

06,11

Особенности структуры промежуточной фазы в цирконате-титанате свинца с высоким содержанием циркония

© Д.А. Андроникова¹, Ю.А. Бронвальд^{1,2}, Н.Г. Леонтьев³, И.Н. Леонтьев⁴, Д.Ю. Чернышов^{2,5},
А.В. Филимонов², С.Б. Вахрушев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

³ Азово-Черноморский инженерный институт ФГБОУ ВО Донской ГАУ,
Зерноград, Россия

⁴ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

⁵ Swiss-Norwegian Beamlines at ESRF,
Гренобль, Франция

E-mail: andronikova.daria@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 мая 2019 г.

В окончательной редакции 27 мая 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.

Приводятся результаты эксперимента по дифракции рентгеновского излучения на монокристалле цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{0.993}\text{Ti}_{0.007}\text{O}_3$ в области существования промежуточной сегнетоэлектрической фазы. Дополнительно к известным ранее сверхструктурным рефлексам М-типа $q_M = \{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\}$ и спутанным отражениям первого порядка $q_M + \{\delta, \delta, \delta\}$ обнаружены ранее неизвестные спутаниты второго порядка в окрестности q_M и вблизи фундаментальных брэгговских пиков. Построена модель, предполагающая существование регулярной системы антифазных доменов. Показано, что данная модель описывает спутанные отражения первого и второго порядков в окрестности q_M , но не может объяснить появление спутанитов вокруг основных брэгговских пиков. Обсуждается возможная природа наблюдаемой картины сверхструктурных отражений в промежуточной фазе.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, фазовые переходы, рассеяние рентгеновского излучения, структура перовскита, кристаллическая структура.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48254.494

1. Введение

Цирконат-титанат свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) — активно исследуемый перовскитоподобный функциональный материал, проявляющий как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические свойства в зависимости от концентрации титана. Сегнетоэлектрический ЦТС (PZT) популярен среди исследователей благодаря высоким пьезоэлектрическим коэффициентам, делающим его одним из лидеров на рынке пьезоэлектрических материалов [1]. Антисегнетоэлектрический ЦТС вызывает интерес как модельный объект для исследования природы антисегнетоэлектрического состояния, до сих пор являющейся поводом для дискуссий [2–5]. Также стоит отметить все возрастающий интерес к антисегнетоэлектрическим материалам как к перспективным материалам для создания систем охлаждения, основанных на электрокалорическом эффекте [6,7], устройств накопления энергии конденсаторного типа [8], а также устройств хранения информации высокой плотности записи [9,10].

В области концентраций $0 < x < 0.04$ [11] ЦТС испытывает два фазовых перехода: из кубической параэлектрической фазы в промежуточную и далее в антисегнетоэлектрическую фазу. В то время как структура антисегнетоэлектрической и параэлектрической фаз являются достаточно хорошо изученной [12–16], структура промежуточной фазы, реализующейся между ними, до сих пор остается открытым вопросом. Известно, что данная фаза является нецентросимметричной [17]. В работе [16] наблюдались сегнетоэлектрические петли гистерезиса. Было предположено, что ЦТС в промежуточной фазе имеет ромбоэдрическую структуру [16] с пространственной группой $R3m$ [17].

Фазовый переход из параэлектрической в промежуточную фазу характеризуется возникновением сверхструктурных рефлексов в точках $\{\frac{1}{2} + h, \frac{1}{2} + k, l\}$ [13,18,19], где h, k, l — индексы Миллера в псевдокубической индексации. В дальнейшем данные отражения мы будем называть сверхструктурными рефлексамии М-типа. Возникновение сверхструктурных рефлексов М-типа является следствием удвоения элементарной ячейки кубической фазы в двух направлениях. В работе [16] возникновение

данных сверхструктур связали с конденсацией моды M_3 , которая приводит к софазным разворотам кислородных октаэдров (в соседних слоях октаэдры разворачиваются в одном направлении). Однако в работе [20] было отмечено, что в дифракционных картинах не наблюдаются систематические погасания, характерные для дифракции на структуре перовскита с малыми поворотами октаэдрических групп. Был предположен иной механизм возникновения данных сверхструктур — антипараллельные смещения ионов свинца, соответствующие конденсации M_5 моды.

Описание структуры промежуточной фазы осложняется существованием сателлитных рефлексов в окрестности сверхструктурных отражений М-типа [19–23]. В работе [20] сателлитные рефлексы не наблюдались в монокристаллических образцах, вследствие чего авторы предположили, что сателлитные рефлексы — особенность керамических образцов и являются результатом рассеяния на поверхности. На основании измерений темнопольной электронной микроскопии [20] данные сателлитные рефлексы были соотнесены с регулярной системой антифазных доменных границ. Период данных доменов соответствует обратному расстоянию между сателлитными рефлексами. В работах [21,22] было предложено, что, помимо антифазных доменных границ, в сателлитные рефлексы вносит вклад другой тип доменов, предположительно соответствующих различным ориентациям поворотов кислородных октаэдров в M_3 моде. Сегнетоэлектрические свойства промежуточной фазы в работе [21] были объяснены существованием сегнетоэлектрических доменов, поляризация в которых направлена вдоль $\langle 100 \rangle$ направлений.

Как следствие, в литературе встречается несколько вариантов объяснения природы данных сателлитов. В работе [19] сателлитные рефлексы связывают с модуляцией угла вращения кислородных октаэдров в моде M_3 . Авторы работы [20] связывают возникновение сателлитов с рассеянием на антифазных доменах, внутри которых ионы свинца смещены антипараллельно. Под антифазными доменами понимаются домены, имеющие одну и ту же кристаллическую структуру и макроскопические свойства, но разделенные антифазными доменными границами, в которых направление смещений меняется на противоположное [24]. В работе [22] сателлитные рефлексы были интерпретированы как результат рассеяния на комбинации смещений различной симметрии: антипараллельных антисегнетоэлектрических смещений, соответствующих моде M_5 , и кислородных смещений, соответствующих моде M_3 .

Отметим, что вся обсуждаемая в литературе информация о системе сателлитных рефлексов в ЦТС получена методом электронной дифракции в керамических образцах. В данной статье приведены результаты исследования промежуточной фазы методом дифракции синхротронного излучения на монокристаллическом ЦТС. Использование высокоинтенсивного излучения и позиционно-чувствительного детектора широкого динамиче-

ского диапазона позволило получить принципиально новую информацию о структуре промежуточной фазы. Были проведены количественные расчеты дифракционной картины в рамках модели, учитывающей существование регулярной структуры антифазных доменов. Показано, что в рамках данной модели удастся получить хорошее согласие относительных интенсивностей и положений сателлитных рефлексов первого и второго порядков в окрестности сверхструктурных рефлексов М-типа, но невозможно воспроизвести впервые обнаруженные сателлитные рефлексы в окрестности брэгговских рефлексов.

2. Дифракционные измерения

2.1. Характеристика образцов и описание эксперимента

Монокристалл $\text{PbZr}_{0.993}\text{Ti}_{0.007}\text{O}_3$ (ЦТС0.7) был выращен по технологии, описанной в работе [11]. Выращенные образцы имели форму параллелепипеда с размерами около $100 \times 100 \times 1500$ (μm). Подготовка образцов к дифрактометрическим измерениям включала в себя стачивание до размеров, обеспечивающих минимальное поглощение синхротронного излучения, и последующее травление в соляной кислоте. В результате образец имел размеры $50 \times 50 \times 500$ (μm).

Измерения проводились на универсальном дифрактометре PILATUS SNBL швейцарско-норвежской линии синхротронного источника ESRF. Монокристалл с помощью высокотемпературного керамического клея крепился к кварцевому капилляру, который фиксировался в гониометре. Регистрация рассеянного излучения осуществлялась с применением позиционно-чувствительного детектора PILATUS 2M [25]. Сканирование обратного пространства производилось путем вращения образца относительно вертикальной оси, шаг вращения составлял 0.25° , экспозиция на каждом шаге — 1 с. Длина волны падающего излучения составляла 0.95 \AA . Температура на образце регулировалась посредством обдува образца струей азота заданной температуры с точностью поддержания температуры в 0.5° .

В работе [26] на основании диэлектрических и оптических исследований фазовых переходов в аналогичных монокристаллах ЦТС была получена уточненная фазовая диаграмма в диапазоне концентраций $0 < x < 0.05$. Согласно полученным результатам промежуточная фаза в ЦТС0.7 в режиме охлаждения наблюдается в диапазоне температур 494–455 К, при нагреве — 487.5–507 К. Результаты, описанные в настоящей работе, были получены при температуре 493 К с выходом на эту температуру в режиме нагрева, что соответствует промежуточной сегнетоэлектрической фазе.

Обработка полученных дифракционных картин, включающая в себя индексацию рефлексов и нахождение матрицы ориентации, была проведена с использованием программы CrysAlisPro [27]. Индексация рефлексов в

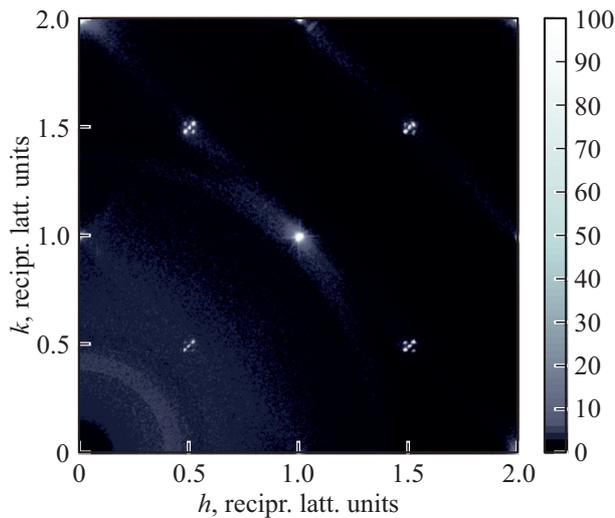


Рис. 1. Сечение обратного пространства плоскостью $(hk0)$ в монокристалле ЦТС0.7 в промежуточной фазе. Интенсивность проинтегрирована в диапазоне $-0.02 < l < 0.02$ г.л.у. Цветовая шкала отображает значения интенсивности в относительных единицах.

промежуточной фазе выполнена в псевдокубических координатах. Реконструкция обратного пространства, в результате которой было получено трехмерное распределение интенсивности рассеянного излучения в координатах обратного пространства, осуществлялась с помощью пакета программ, написанных в среде MATLAB.

2.2. Система сверхструктурных отражений

На рис. 1 приведено сечение обратного пространства плоскостью $(hk0)$ в промежуточной фазе ЦТС0.7. Картина рассеяния характеризуется наличием сверхструктурных отражений М-типа в точках $\{\frac{1}{2} + h, \frac{1}{2} + k, l\}$, а также дополнительных спутниковых рефлексов в их окрестности. Сверхструктурные рефлексы наблюдаются при всех значениях h , k и l , в том числе и при $h = k$. Следовательно, для сверхструктурных рефлексов М-типа отсутствуют систематические погасания, характерные при рассеянии на каркасе кислородных октаэдров, испытывающих софазные развороты [28]. Это согласуется с наблюдениями, сделанными в работе [20], и служит основанием для предположения, что возникновение сверхструктурных рефлексов М-типа связано с искажениями кубической решетки, включающими катионные смещения.

Построены трехмерные распределения интенсивности синхротронного излучения в окрестности основных и сверхструктурных рефлексов М-типа. На рис. 2 приведены такие картины трехмерного распределения интенсивности в координатах обратного пространства вблизи $Q_M = (0, 0.5, 1.5)$ и $Q_{Br} = (0, 0, 2)$. Согласно полученным распределениям в окрестности сверхструктуры М-типа наблюдается 8 спутниковых рефлексов,

равноудаленных от Q_M узла и смещенных в направлениях $\langle 111 \rangle$. Впервые установлено, что в некоторых направлениях наблюдаются спутники второго порядка, находящиеся на удвоенном расстоянии от Q_M по сравнению с спутниками первого порядка. Картина распределения спутников схожа для всех отражений М-типа: в окрестности любого из них существуют спутниковые рефлексы как первого, так и второго порядков. Однако направления, в которых наблюдаются спутники второго порядка, различаются для сверхструктурных рефлексов с различными индексами Миллера.

Важным новым результатом является наблюдение существования спутниковых рефлексов в окрестности основных узлов обратной решетки (см. рис. 2, *b*). Насколько нам известно, это первое сообщение о спутниках в окрестности основных узлов в ЦТС: в работах [20,22,23] упоминания о существовании спутников вокруг брэгговских узлов отсутствуют. Данные спутники смещены относительно брэгговского рефлекса в направлениях $\langle 111 \rangle$. Учитывая расстояние между брэгговским рефлексом и спутниками, можно утверждать, что данные спутники являются спутниками второго порядка. Направления, в которых наблюдаются спутники в окрестности брэгговских рефлексов, совпадают с направлениями, в которых наблюдаются спутники второго порядка вблизи сверхструктур М-типа.

3. Моделирование картин рассеяния от регулярной структуры антифазных доменов

3.1. Описание модели

Как известно из результатов электронной микроскопии [20,21,23], в ЦТС можно ожидать существования регулярной системы антифазных доменов. Мы провели расчеты дифракционных картин в рамках модели, учитывающей существование такой регулярной структуры. Моделирование картины рассеяния от системы антифазных доменов состояло из двух этапов: задание положения всех атомов кристаллической решетки в прямом пространстве и расчет интенсивности рассеяния от данной структуры в различных точках обратного пространства. Все расчеты проведены с использованием среды программирования MATLAB.

В параэлектрической фазе ЦТС имеет структуру кубического перовскита ABO_3 , где атом A находится в углах элементарной ячейки, атом B — в ее центре, атомы кислорода — в центрах граней. В рамках используемой модели предполагалось, что возникающие сверхструктурные рефлексы могут быть полностью соотнесены со смещениями ионов свинца. Это предположение основывается на высокой интенсивности рассеяния рентгеновского излучения и отсутствия систематических погасаний сверхструктурных рефлексов

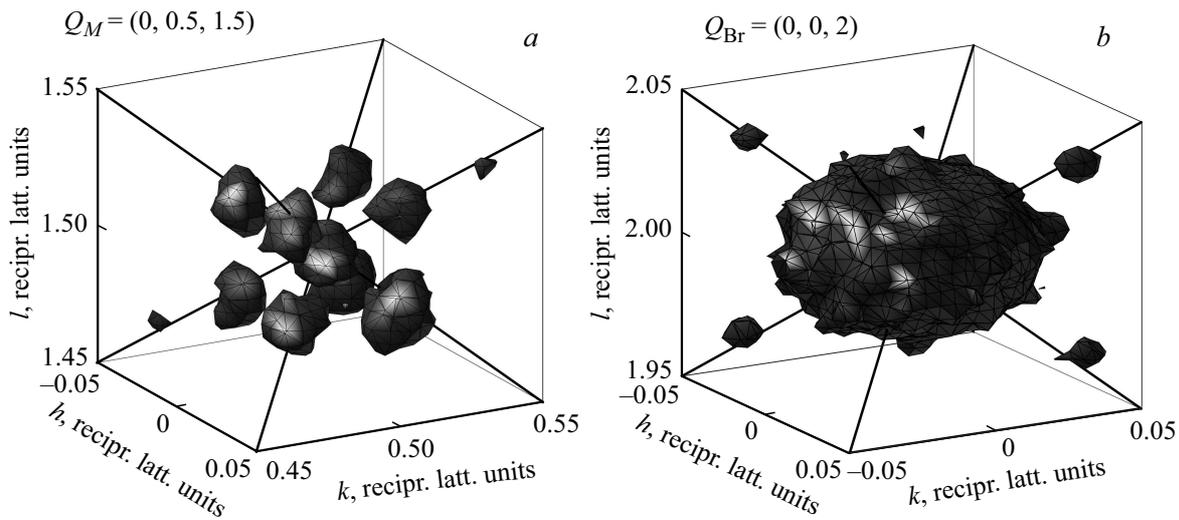


Рис. 2. Трехмерное распределение интенсивности синхротронного излучения в окрестности: а) сверхструктурного рефлекса М-типа, $Q_M = (0, 0.5, 1.5)$ и б) в окрестности брэгговского рефлекса $Q_{Br} = (0, 0, 2)$ в промежуточной фазе ($T = 473$ К). Линиями указаны направления типа $\langle 111 \rangle$.

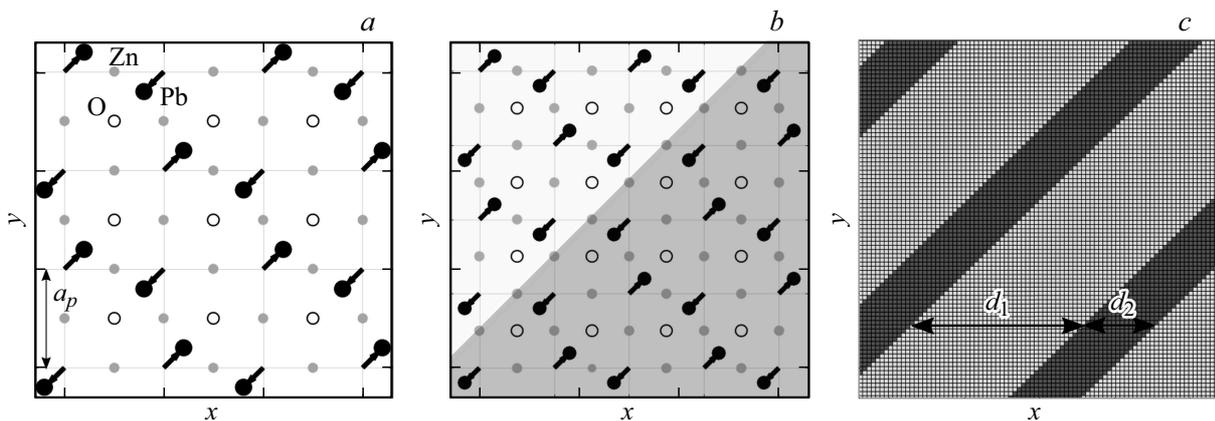


Рис. 3. Схематичное представление расположения атомов в рассматриваемой модели в $(xy0)$ плоскости а) внутри одного домена, б) в окрестности антифазной доменной границы. Серые точки — атомы кислорода, белые круги — атомы циркония, черные круги — атомы свинца, стрелки указывают направления смещений атомов свинца. На рисунках показана проекция положений атомов Zr и O на плоскость, в которой происходят смещения ионов свинца. Обозначенные атомы циркония и кислорода располагаются на $a_p/2$ выше. в) Система регулярных антифазных доменов, разделенных доменными границами.

М-типа. Таким образом, только атомы свинца в данной модели имели положения, отличные от их положений в структуре кубического перовскита. Координаты ионов свинца задавались в соответствии с предложенной в работе [20] схемой, согласно которой атомы свинца смещаются в направлениях $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, в соседних ячейках смещения разнонаправлены (см. рис. 3, а). Величина смещений полагалась равной $0.1a_p$, где a_p — постоянная псевдокубической ячейки.

Наличие в соседних ячейках антипараллельных смещений приводит к удвоению периода в двух направлениях, и, как следствие, к возникновению сверхструктурных рефлексов М-типа. Для возникновения спутников необходимо существование дополнительной мезоструктуры, характеризующейся периодом в несколько десятков эле-

ментарных ячеек. В работах [20,22] предполагалось, что такая мезоструктура может быть создана за счет антифазных доменов, разделенных антифазными доменными границами. Толщина антифазных доменных границ в общем случае может составлять несколько элементарных ячеек [9]. В используемой модели толщина антифазных доменных границ была задана равной $2a_p$ (см. рис. 3, б).

Из анализа картин рассеяния известно, что спутные рефлексы смещены относительно q_M в $\langle 111 \rangle$ направлениях. Можно предположить, что плоскости антифазных доменных границ должны иметь наклон относительно оси z и быть ориентированы по нормали к $\langle 111 \rangle$. При расчетах нормаль к плоскостям доменных границ была задана вдоль $[1\bar{1}\bar{1}]$. Стоит отметить, что наклон антифазных доменов относительно оси z

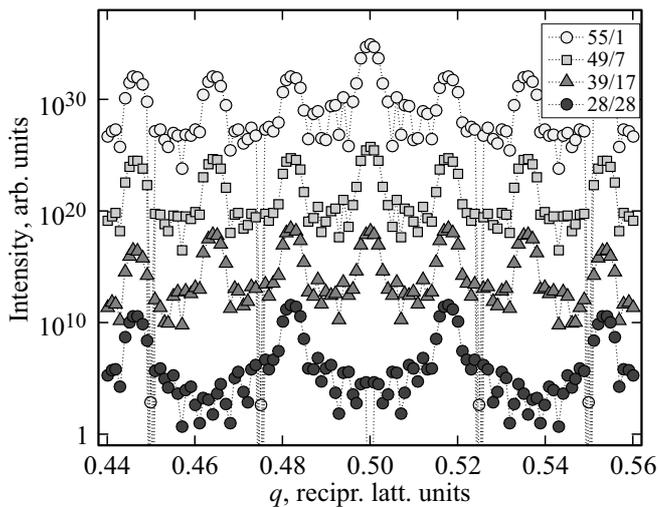


Рис. 4. Распределение интенсивности в окрестности $Q_M = (1.5, 0.5, 0)$ вдоль $[1.5 + q, 0.5 - q, q]$ линии, рассчитанное при различных отношениях d_1/d_2 : 28/28, 39/17, 49/7 и 55/1.

приводит к тому, что в соседних ($xy0$) плоскостях направления смещений атомов свинца в антифазной доменной границе, и, как следствие, поляризация, имеют противоположные направления.

Таким образом, полученная мезоструктура может быть представлена в виде системы регулярных антифазных доменов, разделенных доменными границами. Период данной мезоструктуры вдоль $[1\bar{1}\bar{1}]$ направления можно записать как $\sqrt{3}d$, где $d = d_1 + d_2$ (см. обозначения на рис. 3, *c*). Расстояние d между плоскостями антифазных доменных границ однозначно соотносится с расстоянием между сателлитами и сверхструктурным рефлексом М-типа. Из дифракционных данных было установлено, что положение сателлитных рефлексов первого порядка может быть описано как $q_M + \{\delta, \delta, \delta\}$, где $\delta \sim 0.018$ r.l.u. Таким образом, $d = 1/\delta \sim 56a_p$.

Для простоты расчетов моделирование было проведено для цирконата свинца, то есть в пренебрежении 0.7% включениями титана. Мы предполагаем, что данное упрощение не должно привести к существенному искажению результатов, так как, во-первых, атомы циркония и титана не участвуют в формировании рассматриваемой мезоструктуры. Во-вторых, в цирконате свинца промежуточная фаза также характеризуется наличием сателлитных рефлексов в окрестности брэгговских рефлексов и сверхструктур М-типа [29]. Следовательно, добавление 0.7% титана качественным образом не меняет картину рассеяния в промежуточной фазе.

Интенсивность рассеяния рассчитывалась как квадрат структурного фактора

$$I(Q) \propto F(Q)^2 = \left(\sum_c \sum_m f_m \exp(-i2\pi r_m Q) \right)^2, \quad (1)$$

где f_m — атомный фактор атома m , значения f_m взяты из [30], r_m — положение атома m , Q — переданный

волновой вектор. Суммирование ведется по всем атомам в элементарной ячейке (m) и по всем ячейкам (c). При вычислении интенсивности не учитывался параметр Дебая–Уоллера. Очевидно, что такой расчет не позволяет воспроизвести точное соотношение относительной интенсивности основных и сателлитных рефлексов. Тем не менее, в рамках данной модели мы имеем возможность воспроизвести ориентацию и положение сателлитных рефлексов.

При вычислении трехмерных распределений интенсивности расчеты велись на системе из $112 \times 112 \times 112$ элементарных ячеек a_p , включающей 13 антифазных доменов. Расчеты одномерных профилей интенсивности вдоль $\langle 111 \rangle$ направлений были проведены для объема, включающего $280 \times 280 \times 200$ элементарных ячеек. Расчеты выполнялись с шагом 0.002 r.l.u. для трехмерных распределений интенсивности и с шагом 0.001 r.l.u. для одномерных.

3.2. Результаты расчета

Как было сказано ранее, из анализа дифракционных картин может быть определен период d рассматриваемой мезоструктуры, при этом отношение d_1/d_2 является варьируемым параметром. Было рассмотрено несколько различных вариантов отношения величин d_1 и d_2 . На рис. 4 показаны одномерные профили распределения интенсивности в направлении $[1\bar{1}\bar{1}]$ в окрестности сверхструктурного рефлекса М-типа, рассчитанные при различных значениях d_1/d_2 . Расчеты показали, что от отношения ширин доменов значительно зависит отношение интенсивностей сателлитов и сверхструктурного рефлекса М-типа. Стоит отметить, что при рассеянии на доменах одной ширины непосредственно в М точке рефлекс не наблюдается.

Для дальнейших вычислений было выбрано соотношение $d_1/d_2 = 49/7$ как дающее наиболее близкую картину рассеяния к экспериментально наблюдаемой. На рис. 5, *a* приведено сравнение рассчитанного и полученного экспериментально одномерного распределения интенсивности в направлении $[1\bar{1}\bar{1}]$ вблизи $Q_M = (1.5, 0.5, 0)$. Полученная картина характеризуется наличием рефлекса непосредственно в точке Q_M , а также набором сателлитов различных порядков, интенсивность которых спадает с увеличением порядка. Наблюдается хорошее совпадение положений сателлитных рефлексов относительно сверхструктуры М-типа, а также относительных интенсивностей сателлитных рефлексов первого порядка и сверхструктурного рефлекса.

На рис. 5, *b* приведены результаты расчета интенсивности в небольшом объеме обратного пространства в окрестности $Q_M = (1.5, 0.5, 0)$. В направлении $[1\bar{1}\bar{1}]$ наблюдается цепочка сателлитных рефлексов. Данная картина согласуется с экспериментально наблюдаемой, если предположить, что цепочка сателлитов в одном из

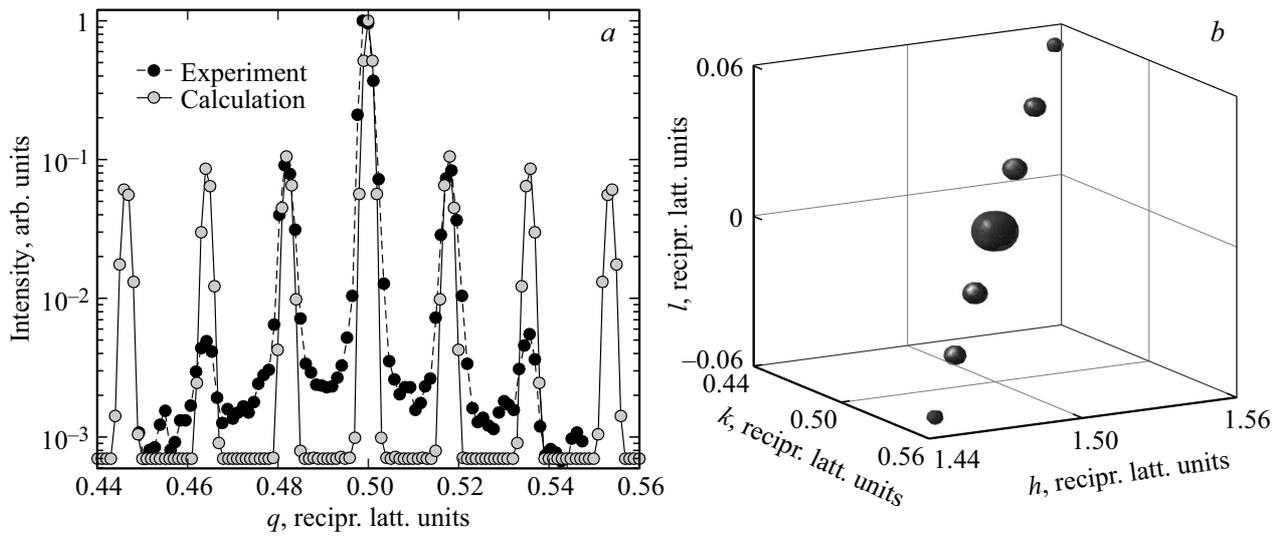


Рис. 5. а) Сравнение рассчитанного (серые точки) и экспериментально полученного (черные точки) профилей интенсивности в окрестности $Q_M = (1.5, 0.5, 0)$ вдоль $[1\bar{1}1]$ направления. Интенсивности нормированы на максимальное значение. б) Рассчитанное трехмерное распределение интенсивности в окрестности $Q_M = (1.5, 0.5, 0)$. При расчетах отношение d_1/d_2 составляло 49/7.

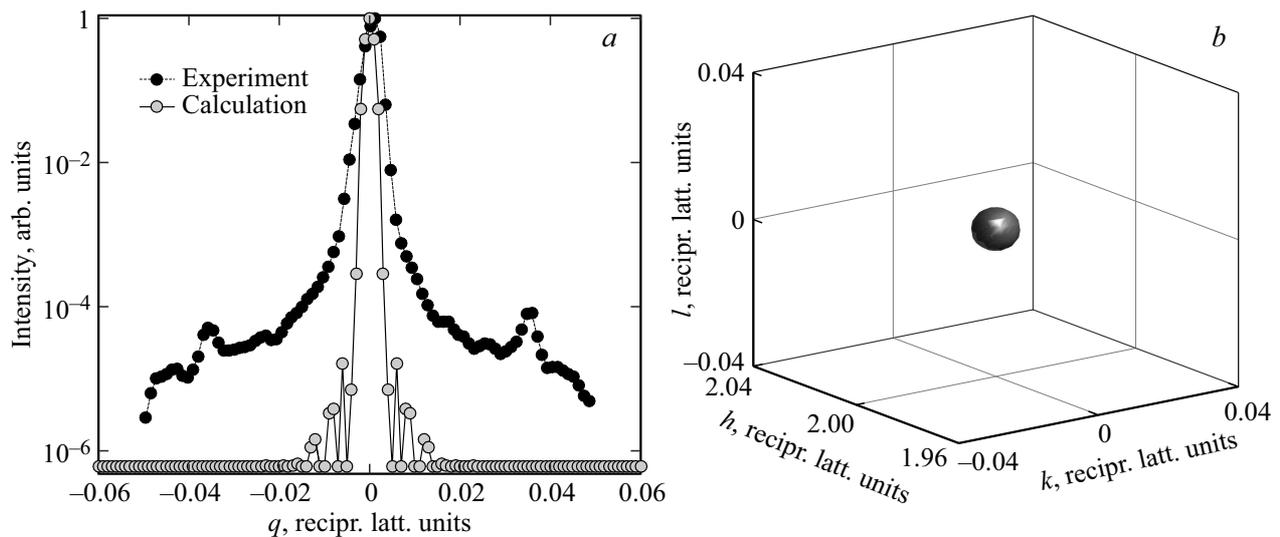


Рис. 6. а) Сравнение рассчитанного (серые точки) и экспериментально полученного (черные точки) профилей интенсивности в окрестности $Q_{Br} = (2, 0, 0)$ вдоль $[1\bar{1}1]$ направления. Интенсивности нормированы на максимальное значение. б) Рассчитанное трехмерное распределение интенсивности в окрестности $Q_{Br} = (2, 0, 0)$.

направлений соответствует одной ориентации антифазных доменов. Таким образом, для получения цепочек сателлитов в четырех направлениях $\langle 111 \rangle$ необходимо существование антифазных доменов, ориентированных в четырех различных направлениях.

Расчеты интенсивности были также проведены вблизи основного брэгговского рефлекса. На рис. 6 приведены результаты расчетов одномерного профиля интенсивности и ее трехмерного распределения для $Q_{Br} = (2, 0, 0)$. Как следует из результатов моделирования, в окрестности Q_{Br} не наблюдается каких-либо сателлитных рефлексов. Таким образом, в рамках рассматриваемой

моей модели не удастся воспроизвести сателлитные рефлексы второго порядка в окрестности брэгговского рефлекса.

4. Заключение

В результате эксперимента по рассеянию синхротронного излучения на монокристалле ЦТС0.7 получена принципиально новая информация о структуре промежуточной фазы. Подтверждено, что в окрестности сверхструктурных рефлексов М-типа наблюдается семейство сателлитных рефлексов, положение которых

может быть описано как $q_M + \{\delta, \delta, \delta\}$. Впервые установлено существование сателлитных рефлексов второго порядка вблизи сверхструктурных рефлексов М-типа в точках $q_M + \{2\delta, 2\delta, 2\delta\}$ и в окрестности брэгговских рефлексов.

Было проведено моделирование картины рассеяния от антифазных доменов, внутри которых ионы свинца смещены антипараллельно в направлениях $\langle 110 \rangle$. Показано, что картина рассеяния от такой регулярной системы доменов характеризуется наличием сверхструктурных рефлексов М-типа и сателлитных рефлексов первого и высших порядков в окрестности Q_M точек. В рамках данной модели удалось достичь совпадения положений сателлитов относительно Q_M точки в сравнении с экспериментально полученными результатами, а также достаточно хорошего воспроизведения относительных интенсивностей. В то же время в рамках данной модели не удалось воспроизвести сателлитные рефлексы второго порядка в окрестности брэгговских отражений.

Таким образом, существование сателлитов в окрестности основных рефлексов свидетельствует о необходимости пересмотреть предложенные механизмы возникновения сателлитов. Как показало моделирование, наличия антифазных доменов недостаточно для объяснения всей картины сверхструктурных отражений, наблюдаемых в промежуточной фазе. Можно предположить, что структура промежуточной фазы должна характеризоваться модуляцией, описываемой несоразмерным волновым вектором. С учетом большого количество сателлитных рефлексов выглядит вероятной необходимость введения нескольких таких векторов. В настоящее время на основании результатов исследования дифракции и диффузного рассеяния синхротронного излучения, полученных как в промежуточной, так и в параэлектрической фазах, ведется работа по построению модели, объясняющей структуру промежуточной фазы как результат несоразмерного фазового перехода.

Финансирование работы

Работа Д.А. Андрониковой поддержана стипендией Президента РФ SP-3762.2018.5 и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 16-29-14018). Работа А.В. Филимонова и Ю.А. Бронвальда выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 19-52-53026 и 17-02-00774 соответственно). Д.Ю. Чернышов выражает благодарность за финансовую поддержку Министерству науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания, проект 3.1150.2017/4.6.

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Список литературы

- [1] G.H. Haertling. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 4, 797, (1999).
- [2] A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, R.G. Burk, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama. *Nature Commun.* **4**, 3229, (2013)
- [3] J. Hlinka, T. Ostapchuk, E. Buixaderas, C. Kadlec, P. Kuzel, I. Gregora, J.M. Savinov, A. Klic, J. Drahokoupil. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 19, 197601, (2014).
- [4] J.Íñiguez, M. Stengel, S. Prosandeev, L. Bellaiche. *Phys. Rev. B*, **90**, 22, 220 (2014).
- [5] Z.G. Fthenakis, I. Ponomareva. *Phys. Rev. B* **96**, 18, 184110, (2017).
- [6] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. *Science* **311**, 5765, 1270 (2006).
- [7] E. Glazkova-Swedberg, J. Cuzzo, S. Lisenkov, I. Ponomareva. *Comp. Mater. Sci.* **129**, 44, (2017).
- [8] H. Liu, B. Dkhil. *Z. Kristallograph. Cryst. Mater.* **226**, 2, 163 (2011).
- [9] X.-K. Wei, A.K. Tagantsev, A. Kvasov, K. Roleder, C.-L. Jia, N. Setter. *Nature Commun.* **5**, 3031 (2014).
- [10] S. Vakhrushev, D.A. Andronikova, D.Y. Chernyshov, A. Filimonov, S. Udovenk, N.V.R. Kumar. X-ray scattering by antiphase ferroelectric domain walls in antiferroelectric phase of the $\text{PbZr}_{0.985}\text{Ti}_{0.015}\text{O}_3$. In *Internet of Things, Smart and Next Generation Networks and Systems*, **11118**. Springer, (2018).
- [11] Н.Г. Леонтьев, В.Г. Смотряков, Е.Г. Фесенко. *Неорганические материалы* **18**, 3, 449 (1982).
- [12] E. Sawaguchi, H. Maniwa, S. Hoshino. *Phys. Rev.* **83**, 5, 1078, (1951).
- [13] H. Fujishita, S. Hoshino. *J. Phys. Soc. Jpn* **53**, 1, 226 (1984).
- [14] A.M. Glazer, K. Roleder, J. Dec. *Acta Crystallogr. B* **49**, 5, 846, (1993).
- [15] Y. Kuroiwa, Y. Terado, S.J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata. *Jpn J. Appl. Phys.* **44**, 9S, 7151, (2005).
- [16] D. Viehland. *Phys. Rev. B* **52**, 2, 778, (1995).
- [17] E. Buixaderas, T. Ostapchuk, J. Kroupa, M. Savinov, I. Gregora, J. Hlinka. *Phase Transit.* **87**, 10–11, 1113, (2014).
- [18] Z. Xu, X. Dai, J.-F. Li, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 22, 2963, (1995).
- [19] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 10, 2827, (1995).
- [20] J. Ricote, D.L. Corker, R.W. Whatmore, S.A. Impey, A.M. Glazer, J. Dec, K. Roleder. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8, 1767, (1998).
- [21] S. Watanabe, Y. Koyama. *Phys. Rev. B* **63**, 134103, (2001).
- [22] S. Watanabe, Y. Koyama. *Phys. Rev. B* **66**, 13, 134102, (2002).
- [23] Z. Fu, X. Chen, P. Lu, C. Zhu, H. Nie, F. Xu, G. Wang, X. Dong. *Cryst. Growth Des.* **18**, 8, 4395 (2018).
- [24] A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek. *Domains in ferroic crystals and thin films*. Springer, (2010), 830 p.
- [25] V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov. *J. Synchrotron Rad.* **23**, 3, 825 (2016).
- [26] Н.Г. Леонтьев, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотряков. *ФТТ* **25**, 7, 1958 (1983).
- [27] ChrysAlis. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.
- [28] A.M. Glazer. *Acta Crystallographica A* **31**, 6, 756 (1975).
- [29] Д.А. Андроникова. Фазовые переходы в чистом и допированном цирконате свинца. Дисс. канд. наук (2019).
- [30] P.J. Brown. *International tables for crystallography. V. C, Section 6.1.* (2006). P. 554–590.

Редактор К.В. Емцев