

## Развитие сегнетоэлектрической фазы в $\langle 001 \rangle$ ориентированных монокристаллах $(100-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина, Е.В. Снеткова, И.П. Раевский\*, А.С. Емельянов\*,  
Jia Yue Xu\*\*, Weidong Xiang\*\*\*

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

\* Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

\*\* Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences,  
200050 Shanghai, P.R. China

\*\*\* Wenzhou University,  
325035 Wenzhou, P.R. China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2006 г.)

Исследовано влияние постоянного электрического поля на зарождение и развитие фазы с дальним порядком в кубической неполярной матрице в  $\langle 001 \rangle$  ориентированных релаксорных монокристаллах  $(100-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  при постепенном повышении концентрации  $\text{PbTiO}_3$  ( $6 \leq x \leq 20$ ,  $x$  — концентрация в mol.%). Изучались оптические свойства этих твердых растворов при разных режимах приложения электрического поля. Показано, что приложение электрического поля выше некоторого порогового значения индуцирует в них сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода с температурным гистерезисом между измерениями при охлаждении и нагреве кристалла в электрическом поле. С увеличением  $x$ , а также напряженности электрического поля гистерезис становится менее выраженным, фазовый переход первого рода подавляется, и при  $x \sim 20$  индуцированный переход больше напоминает переход второго рода, чем первого. Высказано предположение, что в составах с  $x > 10$  в электрических полях, больших  $4 \text{ kV/cm}$ , помимо ромбоэдрической фазы индуцируется еще одна (может быть, моноклинная) фаза, связанная с поворотом вектора поляризации от направления  $[111]$  ромбоэдрической фазы к  $[001]$  тетрагональной фазы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17835 и 05-02-90568 ННС) и Президиума ОФН РАН.

PACS: 77.84.Dy, 78.20.Ci, 77.80.Bh

В последнее время интерес к изучению релаксорных свойств магнониобата свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) и твердых растворов на его основе  $(100-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN- $x$ PT,  $x$  — концентрация в mol.%) существенно вырос ввиду их уникальных диэлектрических, электрострикционных и пьезоэлектрических свойств [1,2]. Кроме того, эти материалы являются прекрасным модельным объектом для изучения релаксорных свойств.

Симметрия PMN со структурной точки зрения остается кубической вплоть до очень низких температур, и макроскопического структурного фазового перехода ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T_m)$  не обнаружено [3]. Однако при температуре ниже  $T_{\text{Burns}} \sim 600 \text{ K}$  обнаружены отклонения показателя преломления от линейной зависимости и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от закона Кюри–Вейсса, размытие пиков рассеяния на дифракционной картине [4,5] и ряд других аномалий. Все это указывает на присутствие полярных, локально поляризованных нанодоменов с размерами 3–5 nm ромбоэдрической симметрии, объем которых увеличивается при охлаждении и достигает  $\sim 25\%$  при 5 K [3].

Макроскопическая сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза может быть индуцирована электрическим

полем выше некоторого критического значения ( $E_c$ ), приложенным в направлении  $[111]_{\text{cub}}$ , что подтверждается многочисленными рентгенографическими, нейтронографическими, диэлектрическими и оптическими исследованиями [6–9]. Индуцированная электрическим полем поляризация в PMN разрушается при нагреве в нулевом поле при температуре  $T_c = 213 \text{ K}$  [7]. При температурах выше  $T_c$  в отсутствие электрического поля и в полях ниже  $E_c$  существует эргодическая релаксорная фаза, которая разрушается при охлаждении образца при температуре  $T_c$ , и возникает неэргодическая релаксорная фаза. В макроскопических экспериментах неэргодичность проявляется в зависимости свойств от предыстории образца. Так, например, свойства могут зависеть не только от напряженности поля, но и от способа его приложения.

Замещение ионами  $\text{Ti}^{4+}$  комплекса  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  в системе твердых растворов релаксора PMN и нормального сегнетоэлектрика PT приводит к появлению макроскопической сегнетоэлектрической фазы с морфотропной фазовой границей (МФГ), расположенной при  $x \sim 33$ , которая разделяет ромбоэдрическую (релаксорная сторона твердых растворов) и тетрагональную (сегнетоэлектрическая сторона твердых растворов) фазы. Соединения PMN–PT с составами вблизи МФГ,

которые являются технологически многообещающими материалами для электромеханических преобразователей и актуаторов, исследуются особенно интенсивно [10]. Недавно, используя рентгеновские и синхротронные дифракционные измерения, авторы работы [11] установили присутствие промежуточной моноклинной фазы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами для составов  $\text{PMN}-x\text{PT}$ , находящихся вблизи МФГ, и построили новую фазовую диаграмму. Поэтому замещение ионами  $\text{Ti}^{4+}$  разной концентрации может привести к разнообразию структур и макроскопических свойств твердых растворов: от разупорядоченного релаксорного состояния до сегнетоэлектрической ромбоэдрической  $R3m$ , моноклинной и тетрагональной  $4mm$  фаз.

Твердые растворы  $\text{PMN}-x\text{PT}$  с низкой концентрацией  $\text{PT}$  ( $x \leq 20$ ) также являются важными материалами для широкой области применений (конденсаторы, электромеханические датчики и т.д.). В литературе приводятся разные, часто противоречивые данные о структуре таких соединений. Так, в работе [12] авторы пришли к выводу, что соединения  $\text{PMN}-x\text{PT}$  с  $x \leq 13$  обнаруживают типично релаксорное поведение, а рентгеновские исследования [13], проведенные на монокристаллах с  $x = 5$  и 10, подтвердили этот результат. В работе [8] сообщалось, что дальний сегнетоэлектрический порядок не развивается при низких температурах ни в чистом  $\text{PMN}$ , ни в  $\text{PMN}-10\text{PT}$  и только приложение электрического поля может индуцировать макрополярную фазу. В то же время в работе [14] найдено подтверждение сегнетоэлектрического упорядочения в неполяризованном  $\text{PMN}$  и структурного фазового перехода в ромбоэдрическую фазу с дальним порядком в  $\text{PMN}-10\text{PT}$ . Данные рентгеноструктурных исследований порошков  $\text{PMN}-x\text{PT}$  позволили авторам [15] прийти к выводу, что уже при концентрациях  $\text{PT}$ , меньших 5 mol.%, в твердых растворах присутствует макроскопическая ромбоэдрическая фаза. Вместе с тем в работе [16] показано, что в составах  $\text{PMN}-20\text{PT}$  при температурах ниже  $T_c$  не обнаружено фазового перехода в фазу с дальним порядком.

Таким образом, данные, приведенные в литературе, крайне противоречивы и такие вопросы, как природа сегнетоэлектрического упорядочения в  $\text{PMN}$  и переход полярных нанообластей в макроскопическое сегнетоэлектрическое состояние при увеличении содержания  $\text{PT}$  в твердых растворах  $\text{PMN}-x\text{PT}$ , не полностью ясны и являются предметом дискуссий. Для более полного понимания превращений, наблюдаемых как при увеличении концентрации  $\text{PT}$ , так и при приложении электрических полей, необходимы различные методики исследования, в том числе и оптические (оптическое пропускание, малоугловое рассеяние света). Эти оптические методы являются очень чувствительными, особенно при изучении процессов, связанных с изменением размеров неоднородностей.

В настоящей работе сделана попытка на основе температурных измерений оптического пропускания в различных электрических полях проследить развитие фазы

с дальним порядком в кубической неполярной матрице в  $\langle 001 \rangle$  ориентированных монокристаллах  $\text{PMN}-x\text{PT}$  при постепенном повышении концентрации  $\text{PT}$  ( $6 \leq x \leq 20$ ).

## 1. Монокристаллы и методика эксперимента

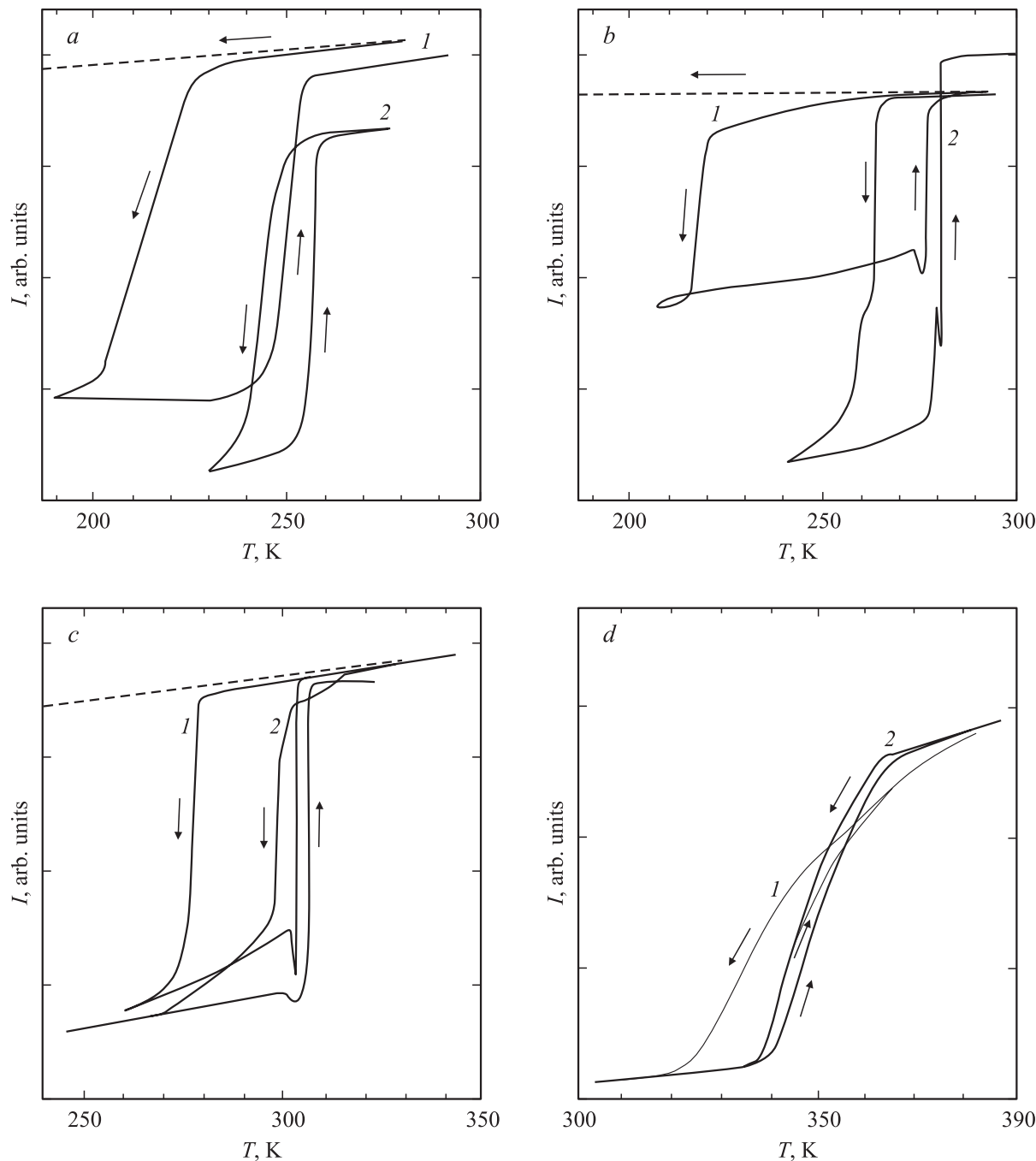
Монокристаллические твердые растворы, исследуемые в данной работе, представляли собой прозрачные пластинки, вырезанные из кристаллов, выращенных методом массовой кристаллизации [17]. Изучались монокристаллы четырех разных составов:  $\text{PMN}-6\text{PT}$  ( $T_m \approx 290$  К),  $\text{PMN}-10\text{PT}$  ( $T_m \approx 305$  К),  $\text{PMN}-13\text{PT}$  ( $T_m \approx 320$  К) и  $\text{PMN}-20\text{PT}$  ( $T_m \approx 353-358$  К,  $T_s \approx 335$  К,  $T_s$  — температура спонтанного фазового перехода). Исследовалась температурная зависимость оптического пропускания при разных режимах приложения электрического поля. Поле прикладывалось в направлении  $[001]$ , свет распространялся в направлении  $[100]$ . Для оптических измерений применялся He-Ne-лазер. Для того чтобы изучить процесс развития фазы с дальним порядком в составах с разными  $x$ , мы провели два цикла измерений.

В первой серии экспериментов изучался индуцированный фазовый переход в случае, когда начальным состоянием являлась эргодическая релаксорная фаза. Образец сначала нагревался без поля до температур, превышающих температуру  $T_m$  максимума  $\varepsilon(T)$  на  $\sim 100$  К. Затем прикладывалось электрическое поле разной амплитуды и образец охлаждался в поле (FC-процесс). После этого образец нагревался в поле той же напряженности (FNaFC-процесс). В обоих случаях (при охлаждении в поле и при нагреве в поле) измерялось оптическое пропускание. Каждый раз после приложения поля образец нагревался до температур, превышающих  $T_m$  на  $\sim 100$  К, и выдерживался при этой температуре 10–15 min, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля.

Во второй серии экспериментов фазовый переход в электрическом поле индуцировался из неэргодической релаксорной фазы и оптическое пропускание измерялось как функция электрического поля при некоторых фиксированных температурах. Кристалл, предварительно нагретый выше  $T_m$ , охлаждался без поля до температур, лежащих значительно ниже температуры индуцирования ( $T_{\text{ind}}$ ) сегнетоэлектрической фазы в режиме FC, после чего нагревался до температуры измерения, лежащей вблизи, но ниже  $T_{\text{ind}}$ . Температура стабилизировалась, и прикладывалось постоянное электрическое поле, напряженность  $E$  которого увеличивалась ступенями от нуля до максимального значения.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

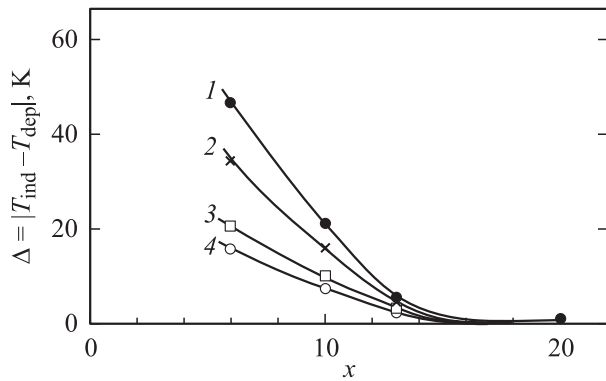
На рис. 1 представлены температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в небольших электрических полях в режимах FC и FNaFC,



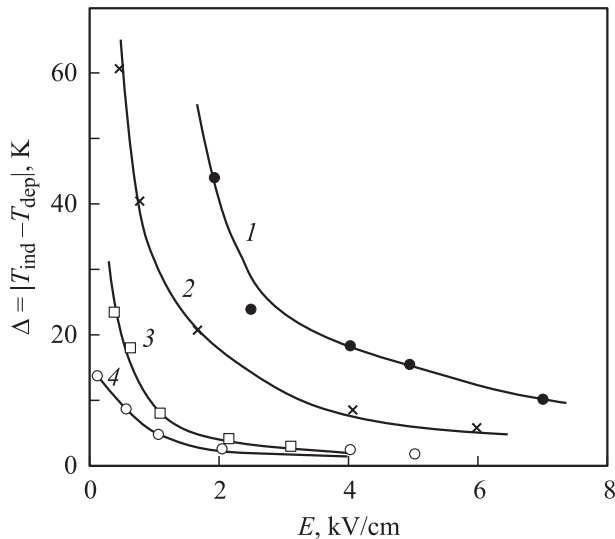
**Рис. 1.** Температурные зависимости оптического пропускания ( $I$ ) для соединений  $\text{PMN}-x\text{PT}$  ( $x$ :  $a - 6$ ,  $b - 10$ ,  $c - 13$ ,  $d - 20$ ), измеренные в режимах FC и FNaFC в разных электрических полях.  $E$ , kV/cm:  $a$ )  $1 - 2$ ,  $2 - 6$ ;  $b$ )  $1 - 0.5$ ,  $2 - 2$ ;  $c$ )  $1 - 0.3$ ,  $2 - 1$ ;  $d$ )  $1 - 0$ ,  $2 - 1$ .

для кристаллов  $\text{PMN}-x\text{PT}$  с разными  $x$ . В отсутствие электрического поля оптическое пропускание составов с  $x \leq 13$  меняется с температурой сравнительно слабо и приблизительно линейно (штриховые линии на рис. 1), т.е. образцы остаются в макроскопически кубической фазе. При охлаждении кристаллов в поле при некоторой критической величине  $E_c$  наблюдается индуцированный фазовый переход первого рода (рис. 1,  $a-c$ ), и кристалл из релаксорного переходит

в сегнетоэлектрическое или смешанное состояние (сегнетоэлектрик + релаксор). Температура этого перехода зависит от величины поля: чем выше поле, тем выше температура перехода. Критическое поле уменьшается с увеличением содержания PT, а для состава с  $x = 20$  оно практически равно нулю (рис. 1,  $d$ ). Для состава с  $x = 20$ , в котором, согласно рентгеновским и нейтронографическим данным [16,18], наблюдается спонтанный фазовый переход в ромбоэдрическую фазу, оптическое



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость ширины температурного гистерезиса  $\Delta T_{\text{ind}} - T_{\text{dep}}$  при различных электрических полях.  $E$ , kV/cm: 1 — 1.5, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4.



**Рис. 3.** Влияние электрического поля на ширину температурного гистерезиса  $\Delta$ , измеренного для различных составов.  $x$ : 1 — 6, 2 — 10, 3 — 13, 4 — 20.

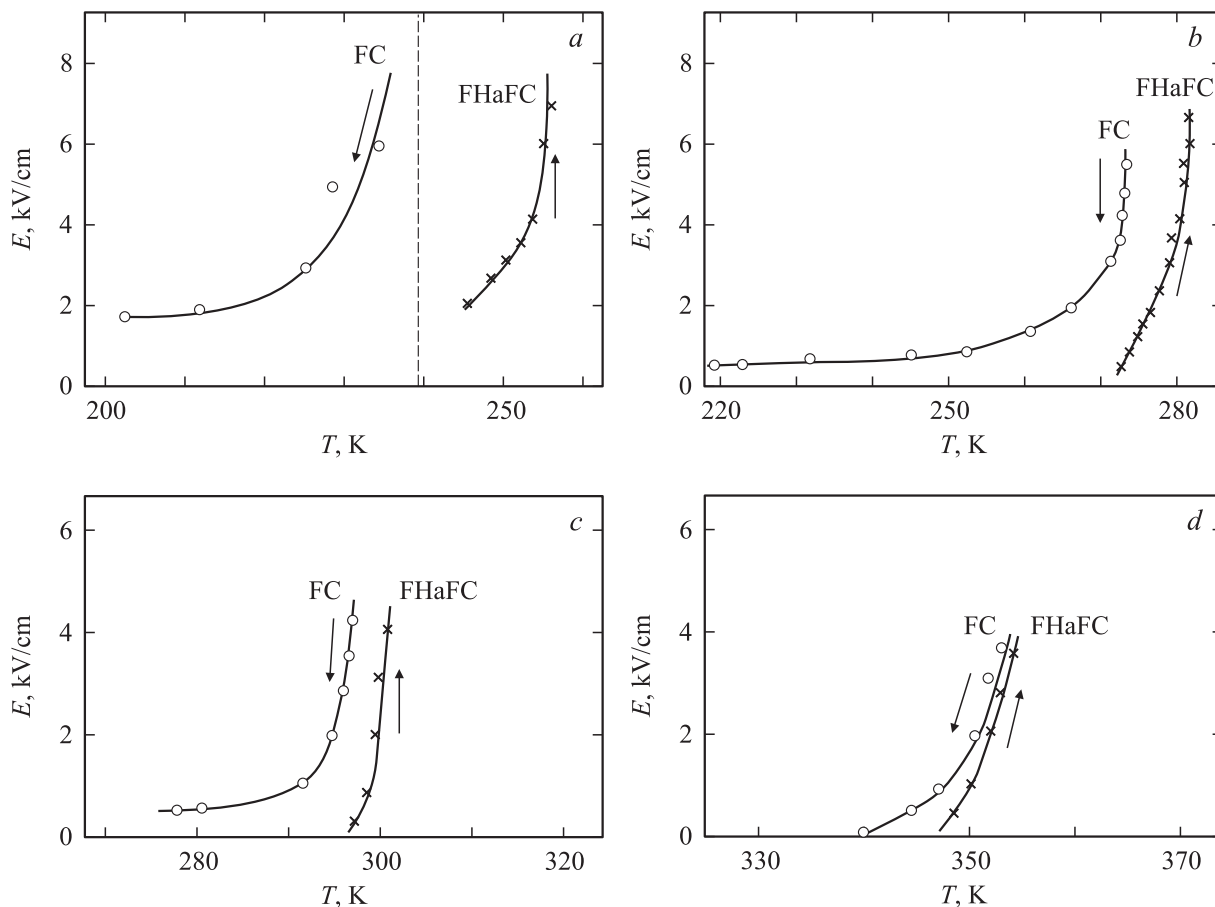
пропускание даже при  $E = 0$  резко уменьшается при температурах ниже  $T_s$  (кривая 1 на рис. 1,  $d$ ). Для составов с  $x \leq 20$  наблюдаемый индуцированный переход в сегнетоэлектрическую фазу является переходом первого рода, он достаточно резкий с большим температурным гистерезисом. По мере увеличения  $x$  (рис. 1,  $d$ ) переход размывается, а температурный гистерезис становится незначительным, и индуцированный переход больше напоминает переход второго рода, чем первого. Это согласуется с данными диэлектрических измерений в кристаллах PMN- $x$ PT [15,18].

На рис. 2 представлены зависимости ширины гистерезиса  $\Delta = T_{\text{ind}} - T_{\text{dep}}$  от величины  $x$  при различных электрических полях. Температуры  $T_{\text{ind}}$  и  $T_{\text{dep}}$  определялись по наиболее резкому участку температурных зависимостей оптического пропускания в режимах FC и FNaFC соответственно. Из этого рисунка видно, что чем меньше электрическое поле, тем больше величина

гистерезиса, и для составов с  $x \geq 14$  гистерезис практически пропадает. Аналогичным образом  $\Delta$  зависит и от  $E$  (рис. 3).

Используя данные рис. 1, мы построили  $E-T$ -фазовые диаграммы для всех исследуемых составов PMN- $x$ PT (рис. 4,  $a-d$ ). Линии FC и FNaFC соответствуют резкому уменьшению оптического пропускания  $I$  при индуцировании сегнетоэлектрического перехода в случае FC и увеличению  $I$  при разрушении сегнетоэлектрического состояния в случае FNaFC. Точки на линии FNaFC получены при нагреве кристалла в электрическом поле после его охлаждения в полях, достаточных для индуцирования сегнетоэлектрической фазы. Как видно из рис. 4,  $a-d$ , в режиме FC для составов с  $6 \leq x \leq 20$  температура индуцированного сегнетоэлектрического перехода увеличивается с ростом  $E$ . Для составов PMN- $x$ PT с  $x = 6, 10, 13$  на линиях FC и FNaFC в больших электрических полях наблюдается почти вертикальный участок (кроме кривой FC для PMN-6PT), на котором температура индуцирования практически не зависит от электрического поля.

Авторы работы [19] объясняют независимость положения этой линии от электрического поля не только появлением макроскопического состояния, возникающего вследствие замерзания больших полярных нанодоменов, но и вводят еще один параметр порядка — неполярный. Можно предложить другое объяснение наблюдаемой вертикальной линии. Согласно модели, предложенной в [20], в составах PMN- $x$ PT, лежащих вблизи МФГ ( $x = 30-35$ ), приложение поля вдоль направления [001] в ромбоэдрическом кристалле постепенно индуцирует вращение вектора поляризации, что приводит к фазовому переходу из ромбоэдрической в тетрагональную фазу через промежуточную третью фазу — либо моноклинную ( $M_a$  или  $M_c$ ), либо более сложную, представляющую собой смесь орторомбической ( $O$ ) и моноклинной фаз. Симметрия возникающих фаз зависит от того, по какому пути вращается вектор поляризации при переходе из ромбоэдрической в тетрагональную фазу. В нашем случае небольшое электрическое поле индуцирует ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу. При дальнейшем увеличении электрического поля вектор поляризации в уже возникшей сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазе начинает постепенно вращаться от направления [111] к тетрагональному направлению [001] и возникает промежуточная моноклинная или более сложная фаза. Поскольку составы исследуемых в данной работе кристаллов находятся далеко от МФГ, промежуточная фаза является нестабильной, существует только в электрическом поле, что подтверждает и почти вертикальная фазовая граница. По-видимому, чтобы индуцировать тетрагональную фазу, требуются гораздо большие электрические поля, чем поля, используемые в данной работе. По мере увеличения  $x$  и приближения состава к МФГ возникающая фаза становится более стабильной, а линии FC и FNaFC — более пологими (рис. 4,  $d$ ).

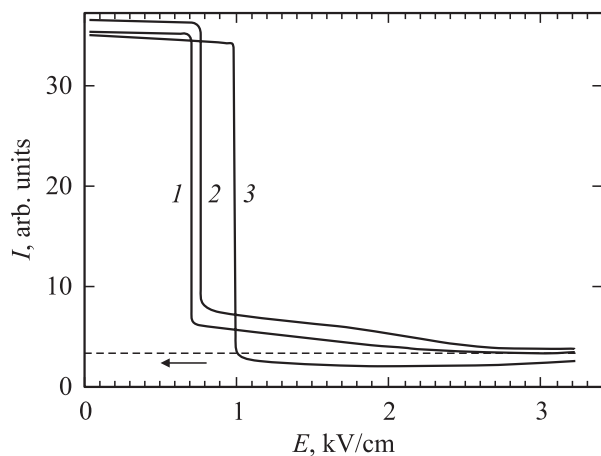


**Рис. 4.**  $E$ – $T$ -фазовые диаграммы для составов  $\text{PMN}-x\text{PT}$  с разными значениями  $x$ , полученные в режимах FC и FHaFC.  $x = 6$  (a), 10 (b), 13 (c) и 20 (d).

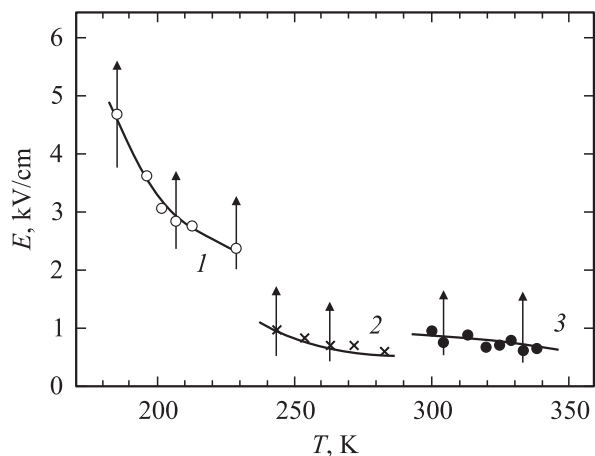
Сегнетоэлектрическую фазу с дальним порядком можно индуцировать не только из эргодической релаксорной фазы, охлаждая кристалл в электрическом поле, но и прикладывая электрическое поле разной напряженно-

сти при стабилизированной температуре к кристаллу, находящемуся в неэргодической релаксорной фазе. На рис. 5 (кривые 1–3) в качестве примера приведены измеренные при нескольких температурах зависимости оптического пропускания от электрического поля для состава  $\text{PMN}-13\text{PT}$ . Видны резкие изменения оптического пропускания, связанные с индуцированным фазовым переходом. В полях, меньших критического значения, кристалл находится в неэргодической релаксорной фазе, пропускание максимально и практически неизменно для всех температур. Далее при некотором пороговом поле  $E_c$  наблюдается резкое уменьшение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом в ромбоэдрическую фазу. По мере приближения температуры к температуре Фогеля–Фулчера, интерпретируемой как температура „статического замораживания“ электрических диполей или температура перехода в состояние дипольного стекла, величина критического поля уменьшается. Аналогичный вид зависимостей оптического пропускания наблюдался для всех исследованных в работе составов.

Используя данные температурной зависимости оптического пропускания в разных электрических полях для различных составов, мы построили  $E$ – $T$ -фазовые диаграммы, которые приведены на рис. 6. Видно, что с



**Рис. 5.** Зависимости от электрического поля оптического пропускания ( $I$ ) для монокристалла  $\text{PMN}-13\text{PT}$ , измеренные при фиксированных температурах.  $T, \text{K}$ : 1 – 283, 2 – 273, 3 – 244.



**Рис. 6.**  $E$ - $T$ -фазовые диаграммы для кристаллов PMN-6PT (1), PMN-13PT (2) и PMN-20PT (3), измеренные при увеличении электрического поля после охлаждения в нулевом электрическом поле. Стрелки указывают направление приложения электрического поля. Точки соответствуют температурам переходов и полям, определенным для каждого конкретного измерения.

увеличением содержания  $x$  наклон зависимости  $E_c(T)$  уменьшается, т.е. индуцированная фаза становится более устойчивой. Для составов PMN-20PT, в которых при  $E = 0$  существует спонтанный фазовый переход, достаточно совсем небольшого электрического поля, чтобы индуцировать сегнетоэлектрический переход в оставшейся части релаксорных областей (кривая 3 на рис. 6). Ромбоэдрическая фаза остается стабильной и после снятия электрического поля.

Интересно заметить, что ход температурной зависимости электрических полей, необходимых для индуцирования сегнетоэлектрической фазы (рис. 6), существенно отличается от аналогичной зависимости на рис. 4. Так, при индуцировании сегнетоэлектрической фазы и эргодической релаксорной фазы (FC-процесс) (рис. 4) в составах с  $x > 10$  в полях 4–6 kV/cm мы наблюдали появление второй фазы. При индуцировании сегнетоэлектрического перехода из неэргодической релаксорной фазы (рис. 6) наблюдается только один фазовый переход в полях до 4 kV/cm. По-видимому, чтобы индуцировать вторую фазу, в этом случае требуются значительно большие электрические поля, чем при индуцировании из эргодической фазы, когда кристалл охлаждался в электрическом поле. Кроме того, в случае рис. 6, когда электрическое поле прикладывалось в неэргодической релаксорной фазе, процесс индуцирования сегнетоэлектрического состояния является динамическим процессом, зависящим от времени. Развитие дальнего порядка в присутствии электрического поля происходит достаточно медленно с большим инкубационным периодом ( $\sim 40$ – $50$  min). Время проведения нашего эксперимента значительно меньше времени инкубационного периода. Поэтому для точного построения фазовой диаграммы (рис. 6) необходимо использовать квазистатический метод измерений.

Таким образом, проведенные измерения оптического пропускания для разных составов твердых растворов PMN- $x$ PT показали, что приложение электрического поля выше некоторого порогового значения индуцирует в них сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода с температурным гистерезисом между FC- и FHaFC-измерениями. С увеличением  $x$ , а также напряженности электрического поля гистерезис становится менее выраженным, фазовый переход первого рода подавляется, и при  $x \sim 20$  индуцированный переход больше напоминает переход второго рода, чем первого. Высказано предположение, что в составах с  $x > 10$  в электрических полях, больших 4 kV/cm, помимо ромбоэдрической фазы индуцируется еще одна (может быть, моноклинная) фаза, связанная с поворотом вектора поляризации от направления [111] ромбоэдрической фазы к [001] тетрагональной фазы.

## Список литературы

- [1] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [2] X. Zhao, J. Wang, H.I.W. Chan, C.I. Choy, H. Luo. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 6899 (2003).
- [3] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J.R. Gavarrin, A.W. Hawat, A. Morell. *J. Phys.: Cond. Matter.* **3**, 8159 (1991).
- [4] G. Burns, F.H. Dacol. *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983); F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 343 (1994).
- [5] Y. Uesu, H. Tazawa, K. Fujishiro, Y. Yamada. *J. Korean. Phys. Soc.* **29**, S 703 (1996).
- [6] H. Arndt, F. Sauerbier, G. Schmidt, L.A. Shebanov. *Ferroelectrics* **79**, 145 (1988).
- [7] Z.-G. Ye, H. Schmid. *Ferroelectrics* **145**, 83 (1993).
- [8] K. Fujishiro, T. Iwase, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J.-M. Kiat, S. Mori, N. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Jap.* **69**, 2331 (2000).
- [9] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **37**, 2765 (1995).
- [10] Z.-G. Ye. *Curr. Opin. Sol. State Mat. Sci.* **6**, 35 (2002).
- [11] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong et al. *Phys. Rev.* **64**, 184 114 (2001).
- [12] J. Jang, K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **27**, 31 (1980).
- [13] O. Bunina, I. Zakharchenko, S. Yemelyanov, P. Timonin, Y. Sakhnenko. *Ferroelectrics* **157**, 299 (1994).
- [14] B. Dkhil, J.M. Kiat, G. Calvarin, G. Baldinozzi, S.B. Vakhrushev, S. Suard. *Phys. Rev. B* **65**, 024 104 (2002).
- [15] Z.-G. Ye, Y. Bing, G. Gao, A.A. Bokov, P. Stephens, B. Noheda, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **67**, 104 104 (2003).
- [16] T.Y. Koo, P.M. Gehring, G. Shirane, V. Kiryuchin, S.-G. Lee, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **65**, 144 113 (2002).
- [17] S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, Yu.A. Trusov, V.I. Torgashev, P.N. Timonin. *Phase Trans.* **45**, 251 (1993); Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **42**, 128 (2000).
- [18] E. Colla, N. Yushin, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **83**, 3298 (1998).
- [19] I.P. Raevskii, S.A. Prosandeev, A.S. Emelyanov, S.I. Raevskaya, E.V. Colla, D. Viehland, W. Kleemann, S.B. Vakhrushev, J.-L. Dellis, M.E. Marssi. *Phys. Rev. B* **72**, 184 104 (2005).
- [20] H. Fu, R.E. Cohen. *Nature (London)* **403**, 281 (2000).