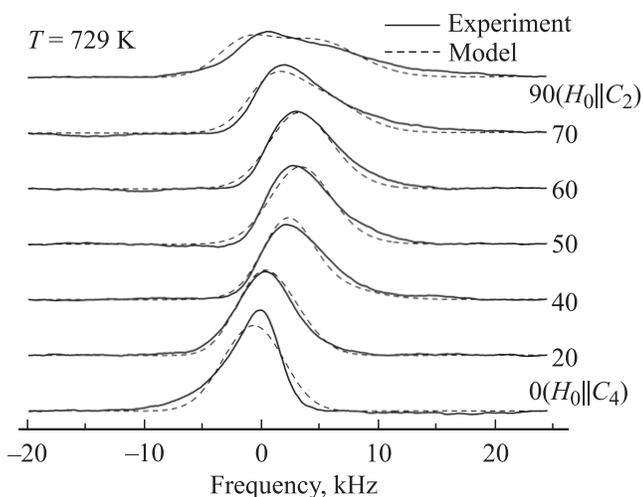


Рис. 5. Ориентационные зависимости формы линии ^{23}Na при температуре 729 К. Обозначения те же, что на рис. 2.

сти тетрагональной фазы было выявлено присутствие уширения, пропорционального величине сдвига второго порядка. Мы не можем четко объяснить природу этого уширения, связанного с квадрупольным взаимодействием, но введение соответствующей поправки $W(1)$ для линий тригональной и тетрагональной фаз существенно улучшает сходимость расчетных и экспериментальных спектров. Результат модели 2 также приведен в таблице.

При температурах выше 700 К в спектре тетрагональной фазы наблюдается постепенное усреднение величины сдвига второго порядка диффузионным движением ядер ^{23}Na по всем позициям тетрагональной структуры [6]. Некоторое влияние диффузионного движения на ширину и форму линий тетрагональной фазы заметно уже при 640 К. Температура 729 К является предельной для использования нашей модели при анализе формы наблюдаемого спектрального распределения.

При 780 К практически исчезают асимметрия наблюдаемого спектрального распределения, обусловленная суперпозицией линий от доменов тетрагональной фазы, и ориентационная зависимость сдвига второго порядка. Квадрупольная константа q_{tet} заметно усреднена диффузионной подвижностью (см. также [6]). Эти данные свидетельствуют о приближении к пределу быстрого движения, восстанавливающего кубическую симметрию.

Известная модель структуры релаксоров со смещением иона А в полярных кластерах вдоль восьми равновероятных направлений типа $[111]_P$ не является единственной на основании дифракционных данных. Например, для PMN/PT [10] была предложена структура, где суммарное смещение иона А в полярном кластере происходит почти вдоль направлений типа $[100]_P$. Ионы Ti, Mg и Nb испытывают смещения вдоль направлений $[111]_P$. Локальная симметрия полярных областей в этом случае моноклинная, но за счет существования шести возможных направлений типа $[100]$ средняя структура восстанавливает тригональную симметрию. Причиной, допускающей различную интерпретацию дифракционных данных, являются аномально большие тепловые факторы для атомов кислорода и ионов А. Мы провели тестирование модели [10] в рамках нашей программы с целью проверки ее применимости для NBT. Была выбрана температура 293 К, где переходы между шестью возможными направлениями смещения Na вдоль тетрагональных направлений „выморожены“. Результат для этой наиболее простой ситуации показал полное несоответствие экспериментальных и расчетных спектров.

2.3. Модель 1 и локальная структура BNT. Модель 1 достаточно хорошо описывает форму экспериментально наблюдаемого спектра ЯМР ^{23}Na в широком интервале температур существования средней тригональной структуры. Однако некоторые наши данные [6,7] свидетельствуют в пользу того, что локальная симметрия полярных областей ниже, чем симметрия средней структуры. Так, движение Na между восьмью минимумами потенциального рельефа, наблюдаемое в релаксорной области, должно приводить к усреднению его положения в кубическую позицию. Средняя же структура NBT в этой области температур тригональна. Приближение к динамическому усреднению, восстанавливающему кубическую структуру, мы наблюдаем при температурах более 780 К в тетрагональной фазе, и происходит это как следствие диффузии Na по всем позициям тетрагональной решетки.

Использованное в программе соотношение (1) применимо лишь для аксиально-симметричных тензоров ГЭП. Это условие нарушается, если ион Na смещается с оси симметрии третьего порядка. Однако, если ортогональная компонента смещения мала, аппроксимация аксиально-симметричным тензором допустима. Мы предполагаем существование в кластерах малой ортогональной компоненты смещения, которая разупорядочена статистически или динамически по шести равновероятным направлениям типа $[100]_P$. При комнат-

ной температуре реориентация дипольных моментов кластеров выморожена [6,11]. Упорядоченная структура конкретного полярного кластера соответствует выбору одного из направлений $[100]_P$ для ортогональной компоненты смещений. В среднем сохраняется тригональная структура кристалла. Сужение выше 500 К линий ЯМР, относящихся к полярным кластерам, обнаруживает существование позиционного обмена Na с частотой, соответствующей частотному „окну“ метода. Реориентационные движения ортогональной компоненты смещения скоррелированы в пределах полярной области, что соответствует частотам значительно более низким, чем можно ожидать для независимых перескоков Na между минимумами потенциального рельефа. В высокотемпературном пределе этого вида движения Na в среднем во времени находится на оси C_3 . Однако этот вид движения не может привести к наблюдаемому в интервале 540–580 К резкому уменьшению величины q_{trig} более чем на порядок (см. таблицу). Спонтанное уменьшение величины смещений Na/Bi вдоль направления $[111]_P$ в полярных кластерах выгладит достаточно неожиданно, однако можно сослаться на резкое возрастание уровня генерации второй оптической гармоники, обнаруженное в работе [5] в близком интервале температур.

Из таблицы видно, что возрастание весовой доли тетрагональной фазы выше 500 К происходит в основном за счет уменьшения доли полярных кластеров. Моноклинные области, имеющие „тетрагональное“ смещение вдоль направлений $[100]_P$, при уменьшении смещения иона Na вдоль направления $[111]_P$ по мере приближения к T_{c2} могут играть роль зародышей тетрагональной фазы. С приближением к 580 К энергия моноклильных областей с очень малым смещением вдоль направления $[111]_P$ и зародышей тетрагональной фазы становится близкой по величине, возникает возможность гетерофазных флуктуаций. При дальнейшем возрастании температуры быстрый рост зародышей тетрагональной фазы приводит к переходу в тетрагональную фазу с дальним порядком. Такой тип перехода не требует полной перестройки локальной структуры кластера, как это имело бы место при изменении тригональная–тетрагональная структуры.

В NBT область между 580 К и T_{c2} в определенном смысле близка к морфотропным границам, существующим при переходах из тригональной фазы в тетрагональную через промежуточную моноклинную фазу в таких соединениях, как $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $x \sim 0.5$ (PZT) [12] $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $x \sim 0.35$ (PNM/PT) [10] и некоторых других. Это очень динамичная и лабильная структура, где существует реориентация дипольных моментов кластеров, вероятны гетерофазные флуктуации и происходят процессы зародышеобразования. Дальний моноклинный порядок в NBT не возникает даже в узком интервале температур вблизи перехода, так же как и в низкотемпературной тригональной фазе.

Очень малое смещение ионов Na в полярных кластерах выше 580 К определяет низкие энергетические

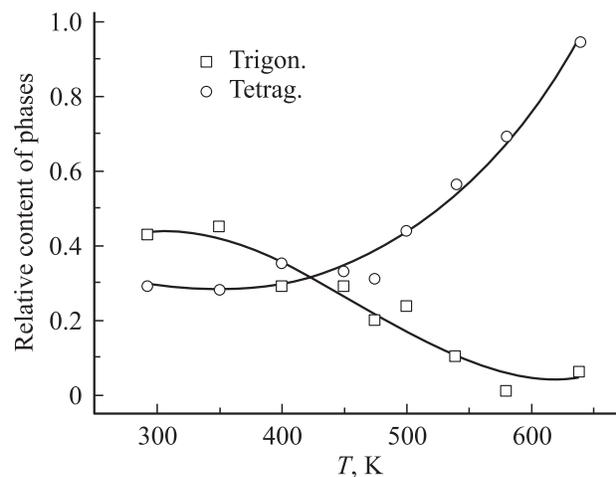


Рис. 6. Соотношение весовых долей тригональной и тетрагональной фаз NBT в исследованной области температур. Весовая доля матрицы на рисунке не показана.

барьеры между равновероятными ориентациями дипольных моментов. Этот фактор, возможно, в значительной мере ответствен за широкий, типичный для релаксоров максимум диэлектрической восприимчивости, наблюдаемый как раз в интервале температур около 30 К ниже $T_{c2} = 610$ К.

Отметим, что по данным ЯМР весовая доля тетрагональной фазы при самой низкой исследованной температуре 293 К составляет около 30% и сохраняется на этом уровне примерно до 475 К (рис. 6), что значительно выше, чем было получено ранее из температурных зависимостей интенсивностей сверхструктурных рефлексов [5,11]. Следует отметить, что квадрупольная константа тетрагональной фазы и ширина соответствующих линий спектра мало отличаются по величине в тетрагональной фазе с дальним порядком и ниже T_{c2} . Возможно, данные ЯМР выявляют прорастания тетрагональной высокотемпературной фазы с дальним порядком в область существования средней тригональной структуры. Эта фракция не принимает участия в процессах образования и роста зародышей тетрагональной фазы выше 475 К.

3. Заключение

1) Недавно авторы работы [13] объяснили асимметричное диффузное рентгеновское рассеяние в NBT присутствием малых плоских островов моноклинной структуры с упорядоченными компонентами смещений вдоль направлений $[100]$ внутри рандомизированной тригональной матрицы. Хотя и диффузное рассеяние, и ЯМР являются методами исследования локального порядка, в их основе лежат совершенно разные физические явления. Согласующиеся результаты в данном случае можно рассматривать как хорошее взаимное подтверждение предложенных интерпретаций.

2) Достаточно надежно установлено, что рекордные пьезоэлектрические свойства и гигантская электрострикция упомянутых выше Рb-содержащих соединений связаны с существованием моноклинной фазы вблизи морфотропной границы [14]. Отличительной чертой NBT является то, что моноклинный дальний порядок не достигается даже в узкой области температур. Однако достаточно хорошие электромеханические характеристики NBT, вероятно, связаны с моноклинной структурой полярных кластеров и возможностью поворота локальной спонтанной поляризации кластеров с изменением температуры в интервале 580–610 К.

3) Измерения в очень слабом магнитном поле позволили нам значительно увеличить разрешение спектров по сравнению с ранее выполненными исследованиями ЯМР в Рb-содержащих релаксорах (см., например, [1,2]). Форма линии ЯМР ^{23}Na в NBT имеет четко выраженную, зависящую от ориентации субструктуру, которая хорошо соответствует расчетам в рамках позиционной модели с шестью равновероятными ориентациями электрического дипольного момента полярного кластера. Используемая в [2] изотропная стекольная модель с множественными ориентациями локальной поляризации не соответствует экспериментальным спектрам, по крайней мере в случае NBT.

Список литературы

- [1] M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, V.V. Laguta. *Ferroelectrics* **124**, 225 (1991).
- [2] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Gregorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc. *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 177 (2000).
- [3] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **2**, 2982 (1960).
- [4] С.В. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Р.С. Малышева, Н.М. Окунева, Э.Л. Плаченова, П.П. Сырников. *Кристаллография* **34**, 154 (1989).
- [5] G.O. Jones, P.A. Thomas. *Acta Cryst. B* **58**, 168 (2002).
- [6] И.П. Александрова, Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, С.Б. Вахрушев. *ФТТ* **48**, 1055 (2006).
- [7] И.П. Александрова, Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, С.Б. Вахрушев. *Нано- и микросистем. техника* **6**, 19 (2007).
- [8] С.Б. Вахрушев, П.Г. Иваницкий, Б.Е. Квятковский, А.Н. Майстренко, Р.С. Малышева, Н.М. Окунева, Н.Н. Парфёнова. *ФТТ* **25**, 2613 (1983).
- [9] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИЛ, М. (1963).
- [10] V. Dkhil, J.M. Kiat, G. Calvarin, G. Baldinozzi, S.B. Vakhruшев, E. Suard. *Phys. Rev. B* **65**, 024 104 (2002).
- [11] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, Э.Л. Плаченова, П.П. Сырников. *Письма в ЖЭТФ* **35**, 11 (1982).
- [12] V. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Cuo, S.E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (1999).
- [13] J. Kreisel, P. Bouvier, V. Dkhil, P.A. Thomas, A.M. Glazer, T.R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar. *Phys. Rev. B* **68**, 014 113 (2003).
- [14] R. Cuo, L.E. Cross, S.-E. Park, V. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5423 (2000).