

Диэлектрические свойства кристаллов твердых растворов бетаин фосфит–бетаин фосфат в несобственной ферроэластической фазе

© Е.В. Балашова, В.В. Леманов

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

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2002 г.)

В кристаллах твердых растворов бетаин фосфит–бетаин фосфат исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости в несобственной ферроэластической фазе, включая область несобственного ферроэластического фазового перехода при $T = T_{c1}$. Обнаружено, что при концентрации бетаина фосфата (ВР) 10% температура фазового перехода T_{c1} сдвигается в сторону более высоких температур примерно на 5 К по сравнению с кристаллами бетаина фосфита (ВРІ), где $T_{c1} = 355$ К. Фазовый переход остается близким к трикритической точке. При увеличении концентрации ВР в ВРІ существенно ослабляется диэлектрическая аномалия при $T = T_{c1}$ по сравнению с чистым ВРІ. Показано, что нелинейная температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в несобственной ферроэластической фазе кристаллов $\text{ВРІ}_x\text{ВР}_{1-x}$ в диапазоне концентраций $0.9 \leq x \leq 1$ описывается в рамках термодинамической модели, учитывающей биквадратичную связь неполярного параметра порядка несобственного ферроэластического фазового перехода с поляризацией. Понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_{c2} (или температуры потери устойчивости несобственной ферроэластической фазы) при увеличении концентрации ВР в указанных пределах является результатом уменьшения влияния неполярной моды на полярную неустойчивость, что сопровождается ослаблением диэлектрической аномалии при $T = T_{c1}$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 01-02-17873) и Программой поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96754).

Кристаллы бетаин фосфита (ВРІ), $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, и бетаин фосфата (ВР), $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, являются соединениями аминокислоты бетаин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, с неорганическими кислотами H_3PO_3 и H_3PO_4 , соответственно [1]. Оба кристалла обладают сходной структурой и с понижением температуры испытывают одинаковые изменения симметрии при несобственном ферроэластическом (антиферродисторсионном) фазовом переходе $P2_1/m(Z=2) \rightarrow P2_1/c(Z=4)$ [2–5] при температурах $T_{c1} = 355$ К в кристаллах ВРІ [6] и при $T_{c1} = 365$ К в кристаллах ВР [7]. Неорганические тетраэдры HPO_3 и PO_4 в кристаллах ВРІ и ВР, соответственно, связываются водородными связями и образуют зигзагообразные цепочки вдоль моноклинной оси b . Молекула бетаина присоединяется к каждому тетраэдру одной в ВРІ и двумя в ВР водородными связями и располагается почти перпендикулярно цепочкам. При T_{c1} в обоих кристаллах происходит упорядочение молекул бетаина, сопровождающееся удвоением элементарной ячейки вдоль оси c . При дальнейшем понижении температуры номинально чистые кристаллы ВРІ переходят в сегнетоэлектрическое состояние $P2_1/c(Z=4) \rightarrow P2_1(Z=4)$ (поляризация вдоль оси b) при температурах $T_{c2} = 196\text{--}225$ К [6,8–10], в то время как в кристаллах ВР, исходя из диэлектрического поведения кристаллов, идентифицируются антисегнетоэлектрические фазы с температурами фазовых переходов $T_{c2} = 86$ и $T_{c3} = 81$ К [7].

Диэлектрические свойства кристаллов твердых растворов $\text{ВРІ}_x\text{ВР}_{1-x}$ при температурах ниже комнатной изучались в работах [11–15]. Было показано, что в зависимости от концентрации компонент в твердых растворах реализуется антисегнетоэлектрическое (при $0 < x < 0.3$), стеклоподобное (при $0.3 < x < 0.9$) или сегнетоэлектрическое состояние (при $0.9 < x < 1$). В частности, при $x = 0.85$ установлено стеклоподобное состояние [14,15], а при $x = 0.9$ — сегнетоэлектрическое состояние [11].

Диэлектрические свойства твердых растворов ВРІ–ВР при температурах выше комнатной, в том числе в области несобственного ферроэластического фазового перехода, ранее не исследовались. В кристаллах ВРІ и ВР в области фазового перехода при T_{c1} наблюдается увеличение наклона температурной зависимости диэлектрической проницаемости при переходе из высокотемпературной симметричной фазы в несобственную ферроэластическую [6,7].

В работах [16,17] диэлектрические свойства кристаллов ВРІ в несобственной ферроэластической фазе описывались в рамках термодинамической модели, учитывающей связь между полярным и неполярным параметрами порядка вида $\xi\eta^2\mathbf{P}^2$, где η — параметр порядка несобственного ферроэластического фазового перехода при T_{c1} , \mathbf{P} — поляризация, а коэффициент связи $\xi < 0$. Важным выводом модели является то, что сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле стимулируется неполярным параметром порядка η структурного фазового перехода и температура сегнетоэлектрического

фазового перехода T_{c2} зависит от степени влияния полярного параметра порядка на полярную моду при фазовом переходе в несобственную ферроэластическую фазу, т. е. от величины диэлектрической аномалии при T_{c1} . Для кристаллов ВР была предложена феноменологическая модель, также учитывающая биквадратичную связь между параметрами порядка вида $\xi\eta^2\mathbf{P}^2$ ($\xi < 0$) [18]. В этих кристаллах диэлектрическая аномалия при T_{c1} слабее, чем в кристаллах ВР1, и сегнетоэлектрический переход не происходит вплоть до низких температур.

Введение даже небольшого количества ВР в ВР1 ($0.9 \leq x \leq 1$) существенно понижает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах ВР_xВР_{1-x}. Понижение температуры T_{c2} может быть связано с изменением влияния параметра порядка фазового перехода при T_{c1} на полярную моду в кристаллах твердых растворов ВР1-ВР. Это должно проявляться также в величине диэлектрической аномалии при T_{c1} , которая до настоящего времени в твердых растворах ВР1-ВР не исследовалась. Поэтому в задачу работы входило исследование диэлектрических свойств в несобственной ферроэластической фазе (включая область несобственного ферроэластического фазового перехода при T_{c1}) кристаллов твердых растворов ВР_xВР_{1-x} при концентрации компонент $0.9 \leq x \leq 1$, при которых реализуется сегнетоэлектрическое состояние в низкотемпературной области [11–13]; анализ диэлектрического поведения кристаллов в рамках модели со связанными параметрами порядка, а также изучение фазовой диаграммы $T_{c1}-x$ в указанном диапазоне концентраций компонент.

1. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и $\text{tg } \delta$ (б) в области несобственного ферроэластического фазового перехода при T_{c1} в номинально чистых кристаллах ВР1 и кристаллах ВР1 при содержании ВР в количестве 3% (ВР_{0.97}ВР_{0.03}) и 10% (ВР_{0.9}ВР_{0.1}) на частоте 1 кГц. Видно, что введение 10% бетаина фосфата в бетаин фосфит приводит к смещению точки несобственного ферроэластического фазового перехода вверх примерно на 5 К ($T_{c1} \cong 360$ К) и к сильному уменьшению величины диэлектрической аномалии (уменьшению наклона температурной зависимости диэлектрической проницаемости при переходе в несобственную ферроэластическую фазу при $T < T_{c1}$). Отметим, что примерно такое же увеличение температуры T_{c1} наблюдалось в твердых растворах дейтерированных кристаллов DBPI-DBP при той же концентрации компонент, причем температура фазового перехода T_{c1} в ВР-DBP и ВР1-DBPI от степени дейтерирования практически не зависит [19].

Диэлектрические потери во всех образцах почти во всей области несобственной ферроэластической фазы характеризуются небольшими значениями (на частоте

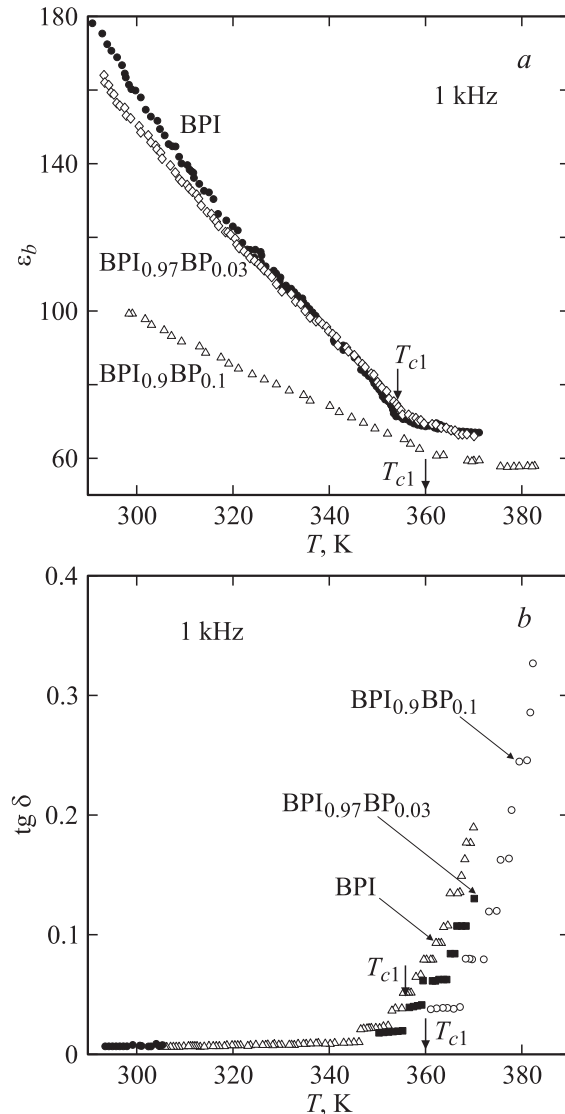


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b (а) и $\text{tg } \delta$ (б) на частоте 1 кГц в области несобственного ферроэластического фазового перехода в кристаллах ВР1, ВР_{0.97}ВР_{0.03} и ВР_{0.9}ВР_{0.1}.

1 кГц $\text{tg } \delta = 0.003-0.006$) и начинают заметно нарастать при повышении температуры за несколько градусов до фазового перехода и быстро увеличиваются в высокотемпературной симметричной фазе, причем никаких заметных особенностей на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ в точке фазового перехода не наблюдается. Область нарастания диэлектрических потерь сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении концентрации ВР в ВР1.

На рис. 2 показаны температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости в кристаллах ВР1 и ВР_{0.9}ВР_{0.1} в интервале температур 150–383 К. В исследованных в данной работе кристаллах ВР1 фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние наблюдается при температуре $T_{c2} = 204$ К; таким образом, область

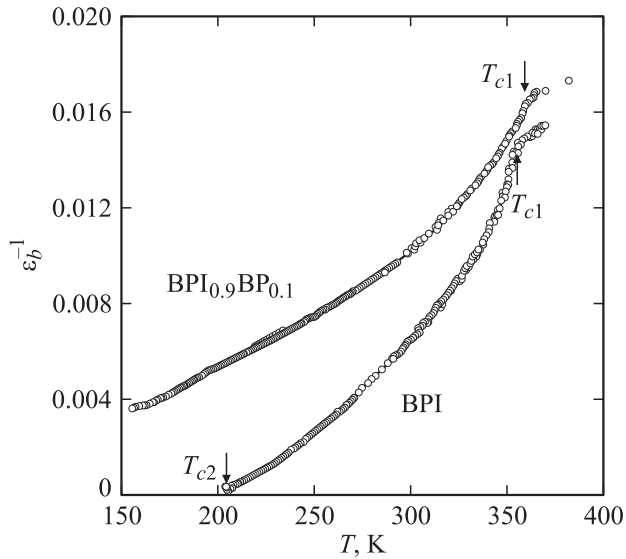


Рис. 2. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости ε_b^{-1} в области несобственной ферроэластической фазы в кристаллах ВРІ и ВРІ_{0,9}ВР_{0,1}. Сплошные кривые (практически совпадают с экспериментальными точками) — расчет с использованием выражения (4).

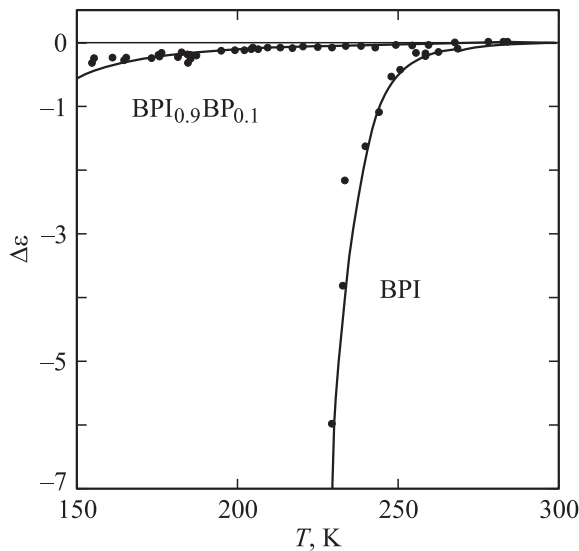


Рис. 3. Температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon = \varepsilon(E) - \varepsilon(0)$ под действием смещающего электрического поля $E = 10^5$ В/м в несобственной ферроэластической фазе кристаллов ВРІ и ВРІ_{0,9}ВР_{0,1}. Сплошные кривые проведены по точкам.

несобственной ферроэластической фазы находится в интервале температур между точками фазовых переходов $T_{c1} = 355$ К и $T_{c2} = 204$ К. Кристаллы ВРІ_{0,9}ВР_{0,1} в исследованном интервале температур не переходят в сегнетоэлектрическое состояние, так что наблюдается только несобственный ферроэластический фазовый переход при $T_{c1} = 360$ К. Как видно из рис. 2, обратная диэлектрическая проницаемость в несобственной фер-

роэластической фазе обоих кристаллов характеризуется нелинейной температурной зависимостью.

Необходимо отметить, что, как показывает эксперимент, диэлектрическая проницаемость всех изученных образцов с различной концентрацией примеси в исследуемой области температур несобственной ферроэластической фазы не демонстрирует заметной дисперсии в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Это свидетельствует о том, что никаких дополнительных, не связанных с фазовыми переходами, низкочастотных вкладов в диэлектрическую проницаемость в области несобственной ферроэластической фазы нет.

На рис. 3 показаны зависимости изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon = \varepsilon(E) - \varepsilon(0)$ под действием смещающего электрического поля $E = 10^5$ В/м в температурном интервале 150–280 К в кристаллах ВРІ и ВРІ_{0,9}ВР_{0,1}. Как видно из этого рисунка, в кристалле ВРІ диэлектрическая проницаемость заметно уменьшается под действием смещающего поля (отрицательный знак $\Delta\varepsilon$) при приближении к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода $T_{c2} = 204$ К. В то же время в кристалле ВРІ_{0,9}ВР_{0,1} уменьшение диэлектрической проницаемости под действием поля остается незначительным во всем исследованном температурном интервале.

2. Анализ экспериментальных результатов

В работах [16,17] показано, что в кристаллах ВРІ нелинейная температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в несобственной ферроэластической фазе может быть описана в рамках термодинамической модели, учитывающей биквадратичную связь между неполярным параметром порядка для высокотемпературного фазового перехода при $T_{c1} = 355$ К и поляризацией при отрицательном знаке коэффициента связи. Отрицательный знак коэффициента связи означает, что сегнетоэлектрический фазовый переход при T_{c2} стимулируется неполярным параметром порядка для фазового перехода при T_{c1} . Признаком, указывающим на наличие связи между полярным и неполярным параметрами порядка, является диэлектрическая аномалия при неполярном фазовом переходе, состоящая в изменении наклона температурной зависимости диэлектрической проницаемости. При этом отрицательному знаку коэффициента связи соответствует увеличение наклона температурной зависимости диэлектрической проницаемости при переходе в неполярное упорядоченное состояние, как это имеет место в исследованных кристаллах. В такой модели нелинейный температурный ход обратной диэлектрической проницаемости обусловлен тем, что высокотемпературный фазовый переход происходит практически в трикритической точке [16,20]. Для всех трех исследованных кристаллов твердых растворов ВРІ–ВР обратная диэлектрическая проницаемость

в несобственной ферроэластической фазе также характеризуется нелинейной температурной зависимостью. Это означает, что высокотемпературный несобственный ферроэластический фазовый переход в них остается близким к трикритической точке.

Таким образом, для описания температурного поведения диэлектрической проницаемости в исследуемых твердых растворах ВРІ–ВР будем использовать следующий термодинамический потенциал, учитывающий связь между полярным и неполярным параметрами порядка и наличие высокотемпературного фазового перехода в трикритической точке:

$$F = \frac{1}{2} \alpha_1 \eta^2 + \frac{1}{6} \gamma_1 \eta^6 + \frac{1}{2\chi_0} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{4} \beta_2 \mathbf{P}^4 + \frac{1}{2} \xi \eta^2 \mathbf{P}^2 - \mathbf{P} \mathbf{E}, \quad (1)$$

где $\alpha_1 = \lambda_1(T - T_{c1})$, $\beta_2 > 0$, $\xi < 0$, \mathbf{E} — макроскопическое электрическое поле, χ_0 — фоновая диэлектрическая восприимчивость.

Термодинамический потенциал (1) можно привести к безразмерному виду

$$f = \frac{1}{2} t a^2 q^2 + \frac{1}{6} q^6 - a p^2 + \frac{1}{2} p^4 - q^2 p^2 + 2 a p e, \quad (2)$$

где $t = (T - T_{c1})/\Delta T$ — приведенная температура,

$$f = F \frac{8\beta_2^3 \gamma_1^2}{\xi^6}, \quad q^2 = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\xi^2} \eta^2,$$

$$p^2 = -\frac{2\beta_2^2 \gamma_1}{\xi^3} P^2, \quad e = \frac{\sqrt{2\gamma_1 \beta_2 \chi_0}}{(-\xi)^{3/2}} E.$$

Параметр $\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_0^2 \xi^2}$ определяет температурную область устойчивости параэлектрической несобственной ферроэластической (антиферродисторсионной) фазы ($\eta \neq 0$, $\mathbf{P} = 0$). Безразмерный параметр $a = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\chi_0 \xi^3} < 0$ определяет область устойчивости полярной фазы ($\eta \neq 0$, $\mathbf{P} \neq 0$) и род сегнетоэлектрического фазового перехода.

При значении параметра $a \leq -1$ сегнетоэлектрический фазовый переход будет непрерывным фазовым переходом при температуре $T_{c2} = T_{c1} - \Delta T$. При значениях параметра $-1 < a < -0.5$ температура T_{c2} будет определять температуру потери устойчивости несобственной ферроэластической фазы для сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода (случай $-0.5 < a < 0$ см. в [17]). Степень близости сегнетоэлектрического фазового перехода к трикритической точке как со стороны фазовых переходов второго рода, так и со стороны фазовых переходов первого рода (температурный гистерезис) определяется параметром $[(a + 1)/a]^2 \Delta T$ и зависит от величины a при постоянном значении ΔT . Величина параметра a может быть определена из температурных зависимостей изменений диэлектрической проницаемости под действием внешнего смещающего поля [17].

В отсутствие внешнего смещающего поля температурные зависимости обратной диэлектрической восприимчивости в высокотемпературной симметричной (I) и несобственной ферроэластической (II) фазах и их области устойчивости имеют следующий вид:

$$\text{I. } \eta = P = 0,$$

$$1/\chi = 1/\chi_0, \quad T > T_{c1}, \quad (3)$$

$$\text{II. } P = 0, \eta \neq 0,$$

$$1/\chi = \{1 - [(T_{c1} - T)/\Delta T]^{1/2}\}/\chi_0, \quad T_{c2} < T < T_{c1}, \quad (4)$$

где $\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_0^2 \xi^2} = T_{c1} - T_{c2}$ определяет, как отмечалось выше, область устойчивости несобственной ферроэластической (параэлектрической) фазы.

Выражение (4) было использовано для описания температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в несобственной ферроэластической фазе исследуемых кристаллов. Для кристалла ВРІ температуры фазовых переходов T_{c1} и T_{c2} показаны стрелками на рис. 2. В кристаллах ВРІ_{0.97}ВР_{0.03} температура сегнетоэлектрического фазового перехода по данным акустических и диэлектрических исследований составляет $T_{c2} \cong 180$ К [20,21]. В кристаллах ВРІ_{0.9}ВР_{0.1} по литературным данным температура сегнетоэлектрического перехода составляет около 50 К и в исследованный температурный интервал не попадает. Незначительное изменение диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе под действием внешнего поля в этом кристалле (по сравнению с ВРІ), как видно из рис. 3, указывает на то, что сегнетоэлектрический фазовый переход в нем происходит существенно ниже 150 К — нижней границы исследуемого в работе температурного интервала. Сравнение экспериментальных данных и теоретических зависимостей, полученных для обратной диэлектрической проницаемости в кристаллах ВРІ и ВРІ_{0.9}ВР_{0.1} с использованием выражения (4), показано на рис. 2. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими кривыми. Наилучшие значения подгоночных параметров — фоновой диэлектрической проница-

Температуры несобственного ферроэластического (T_{c1}) и сегнетоэлектрического (T_{c2}) фазовых переходов и рассчитанные значения температурных областей устойчивости несобственной ферроэластической фазы ΔT , фоновых диэлектрических проницаемостей ϵ_P и коэффициента связи ξ в кристаллах ВРІ_xВР_{1-x}

Кристалл	T_{c1} , К	T_{c2} , К ($T_{c1} - \Delta T$)	ΔT , К	ϵ_P	ξ
ВРІ	355	204	151	63	-0.094
ВРІ _{0.97} ВР _{0.03}	355	178	177	66	-0.082
ВРІ _{0.9} ВР _{0.1}	360	39	321	56	-0.074

емости $\varepsilon_p = 1 + 4\pi\chi_0$ и ΔT — для трех исследованных кристаллов представлены в таблице.

Результаты анализа показывают, что феноменологическая модель с двумя связанными параметрами порядка позволяет с хорошей точностью описать температурное поведение обратной диэлектрической проницаемости в несобственной ферроэластической фазе как в кристаллах ВРІ, так и в кристаллах твердых растворов ВРІ_{0,97}ВР_{0,03} и ВРІ_{0,9}ВР_{0,1} в исследованном интервале температур. Важным результатом расчетов является определение параметра $\Delta T = T_{c1} - T_{c2}$, позволяющего вычислить температуру потери устойчивости несобственной ферроэластической фазы (или температуру сегнетоэлектрического фазового перехода) исходя из параметров диэлектрической аномалии при T_{c1} в высокотемпературной области несобственной ферроэластической фазы. Следует отметить, что значения фоновых диэлектрических проницаемостей, получаемые при описании температурных зависимостей в несобственной ферроэластической фазе, оказываются немного ниже (не более чем на 10%) значений диэлектрической проницаемости в высокотемпературной симметричной фазе. По-видимому, здесь имеется дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость, сопровождающийся значительным увеличением $\text{tg } \delta$ (рис. 1, *b*), механизм которого может быть непосредственно не связан с фазовым переходом при T_{c1} .

Величина ΔT является обобщенной характеристикой влияния неполярного параметра порядка для высокотемпературного фазового перехода при T_{c1} на полярную неустойчивость в кристалле. В ней учитываются свойства неполярной моды: отношение λ_1/γ_1 , величина фоновой диэлектрической восприимчивости χ_0 и значение коэффициента связи между полярной и неполярной модами ξ . Проанализируем факторы, влияющие на величину ΔT . Как видно из таблицы, фоновые значения диэлектрической проницаемости практически одинаковы в кристаллах ВРІ и ВРІ_{0,97}ВР_{0,03} и несколько меньше в кристалле ВРІ_{0,9}ВР_{0,1}. Небольшое уменьшение фоновой диэлектрической проницаемости в кристалле ВРІ_{0,9}ВР_{0,1}, как показывают расчеты, не может обеспечить существенного понижения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода по сравнению с ВРІ. Рассчитанное значение температуры потери устойчивости несобственной ферроэластической фазы для ВРІ_{0,9}ВР_{0,1} (или температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, если фазовый переход является непрерывным, что соответствует значениям параметра $a \leq -1$), как видно из таблицы, составляет $T_{c2} \cong 40$ К. Это значение T_{c2} несколько ниже, но тем не менее близко к значениям температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $T_{c2} \cong 50$ К [11,13] для указанного твердого раствора. Такое понижение T_{c2} является результатом существенного ослабления диэлектрической аномалии при T_{c1} в этом кристалле. Отношение $\gamma_1/\lambda_1 = 33 \pm 1$ [К] определено в кристалле ВР [22]. Поскольку в кристаллах ВРІ и ВР температуры несобственного ферроэластического

перехода отличаются лишь на 10 К и близость фазового перехода при T_{c1} к трикритической точке у всех исследованных кристаллов сохраняется, а параметр порядка в обоих кристаллах определяется степенью упорядочения молекул бетаина (упорядочение в органической подсистеме кристаллов), можно считать, что отношение λ_1/γ_1 не сильно изменяется в смешанных кристаллах ВРІ–ВР при частичном замещении в неорганической подсистеме кристалла. Это подтверждают акустические исследования [16,20,23], которые показывают, что в кристаллах ВР и ВРІ в несобственной ферроэластической фазе наблюдается значительный и примерно одинаковый (пропорциональный квадрату параметра порядка) вклад в упругий модуль c_{22} . Величина этого вклада для фазового перехода в трикритической точке зависит от соотношения λ_1/γ_1 . Поскольку отношение λ_1/γ_1 слабо меняется в зависимости от концентрации компонент x , основной причиной понижения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах ВРІ_{*x*}ВР_{1-*x*} ($0.9 \leq x \leq 1$) может быть только уменьшение абсолютной величины коэффициента связи $|\xi|$ между неполярным параметром порядка η для высокотемпературного фазового перехода и полярной неустойчивостью в кристалле. Рассчитанные значения коэффициента связи ξ представлены в таблице. Видно, что в твердых растворах ВРІ_{*x*}ВР_{1-*x*} ($0.9 \leq x \leq 1$) увеличение концентрации ВР в ВРІ приводит к уменьшению модуля коэффициента связи ξ между полярным и неполярным параметрами порядка.

Авторы выражают благодарность И. Альберсу (J. Albers) и А. Клөпперпиперу (A. Klöpperpieper) за предоставление кристаллов и В.А. Янковской за приготовление образцов.

Список литературы

- [1] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [2] M. Dörrfel, Th. Narz, S. Haussühl. *Z. Kristallogr.* **186**, 71 (1989).
- [3] P. Freude, D. Michel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **195**, 297 (1996).
- [4] W. Schildkamp, G. Schäfer, J. Spilker. *Z. Kristallogr.* **168**, 187 (1984).
- [5] W. Schildkamp, J. Spilker. *Z. Kristallogr.* **168**, 159 (1984).
- [6] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, 27 (1988).
- [7] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, K.H. Ehses. *Phys. Stat. Sol. (a)* **74**, 533 (1982).
- [8] I. Fehst, M. Paasch, S.L. Hutton, M. Braune, R. Böhmer, A. Loidl, M. Dörrfel, Th. Narz, S. Haussühl, G.J. McIntyre. *Ferroelectrics* **138**, 1 (1993).
- [9] R. Sobiestanskas, J. Grigas, Z. Czaplá, S. Dacko. *Phys. Stat. Sol. (a)* **136**, 223 (1993).
- [10] H. Bauch, J. Banys, R. Böttcher, C. Klimm, A. Klöpperpieper, G. Völkel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **187**, K81 (1995).
- [11] M.L. Santos, M.R. Chaves, A. Almeida, A. Klöpperpieper, H.E. Müser, J. Albers. *Ferroelectrics Lett.* **15**, 17 (1993).

- [12] H. Ries, R. Böhmer, I. Fehst, A. Loidl. *Z. Phys. B* **99**, 401 (1996).
- [13] R. Böttcher, A. Pöpl, G. Völkel, J. Banys, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **208–209**, 105 (1998).
- [14] H. Bauch, G. Völkel, R. Böttcher, A. Pöpl, G. Schäfer, J. Banys, A. Klöpperpieper. *Phys. Rev. B* **54**, 9162 (1996).
- [15] J. Banys, S. Lapinskas, A. Kajokas, A. Matulis, C. Klimm, G. Völkel, A. Klöpperpieper. *Phys. Rev. B* **66**, 144 113 (2002).
- [16] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **247**, 4, 269 (2000).
- [17] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, А. Клөпперпепер. *ФТТ* **44**, 1522 (2002).
- [18] M. Iwata, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2900 (1996).
- [19] J.V. Samulionis, J. Banys, G. Völkel. *Alloys and Compounds* **310**, 176 (2000).
- [20] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, J. Albers, A. Клөпперпепер. *ФТТ* **40**, 1090 (1998).
- [21] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, J. Albers, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **208–209**, 63 (1998).
- [22] P. Freude, D. Michel, J. Totz, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **208–209**, 93 (1998).
- [23] M. Maeda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3059 (1988).