

06,10,11

Фазовые переходы в гафнате свинца в условиях высокого давления

© М.А. Князева¹, Д.А. Андроникова^{1,2}, Г.А. Литягин¹, Ю.А. Бронвальд^{1,2}, Р. Parisiades³,
А. Majchrowski⁴, К. Roleder⁵, А.В. Филимонов¹, Р.Г. Бурковский¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF),
Grenoble, France

⁴ Institute of Applied Physics, Military University of Technology,
Warszawa, Poland

⁵ Institute of Physics, University of Silesia,
Chorzów, Poland

E-mail: kniazeva.maria225@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2019 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2019 г.

Принята к публикации 14 мая 2019 г.

Исследовано влияние гидростатического давления на фазовые переходы в гафнате свинца (PbHfO_3) методами дифракции и диффузного рассеяния рентгеновского излучения. Измерения проведены в интервале температур $182 < T < 316^\circ\text{C}$ и в интервале давлений $1.6 < P < 2.6$ ГПа. Выявлены четыре области, характеризующиеся различными дифракционными картинками и соответствующие антисегнетоэлектрической фазе, фазам с длинноволновой модуляцией свинцовой подрешетки и фазам с различными искажениями кислородной подрешетки. В температурной области, находящейся непосредственно над областью фаз с длинноволновой модуляцией, выявлен температурно-зависимый максимум в распределении диффузного рассеяния, указывающий на то, что образование таких модуляцией обусловлено конденсацией несоразмерной мягкой моды.

Ключевые слова: антисегнетоэлектрики, фазовые переходы, дифракция синхротронного излучения, гафнат свинца, гидростатическое давление.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48252.421

1. Введение

Антисегнетоэлектрические (АСЭ) материалы начали привлекать внимание исследователей в 50-х годах XX века, с момента открытия первого АСЭ кристалла — цирконата свинца, PbZrO_3 [1]. Антисегнетоэлектрики нашли широкое применение в промышленности: их твердые растворы с сегнетоэлектриками используются в устройствах различного назначения, включая пьезоэлектрические и пирозлектрические преобразователи, электрооптические устройства [2–4]. Интерес к антисегнетоэлектрикам растет в связи с новыми способами их практического применения в энергозапасующих и запминающих устройствах [5–7].

Механизмы фазовых переходов в свинец-содержащих антисегнетоэлектриках остаются на сегодняшний день недостаточно изученными. Основные трудности связаны с наличием нескольких параметров порядка, которые соответствуют разным неприводимым представлениям. В частности в в модельном антисегнетоэлектрике PbZrO_3 основными типами искажений АСЭ фазы являются упорядоченные, противоположно направленные смещения ионов свинца и антифазные повороты октаэдрических кислородных групп [8]. Взаимо-

действие между этими параметрами порядка трактуется на сегодняшний день неоднозначно: существуют указания как на положительную [9], так и на отрицательную [10] биквадратичную связь между ними. Также обсуждается влияние взаимодействия этих параметров порядка с третьей степенью свободы, известной как мода S_4 , которая способствует реализации АСЭ структуры вместо альтернативных структур с близкой энергией [11]. Проблема термодинамического описания АСЭ кристаллов в терминах взаимодействующих параметров порядка является в настоящее время нерешенной и требует дополнительных экспериментальных исследований для выработки самосогласованной модели.

В этой связи представляет интерес определение фазовых диаграмм антисегнетоэлектриков в пространстве температура–давление. Недавно было показано, что при увеличении давления последовательность фазовых переходов в антисегнетоэлектрике PbZrO_3 радикально меняется. Вместо одиночного перехода из кубической в АСЭ фазу наблюдается серия из трех переходов, среди которых есть несоразмерный фазовый переход [12].

Родственный кристалл, PbHfO_3 , обладает еще более сложной фазовой диаграммой [13], поэтому его иссле-

дование представляет очевидный научный интерес. Для этого соединения были идентифицированы два фазовых перехода при температурах $T = 163^\circ\text{C}$ и $T = 215^\circ\text{C}$ [14]. Первый переход разделяет низкотемпературную и промежуточную АСЭ фазы (обозначаются в литературе как А1 и А2), второй переход - промежуточную АСЭ фазу и высокотемпературную параэлектрическую (кубическую) фазу. Низкотемпературная АСЭ фаза в PbHfO_3 , при атмосферном давлении, изоструктурна [15–17] низкотемпературной АСЭ фазе в PbZrO_3 [18]. Недавно установлено, что промежуточная АСЭ фаза, при атмосферном давлении, характеризуется длинноволновой модуляцией в свинцовой подрешетке, волновой вектор модуляции $\mathbf{q} = (0.15, 0.15, 0)$ в псевдокубических координатах, а также антифазными поворотами кислородных октаэдров [19].

При приложении электрического поля [20] и внешнего давления [21,22] последовательность фазовых переходов в PbHfO_3 модифицируется. В работах [21,22] методами дифракции синхротронного излучения и рамановской спектроскопии исследованы фазовые переходы, индуцированные давлением при комнатной температуре и обнаружен новый фазовый переход в области весьма высоких давлений ~ 45 ГПа. В работе [13] получена фазовая диаграмма температура–давление гафната свинца на основании диэлектрических измерений. Установлено, что помимо характерных для атмосферного давления фаз наблюдается еще одна фаза, расположенная между промежуточной АСЭ и параэлектрической фазами, известная как β -фаза [13].

В нашей работе [23], выполненной методом дифракции синхротронного излучения, выполнен анализ сверхструктурных отражений в PbHfO_3 в области высоких давлений и температур. Обнаружено, что при высоких давлениях антифазные повороты кислородных октаэдров возникают при более высоких температурах, чем искажения в свинцовой подсистеме, в отличие от ситуации при атмосферном давлении, где эти два типа искажений возникают одновременно. Зарегистрированы сверхструктурные отражения, нехарактерные для свинец-содержащих антисегнетоэлектриков, природа которых на данный момент не установлена. Также на сегодняшний день остаются неясными механизмы обнаруженных под давлением фазовых переходов.

В данной работе исследована температурная зависимость обобщенной статической восприимчивости в промежуточных фазах PbHfO_3 при помощи рентгеновского диффузного рассеяния (ДР). Показано, что при охлаждении кристалла под высоким давлением образованию структур с длинноволновой модуляцией в свинцовой подсистеме предшествует рост обобщенной восприимчивости на ненулевом волновом векторе, что позволяет предположить определяющую роль несоразмерной мягкой моды в формировании таких структур.

Дальнейшее изложение организовано следующим образом. В разделе „Методы“ описаны методы исследования — дифракция и ДР синхротронного излучения с

применением алмазных наковален. В разделе „Результаты“ изложены экспериментальные наблюдения, проведена классификация областей в пространстве температура–давление по наблюдаемым сверхструктурным отражениям и характерным особенностям ДР. В разделе „Обсуждение“ предложена интерпретация экспериментальных наблюдений в контексте их связи со структурными фазовыми переходами.

2. Методы

Мы использовали в качестве образцов монокристаллы PbHfO_3 , выращенные методом, описанным в работе [24]. Для проведения измерений был приготовлен кристалл размерами $30 \times 30 \times 30 \mu\text{m}$ путем шлифовки и последующего травления в соляной кислоте. Для работы с давлением применялась ячейка с алмазными наковальнями (DAC) по схеме, аналогичной той, которая использовалась в работе [12]. В качестве среды, передающей давление, был использован неон, который, являясь одним из наиболее легких благородных газов, приводит к сравнительно малому паразитному фону. Давление определялось стандартным методом измерения флуоресцентного сигнала от кристалла рубина, помещенного в ячейку вместе с образцом. Температура образца оценивалась по температуре алмаза, непосредственно измеряемой при помощи термопары.

Рентгеновские измерения проведены на Европейском синхротронном источнике (ESRF), на экспериментальной станции ID27. Картины рассеяния регистрировались при непрерывном вращении образца с шагом в 1° и экспозицией 1 с. Измерения выполнялись в температурном диапазоне от 182 до 330°C и диапазоне давлений от 1.6 до 2.6 ГПа. Регистрация рассеянного излучения выполнялась с помощью позиционно чувствительного детектора Perkin Elmer.

Измерения проведены в цикле нагрева. Экспериментальные точки расположены на линии $P = 1.6 + 0.0075 \text{ ГПа}/^\circ\text{C}$ ($T - 185^\circ\text{C}$), что связано со спонтанным изменением давления при контролируемом изменении температуры.

Восстановление распределений интенсивности в обратном пространстве осуществлено с использованием подхода [25]. Анализ искажений структуры проводился по признаку наличия или отсутствия сверхструктурных отражений, соответствующих определенным точкам зоны Бриллюэна. Далее мы используем стандартные обозначения таких точек: $R(1/2 \pm h, 1/2 \pm k, 1/2 \pm l)$, $M(1/2 \pm h, k, 1/2 \pm l)$, $X(1/2 \pm h, k, l)$ и $\Sigma(1/4 \pm h, k, 1/4 \pm l)$, где h, k, l — индексы Миллера. Для обозначения сверхструктурных отражений, соответствующих длинноволновым модуляциям различного периода, мы используем обозначения $\Sigma_i(\xi_i \pm h, k, \xi_i \pm l)$, где $i = 1, 2$, а ξ_i — вещественные числа.

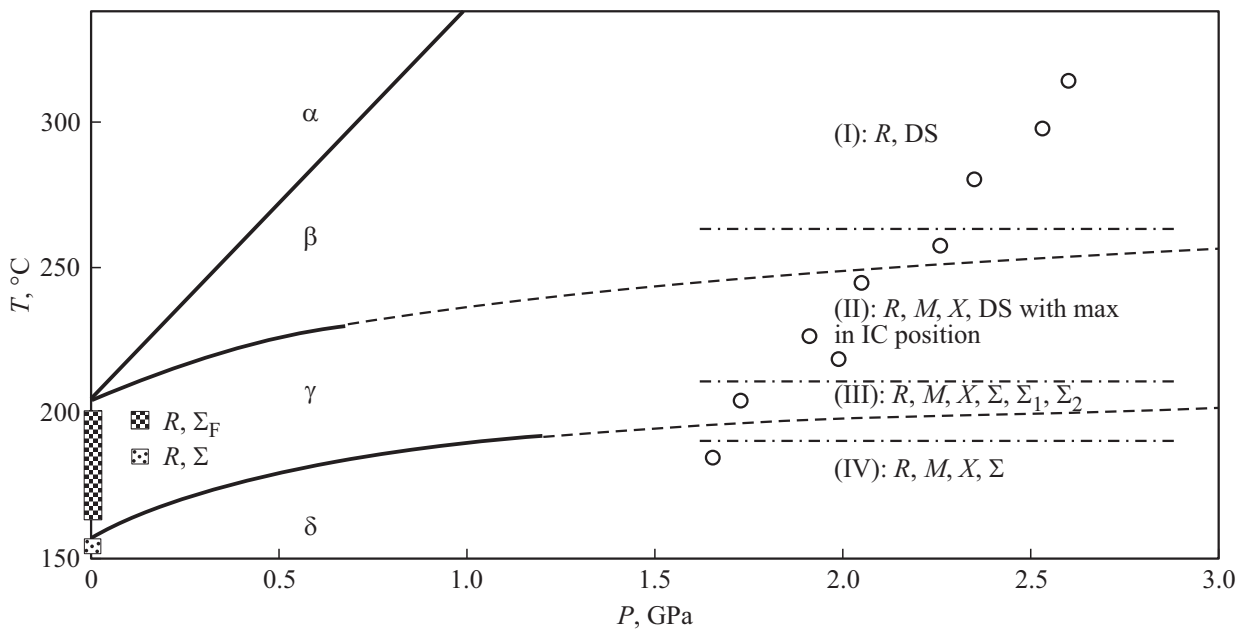


Рис. 1. Фазовая диаграмма гафната свинца в пространстве давление–температура. Круги — экспериментальные точки, в которых были проведены измерения; сплошные линии — фазовые границы, полученные в работе [13]; пунктирные линии — их экстраполяция в релевантную область давлений. Обозначения фаз α , β , γ , δ взяты из работы [13]. Штрихпунктирные линии разграничивают области I–IV, характеризуемые различными дифракционными картинами. Дифракционные особенности данных областей (типы наблюдаемых сверхструктурных отражений, особенности ДР) перечислены на рисунке. Маркером Σ_F обозначены длинноволновые модуляции с волновым вектором $\mathbf{q}_F = (0.15, 0.15, 0)$ из работы [19].

Поведение обобщенной восприимчивости по отношению к длинноволновым модуляциям было изучено методом диффузного рассеяния (ДР). Поскольку соответствующий сигнал проинтегрирован по энергии, интенсивность ДР пропорциональна Фурье-образу коррелятора мгновенных смещений, который, в свою очередь, пропорционален произведению соответствующей компоненты статической обобщенной восприимчивости и температуры: $I^{\text{Diff}} \sim kT\chi^{\text{Stat}}$ [26]. В случае свинец-содержащих антисегнетоэлектриков основной компонентой ДР вблизи линии $(\xi, \xi, 0)$ является рассеяние на флуктуациях параметра порядка, связанного с поперечными волнами смещений ионов свинца [10,12]. Таким образом, посредством измерения температурных зависимостей диффузного рассеяния в этой области зоны Бриллюэна можно оценить температурную зависимость обобщенной статической восприимчивости по отношению к длинноволновым модуляциям, что было использовано для выявления несоразмерной мягкой моды в одной из высокотемпературных фаз.

3. Результаты

Точки на диаграмме температура–давление, для которых проведены измерения, указаны на рис. 1 совместно с фазовыми границами, определенными в области малых давлений при помощи диэлектрических измерений [13].

В рассматриваемом диапазоне идентифицировано четыре области (I–IV), с качественно различающимися дифракционными картинами, разделенные на рис. 1 штрих-пунктирными линиями. Для каждой области приведен список характерных сверхструктурных отражений. Имеющихся дифракционных данных недостаточно для определения наклонов границ областей, поэтому мы принимаем их условно горизонтальными в соответствии с малым наклоном экстраполированных фазовых границ работы [13]. Мы описываем результаты при понижении температуры, поскольку при высоких температурах наблюдаются более высокосимметричные фазы и, соответственно, более простые картины дифракции.

Область I ($T \gtrsim 270^\circ\text{C}$) характеризуется наличием сверхструктурных отражений, соответствующих только R -точкам. ДР в этой области хорошо различимо и существенно превосходит уровень фона (рис. 2(a, b)). Интенсивность ДР монотонно увеличивается при приближении к центру зоны Бриллюэна (рис. 2, (a, b)). Распределение интенсивности не содержит локальных максимумов или иных особенностей на конечных волновых векторах.

Область II ($\sim 210 < T \lesssim 275^\circ\text{C}$) характеризуется отражениями, которые соответствуют R -, M - и X -точкам. При этом наблюдается систематическое погасание рефлексов, соответствующих M -точкам с координатами (H, K, L) , где K — целое, а H и L — полуцелые, связанные соотношением $H = \pm L$. Помимо появления новых сверхструктурных отражений, изменяется харак-

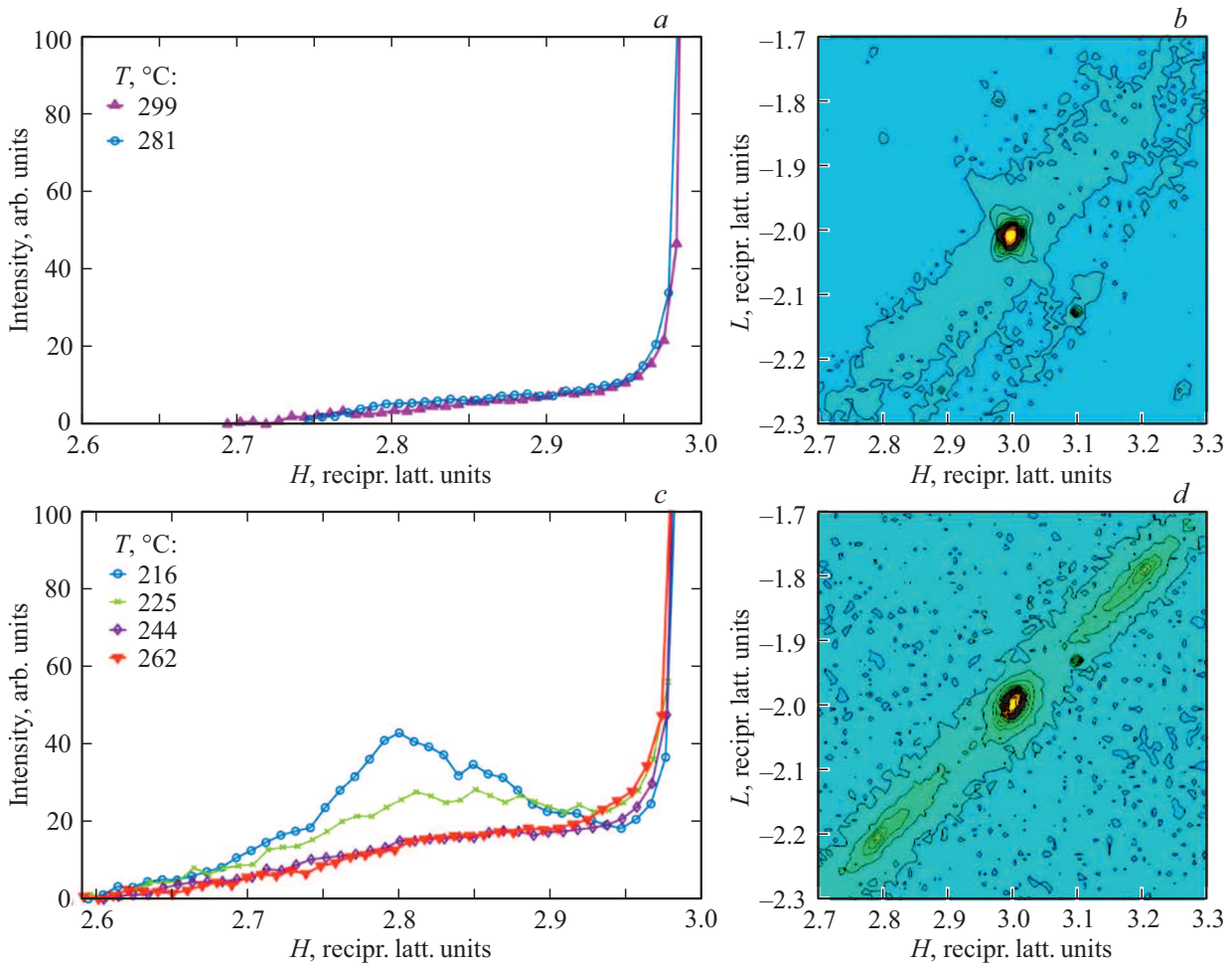


Рис. 2. Профили интенсивности ДР в окрестности узла (30–2) в направлении [101] и его двумерные распределения в плоскости HOL для областей I (a, b) и II (c, d).

тер распределения ДР в данной области: для ряда температур распределение содержит температурно-зависимый максимум на ненулевом приведенном волновом векторе, \mathbf{q}_{\max} (рис. 2, (c, d)). Данный максимум хорошо различим на распределениях при $T = 225^\circ\text{C}$ ($\mathbf{q}_{\max} \sim (0.2, 0.2, 0)$) и $T = 216^\circ\text{C}$. При удалении от максимума интенсивность ДР спадает значительно медленнее вдоль направления, параллельного вектору \mathbf{q}_{\max} , чем вдоль направления, перпендикулярного \mathbf{q}_{\max} (рис. 2, d). При более высоких температурах в этой же области максимума не наблюдается, но виден слабый округлый излом в той же области зоны Бриллюэна. С уменьшением температуры интенсивность ДР возрастает.

Область III введена нами на основании анализа результатов, полученных при $T = 202^\circ\text{C}$, где наблюдается дифракционная картина, которая отличается от картины в других областях (рис. 3, (a, b)). К уже имеющимся в области II сверхструктурным отражениям R-, M- и X-типа добавляются отражения Σ -, Σ_1 - и Σ_2 -типа с координатами $(\xi_i \pm h, 0, \xi_i \pm l)$, где ξ_i принимает значения $\xi \sim 0.25$, $\xi_1 \sim 0.22$ и $\xi_2 \sim 0.17$. Также при $q \sim 0.34$ можно увидеть рефлексы второго порядка, соответствующие

вектору модуляции $\xi_2 \sim 0.17$. Ширину данной области по температуре, на основании имеющихся данных, можно оценить как не превосходящую 20°C .

Область IV ($T \leq 182^\circ\text{C}$) характеризуется наличием сверхструктурных отражений R-, M-, X- и Σ -типа (рис. 3, (c, d)). Выделить сильную компоненту ДР в направлениях [101] в данной области, в отличие от ранее рассмотренных областей, не удастся в силу малости интенсивности ДР по сравнению с уровнем фона.

4. Обсуждение

Согласно работе [13], ожидается присутствие трех различных фаз в исследованной нами области давлений и температур (см. рис. 1): δ — низкотемпературная анти-сегнетоэлектрическая фаза; γ — фаза с длинноволновой модуляцией и анти-фазными поворотами кислородных октаэдрических групп (согласно данным [19], см. рис. 1) и β -фаза. Наши данные по дифракции и ДР указывают на большее количество различных фаз в изученном интервале температур и давлений.

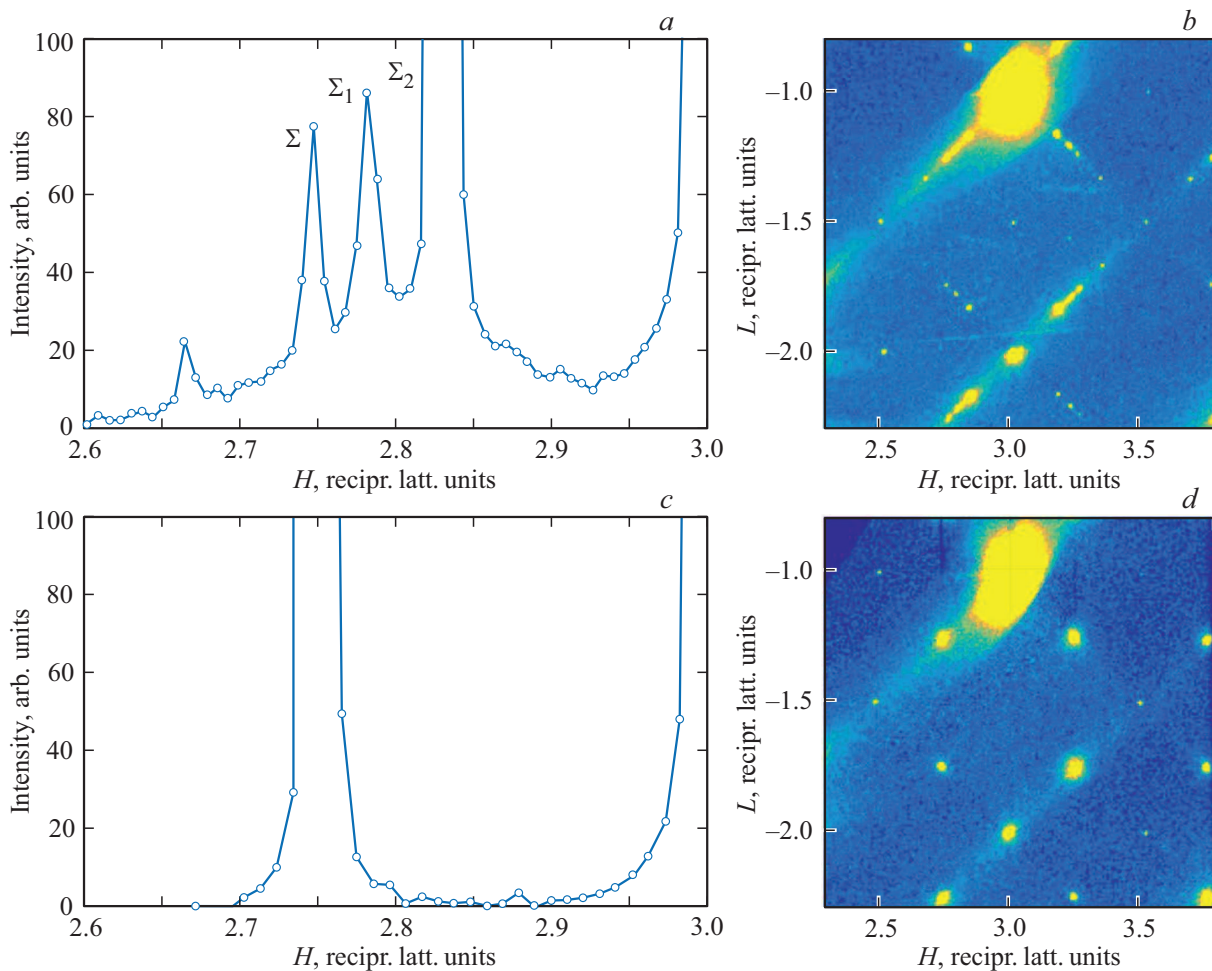


Рис. 3. Профили интенсивности рассеяния в окрестности узла $(30-2)$ в направлении $[101]$ и его двумерные распределения в плоскости $H0L$ для областей III (*a, b*) и IV (*c, d*).

Границу между областями III и IV можно соотносить с фазовым переходом из фазы δ в фазу γ , поскольку в случае данной границы не наблюдается существенных расхождений с экстраполяцией фазовых границ из диэлектрических исследований. Таким образом, область IV соответствует δ -фазе (низкотемпературная АСЭ фаза) в работе [13]. Данные нашего исследования подтверждают наличие обоих типов ионных смещений, характерных для АСЭ фазы [18,27] — антипараллельных смещений ионов свинца, приводящих к отражениям Σ - и M -типа, и антифазных поворотов кислородных октаэдров, приводящих к отражениям R -типа.

В то же время, наблюдаются расхождения, которые выражаются в обнаружении нетипичных для этой фазы отражений X -типа, природа которых на данный момент не ясна. Аналогичные наблюдения в родственных материалах неизвестны. Можно предположить, что отражения X -типа появляются в результате дополнительной анти-фазной компоненты в смещениях ионов свинца. Аналогичная компонента смещений ионов кальция характерна для CaTiO_3 [28]. Неясным остается причина появления этих искажений. С одной стороны, эти

искажения, отсутствующие в δ -фазе при атмосферном давлении [15], могут появляться в результате дополнительного фазового перехода в промежутке между атмосферным давлением и $P = 1.65$ ГПа. Это подразумевает появление дополнительной фазовой границы. С другой стороны, нельзя исключить возможности, что эти дополнительные искажения возникают как результат дефектов в образце, предположительно связанных с попаданием атомов благородного газа (среды, передающей давление) в междоузлия кристалла под действием высоких давлений и температур. Уточнение причины дополнительных рефлексов требует дополнительных экспериментов.

Области II и III схожи в поведении отражений M -типа: в этих областях, в отличие от области IV, наблюдается систематическое погасание отражений M -типа с координатами (H, K, L) , где K — целое, а H и L — полуцелые, связанные соотношением $H = \pm L$. Именно такой закон погасания характерен для случая, когда появление сверхструктурных отражений M -типа вызвано поворотами кислородных октаэдров [28]. Таким образом, отражения, наблюдаемые нами в области IV и в областях II и III, имеют различную природу. В первом

случае это в основном отражения второго порядка, соответствующие антисегнетоэлектрической модуляции, во втором случае — антиферродисторсионные искажения, связанные с кислородной подсистемой.

В области III мы зарегистрировали отражения с координатами вида $(\xi, \xi, 0)$, где $\xi \sim 0.17, \sim 0.22$ и 0.25 . По аналогии с известной структурой фаз A1 и A2 при атмосферном давлении, данные отражения соответствуют поперечным волнам смещений, в основном — ионов свинца, с периодами $1/\xi \sim 5.88, 4.55$ и 4 , соответственно. Наибольший из данных периодов (~ 5.88) близок, но отличается от такового для γ -фазы при атмосферном давлении (~ 6.66) [19]. Указанные выше три типа отражений зарегистрированы в нашем эксперименте одновременно. Такое состояние, при котором одновременно реализуются три различных периода модуляции свинцовой подсистемы, может быть вызвано тем, что в кристалле одновременно присутствуют домены трех разных кристаллических фаз. В принципе, это возможно вследствие неравномерного распределения давления или температуры в кристалле, однако такой сценарий представляется нам маловероятным в силу высокой гидростатичности неона, а также в силу малости образца, подразумевающей высокую однородность по температуре. Альтернативным сценарием, представляющимся более вероятным, видится сосуществование трех фаз в момент проведения измерений в силу медленной кинетики фазовых переходов, при которой домены последующих фаз при нагреве еще не полностью вытеснили домены предыдущих фаз. Формально нельзя исключить возможность тройной точки при температуре 202°C и давлении 1.75 GPa , хотя вероятность этого весьма невелика.

Применение метода ДР позволило выявить наиболее вероятный механизм формирования фаз с длинноволновой модуляцией в области III. В области II, расположенной над областью III по температуре, наблюдается максимум интенсивности диффузного рассеяния на ненулевом волновом векторе. Данный максимум соответствует максимуму обобщенной восприимчивости [26] и, как следствие, минимуму жесткости для образования волн смещений, описываемых таким волновым вектором. При понижении температуры интенсивность диффузного рассеяния возрастает, что связано с уменьшением несоразмерной жесткости. Такой характер зависимости интенсивности от температуры позволяет предположить, что между областями II и III существует фазовый переход, близкий к переходу второго рода, для которого роль параметра порядка играют несоразмерные модуляции решетки. Температурно-зависимый максимум диффузного рассеяния следует интерпретировать как наличие несоразмерной мягкой моды, аналогично ситуации в PbZrO_3 под давлением [12].

Полученные дифракционные результаты указывают на то, что наиболее высокотемпературная из исследованных фаз является антиферродисторсионной. При этом данная фаза появляется только при высоких давлениях (при атмосферном давлении в этом температурном

интервале — кубическая фаза [13]). Таким образом, увеличение давления дестабилизирует кубическую фазу по отношению к антифазным поворотам кислородных октаэдров (мода Γ_{25} в обозначениях [29]). Полагая, что соответствующий фазовый переход близок к переходу второго рода, можно утверждать, что увеличение давления приводит к уменьшению антиферродисторсионной жесткости, входящей в разложение Ландау в виде $\alpha_{\text{AFD}}(P, T)\eta^2$, где η — амплитуда поворотов. Это находится в согласии с недавними результатами первопринципного анализа, указывающими на склонность к такому поведению в кристаллах со сравнительно малыми факторами толерантности [30], к каковым относится PbHfO_3 [31].

Несоразмерная мягкая мода в области III является необычной в следующем аспекте. Как правило, в классических несоразмерных кристаллах мягкая мода наблюдается в высокотемпературной высокосимметричной фазе, свободной от наличия дополнительных параметров порядка, сильно изменяющихся с температурой [32]. В PbHfO_3 ситуация отличается в силу наличия таких параметров порядка (искажения кислородной подсистемы). Уменьшение несоразмерной жесткости при охлаждении может быть вызвано не только „естественными причинами“ смягчения мод [33], но и увеличением амплитуды других параметров порядка (η и, возможно, другие параметры порядка, связанные с отражениями в M - и X -точках) при наличии отрицательной биквадратичной связи в форме $\delta\eta^2|A|^2$, где $|A|$ — амплитуда несоразмерной модуляции [10]. Масштаб такого влияния предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

5. Заключение

Картина переходов в PbHfO_3 под давлением существенно сложнее, чем при атмосферном давлении. Оказываются разделенными по температуре моменты образований искажений, связанных с модами Γ_{25} и Σ_3 в отличие от ситуации при атмосферном давлении, где данные искажения возникают одновременно. В промежуточной фазе, возникающей только под давлением, обнаружена несоразмерная мягкая мода, конденсация которой приводит к формированию длиннопериодических структур. Полученные результаты представляют собой хороший экспериментальный базис для развития теории свинец-содержащих антисегнетоэлектриков.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 17-72-20083).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino. *Phys. Rev.* **83**, 5, 1078 (1951).
- [2] G.H. Haertling. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 4, 797 (1999).
- [3] J.F. Scott. *Science* **315** 5814, 954 (2007).
- [4] C. Heremans, H.L. Tuller. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 6–7, 1133 (1999).
- [5] M.H. Park, C.S. Hwang. *Ferroelectric-Gate Field Effect Transistor Memories*, Springer, Dordrecht (2016).
- [6] B. Xu, J. Íñiguez, L. Bellaiche. *Nature Commun.* **8**, 15682 (2017).
- [7] Z. Liu, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu. *Adv. Mater. Technol.* **3**, 9, 1800111. (2018)
- [8] R.W. Whatmore, A.M. Glazer. *J. Phys. C* **12**, 8, 1505 (1979).
- [9] J. Íñiguez, M. Stengel, S. Prosandeev, L. Bellaiche. *Phys. Rev. B*, **90**, 22, 220103 (2014).
- [10] A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, R.G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J.-H. Ko, N. Setter. *Nature Commun.* **4**, 2229 (2013).
- [11] J. Hlinka, T. Ostapchuk, E. Buixaderas, C. Kadlec, P. Kuzel, I. Gregora, J. Kroupa, M. Savinov, A. Klic, J. Drahoukoupil. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 19, 197601 (2014).
- [12] R.G. Burkovsky, I. Bronwald, D. Andronikova, B. Wehinger, M. Krisch, J. Jacobs, D. Gambetti, K. Roleder, A. Majchrowski, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, S.B. Vakhrushev, A.K. Tagantsev. *Sci. Rep.* **7**, 41512 (2017).
- [13] G.A. Samara. *Phys. Rev. B* **1**, 3777 (1970).
- [14] G. Shirane, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **91**, 4, 812 (1953).
- [15] D.L. Corker, A.M. Glazer, W. Kaminsky, R.W. Whatmore, J. Dec, K. Roleder. *Acta Cryst. B* **54**, 1, 18 (1998).
- [16] M.F. Kuprianov, S.M. Zaitsev, E.S. Gagarina, E.G. Fesenko. *Phase Trans.* **4**, 1, 55 (1983).
- [17] H. Fujishita, A. Ogawaguchi, S. Katano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 6, 064601 (2008).
- [18] V. Madigout, J.L. Baudour, F. Bouree, C. Favotto, M. Roubin, G. Nihoul. *Phil. Mag. A* **79**, 4, 847 (1999).
- [19] H. Fujishita, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, S. Katano. *J. Phys. Soc. Jpn* **87**, 12, 124603 (2018).
- [20] O.E. Fesenko, L.E. Balyunis. *Ferroelectrics* **29**, 1, 95 (1980).
- [21] L.C. Ming, A. Jayaraman, S.R. Shieh, Y.H. Kim, M.H. Manghnani. *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 11, 1213 (1994).
- [22] A. Jayaraman, S.K. Sharma, L.C. Ming, S.Y. Wang. *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 11, 1207 (1994).
- [23] M. Knjazeva, Y. Bronwald, D. Andronikova, G. Lityagin, A. Bosak, P. Paraskevas, K. Roleder, A. Majchrowski, A. Fotiadi, A. Filimonov, R. Burkovsky. *Defect Diffus. Forum* **386**, 149 (2018).
- [24] R.G. Burkovsky, D. Andronikova, Y. Bronwald, M. Krisch, K. Roleder, A. Majchrowski, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, S.B. Vakhrushev. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 33, 335901 (2015).
- [25] M.A. Knyazeva, Yu.A. Bronvald, A.A. Bosak, R.G. Burkovsky, D.A. Andronikova, G.A. Lityagin, S.B. Vakhrushev, G.A. Politova, A.V. Filimonov. IX Int. Sci. Tech. Conf. „Micro- and nanotechnology in electronics“. Nalchik (2017).
- [26] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы Мир, М. (1984). 408 с.
- [27] R.W. Whatmore, A.M. Glazer. *J. Phys. C* **12**, 8, 1505 (1979).
- [28] A.M. Glazer. *Acta Cryst. A* **31**, 6, 756 (1975).
- [29] R.A. Cowley. *Phys. Rev.* **134**, 981 (1964)
- [30] H.J. Xiang, M. Guennou, J. Íñiguez, J. Kreisel, & L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* **96**, 5, 054102 (2017).
- [31] P. Goudochnikov, A.J. Bell. *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 17, 176201 (2007).
- [32] M. Iizumi, J. Aхе, G. Shirane, K. Shimaoka. *Phys. Rev. B* **15**, 4392 (1977).
- [33] Р. Блинец, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики: Динамика решетки / Мир, М. (1975). 402 с.

Редактор Ю.Э. Кутяев