Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 12, с. 952 – 958

Рамановское рассеяние света при фазовых превращениях в релаксорном сегнетоэлектрике $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$

Н. К. Дерец[+], *А. И. Федосеев*[+], *Дж.-Х. Ко*[* 1)], *С. Г. Лушников*[+ 2)]

[+] *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия*

[*] *Department of Physics, Hallym University, 1 Hallymdaehakgil, Chuncheon, 24252 Gangwondo, Republic of Korea*

Поступила в редакцию 28 марта 2025 г.
После переработки 14 мая 2025 г.
Принята к публикации 19 мая 2025 г.

В настоящей работе представлены результаты исследований фононной и релаксационной подсистем в кристалле релаксорного сегнетоэлектрика $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – (PCN) с помощью рамановского рассеяния света в диапазоне температур от 650 до 80 K, включающим в себя области "размытого фазового перехода" с максимумом диэлектрической проницаемости $T_m \approx 250$ K на частоте 1 кГц и зарядового фазового расслоения в окрестности 170 K. Было показано, что поляризованные спектры PCN подобны тем, что наблюдаются в релаксорных сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Анализ температурного поведения основных фононных мод и анизотропного квазиупругого рассеяния света показал существование аномалий в области начала образования ($T_2 \sim 230$ K) и окончательного формирования ($T_3 \sim 170$ K) зарядового фазового расслоения, определяемого присутствием в кристалле PCN ионов Co^{2+} и Co^{3+}. Аномалии в эволюции рамановских спектров в окрестности максимума диэлектрической проницаемости T_m, характерные для релаксорных сегнетоэлектриков в PCN, не наблюдались. Динамика полярных нанообластей, определяющих поведение квазиупругого рассеяния света, отличается от той, что наблюдается в модельном релаксорном сегнетоэлектрике $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$

DOI: 10.31857/S0370274X25060152, EDN: TQFPEQ

Кристаллы $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – (PCN) принадлежат к семейству релаксорных сегнетоэлектриков (далее – релаксоров) с общей формулой $AB'B''O_3$ [1]. Растянутые по температуре на сотни градусов частотно-зависимые аномалии диэлектрического отклика и многих физических свойств, не связанные в общем случае со структурным фазовым переходом, являются характерной особенностью этого семейства соединений. Большие значения пьезо- и диэлектрических констант [2] определили интерес промышленности к этим соединениям, в то время как нетривиальная динамика кристаллической решетки, наблюдаемая в релаксорах, стимулировала интерес исследователей. Исследования релаксоров показали ключевую роль полярных нанообластей (PNR) в механизмах формирования релаксорного сегнетоэлектрического состояния [1, 3–5]. На примере модельного релаксора $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – (PMN) показано, что в области высоких температур (при $T > 1000$ K) формируются локальные искажения решетки, обусловленные неэквивалентностью B' и B'' ионов, которые трансформируются в PNR в окрестности температуры Бернса ($T_d \approx 640$ K). Охлаждение кристалла приводит к смене поведения полярных областей от динамических к статическим в окрестности $T^* \approx 400$ K. Максимум диэлектрического отклика T_m на килогерцовом диапазоне частот наблюдается в окрестности 300 K. Окончательно динамика PNR "замерзает" в окрестности $T_{FV} \approx 225$ K [3].

Кристаллы PCN входят в группу релаксоров с $3d$ магнитными ионами в B подрешетке перовскита. Симметрия кристаллов PCN является кубической ($a = 4.03$ Å) вплоть до гелиевых температур [6]. Широкая, частотно-зависимая аномалия диэлектрической проницаемости с максимумом в окрестности $T_m \sim 250$ K (на частоте 1 кГц) сдвигается в область высоких температур с увеличением частоты [6–8]. Анализ петель диэлектрического гистерезиса в кристалле PCN показал существование поляризации в низкотемпературной фазе при $T < 250$ K [7]. Детальные исследования диэлектрической проницаемости, проводимости, электрической поляризации и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии PCN обнаружили непрерывное, скоррелированное между собой изменение диэлектрических свойств

1) J.-H. Ko.
2) e-mail: sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

и электрической поляризации в интервале температур 5–350 K. Эти изменения индуцированы локальными полярными областями, в которых происходит непрерывное переключение валентности ионов Co и Nb [7, 8]. При температурах ниже 150 K это области фазового расслоения с барьерами 0.3 эВ, обусловленные конечной вероятностью туннелирования e_g электронов между ионами Co^{2+} и Co^{3+}. В диапазоне температур от 225 до 300 K имеются локальные полярные области с барьерами 0.77 эВ, формируемые вблизи локально искажающих решетку ионов Pb^{2+}. В промежуточном интервале температур 125–225 K перезарядка ионов Nb^{5+}–Nb^{4+} e_g электронами обуславливает связь между парами этих локальных полярных областей. При температуре $T > 300$ K перезаряжающие ионы электроны преодолевают барьер 0.77 эВ и в кристалле преобладает сквозная проводимость [7].

Колебательный спектр кристалла PCN исследовался с помощью рамановской и бриллюэновской спектроскопии рассеяния света [9]. Анализ результатов исследований поведения низкочастотной фононной и релаксационной подсистем кристалла PCN в широком интервале температур показал, что их поведение не является характерным для релаксоров. Так, в окрестности $T_m \approx 250$ K нет аномалии скорости и затухания продольного акустического фонона, наблюдаемой в PMN [10]. Отсутствует также корреляция в поведении диэлектрической проницаемости и квазиупругого рассеяния света, типичная для релаксоров [4]. В работе [9] предполагалось, что аномалии в поведении низколежащего оптического фонона и квазиупругого рассеяния, наблюдаемые в окрестности 190 K, связаны, по-видимому, с фазовым расслоением PCN. Необходимость дополнительных исследований динамики фазовых превращений в PCN мотивировала нас к проведению детальных рамановских измерений в широком температурном диапазоне в этом соединении. Сопоставление результатов настоящих измерений в кристалле PCN с литературными данными по рамановскому рассеянию в модельном релаксоре PMN дает возможность показать влияние магнитного иона переменной валентности на динамику фазовых превращений в релаксорах.

Монокристаллы PCN были синтезированы методом выращивания из раствора в расплаве [11]. Фазовый состав получаемых кристаллов контролировался рентгенофазовым методом, количественный элементный состав – рентгенофлюоресцентным. Для экспериментов из монокристаллов PCN были приготовлены пластинки с размерами порядка $2 \times 3 \times 1$ мм^3, ориентированные с помощью рентгеновского дифрактометра и отполированные до оптического качества. Эксперименты по рамановскому рассеянию света в кристаллах PCN проводились с помощью спектрометра LabRam HR Evolution (Horiba, Japan), снабженному оптическим микроскопом и notch-filter (для подавления сильной упругой компоненты рассеяния света) в 180° геометрии рассеяния в диапазоне частот от 11 до 1000 см$^{-1}$. Источником света в этих измерениях служил твердотельный лазер (Torus 532, Laser Quantum) с $\lambda = 532$ нм. Мощность падающего света на образце была не выше 42 мВт. Поляризация падающего и рассеянного света были направлены вдоль направлений <100> и <010>, $\mathbf{q}_{ph} \| $<001>. В измерениях использовалась дифракционная решетка с плотностью 1800 штрихов на миллиметр, разрешение прибора составляло 1.5 см$^{-1}$. При температурных экспериментах (от 90 до 750 K) образец помещался в оптическую ячейку (Linkam 600), точность стабилизации температуры составляла ± 1 K. При температурных измерениях мы получали спектры рассеяния с Z(Y,Y)Z – VV поляризацией и Z(X,Y)Z – VH поляризацией в каждой температурной точке. В ходе измерений были получены хорошо поляризованные рамановские спектры PCN, подобные ранее наблюдаемым [9].

Рамановское рассеяние первого порядка в кубическом кристалле с симметрией $Pm\bar{3}m$ запрещено правилами отбора. Во многих сложных перовскитах, с разупорядочением в B подрешетке, наблюдаются поляризованные рамановские спектры, природа которых является предметом активных дискуссий в литературе [12, 13]. Наиболее распространенной точкой зрения является существование локальных искажений в кристаллической решетке перовскита, которые делают возможным появление запрещенных в данной симметрии линий первого порядка в спектрах рамановского рассеяния [13]. Нужно отметить две характерные особенности рамановских спектров в кубических релаксорных сегнетоэлектриках: i) они подобны друг другу, ii) ширина линий аномальна велика и может составлять десятки см$^{-1}$ [12]. Рамановские спектры PCN (рис. 1) имеют все эти характерные признаки – спектры в VV и VH поляризациях подобны тем, что наблюдаются в модельном релаксоре PMN [14]. Обсуждая полученные результаты рамановского рассеяния в PCN, мы будем сопоставлять их с результатами работы [14].

На рисунке 1a видно, что в спектрах рассеяния PCN с VV поляризацией наблюдается низколежащая мода C с частотой $\nu_C \approx 44$ см$^{-1}$ (здесь и далее значения частот мод указаны при комнатной температуре). В высокочастотной области в окрестности

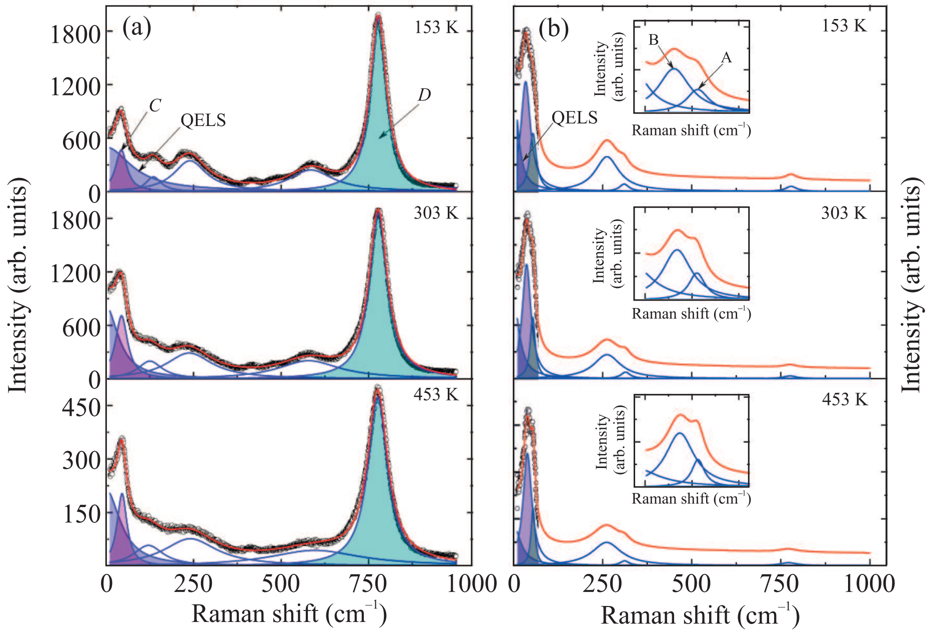

Рис. 1. (Цветной онлайн) Поляризованные рамановские спектры в кристалле PCN при различных температурах (VV – (a); VH – (b)). На рисунке показаны примеры обработки экспериментальных спектров с помощью уравнений 1 и 2. В VH поляризации на вставках в увеличенном масштабе показаны области частот от 11 до 100 см$^{-1}$

777 см$^{-1}$ хорошо видна интенсивная мода D. В спектрах рассеяния с VH поляризацией (рис. 1b) в низкочастотной области хорошо видны две линии A и B с близкими частотами ($\nu_A \approx 37$ см$^{-1}$ и $\nu_B \approx 54$ см$^{-1}$). Еще одной, характерной особенностью низкочастотных рамановских спектров в кубических релаксорах является существование анизотропного квазиупругого рассеяния [10, 13, 15]. Различные компоненты этого рассеяния наблюдаются в VV и VH поляризациях рамановских спектров PCN [9]. При анализе экспериментальных спектров рассеяния света использовалась сумма функции Лоренца для фононов и для дебаевского релаксатора, которым описывалось квазиупругое рассеяние света (QELS):

$$I_0(\nu) = I_B + \frac{2A_{\mathrm{QELS}}}{\pi}\frac{\Gamma_{\mathrm{QELS}}}{4\nu^2 + \Gamma^2_{\mathrm{QELS}}} + \\ + \sum_i \frac{2A_i}{\pi}\frac{\Gamma_i}{4(\nu-\nu_i)^2 + \Gamma_i^2}, \quad (1)$$

где A_i – интенсивность, ν_i – положение, Γ_i – полная ширина на полувысоте линии в спектре, I_B – фоновая интенсивность соответственно. При подгонке экспериментальных рамановских спектров PCN проводилась коррекция интенсивности линий (I) на фактор Бозе–Эйнштейна, для чего использовалась выражение (2):

$$I(\nu) = I_0(\nu)[n(\nu)+1], \text{ где } n(\nu) = (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}, \quad (2)$$

здесь h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – температура образца. Обработка спектров проходила методом наименьших квадратов с помощью алгоритма TRF (Trust Region Reflective) в среде пакета MatLab [16].

Результаты обработки экспериментальных рамановских спектров с VH поляризацией в кристаллах PCN с помощью выражений (1) и (2) показаны на рис. 2. Дополнительно, на этом и последующих рисунках представлены данные соответствующих параметров мод в кристалле PMN, взятые из работы [14]. На рисунке 2 представлены температурные зависимости частоты и ширины на полувысоте (FWHM) A и B мод соответственно. Ширина на полувысоте (дальше – ширина) указанных мод ведет себя подобно (рис. 2a, c) – с уменьшением температуры величина FWHM нелинейно увеличивается, что не характерно для температурного изменения ширины моды в рамановском рассеянии диэлектрического кристалла без неустойчивости кристаллической решетки. Такое же “нетривиальное” поведение демонстрируют частоты мод A и B при охлаждении кристалла PCN – нелинейное уменьшение (“смягчение”) частот, вплоть до комнатных температур (рис. 2b, d). При $T < 300$ K температурная эволюция частот мод A и B различается: “смягчение” моды A продолжается вплоть до 90 K, в то время как величина частоты моды B в окрестности $T_1 \approx 280$ K достигает мини-

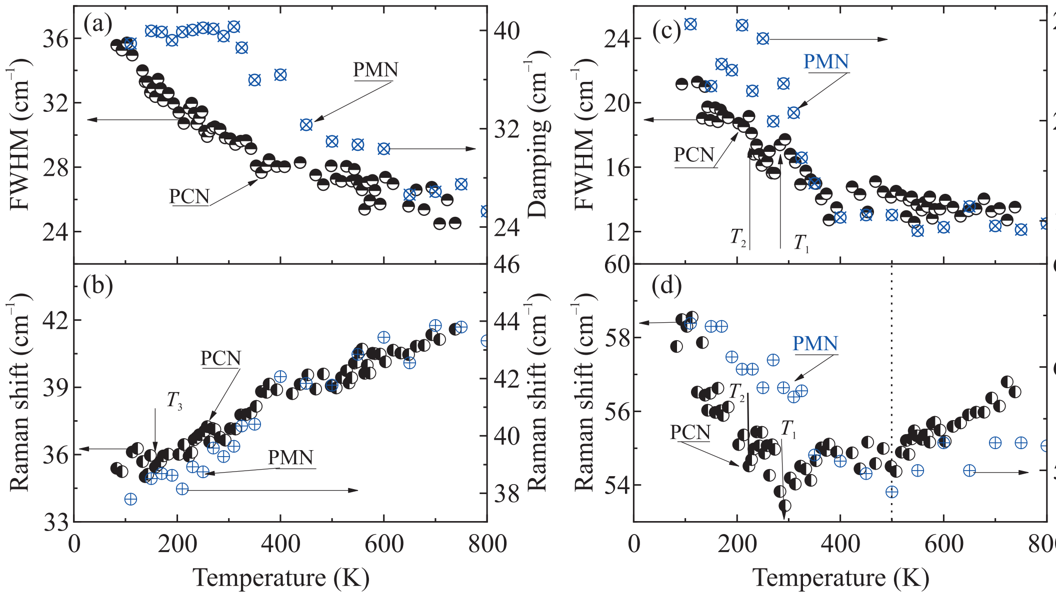

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости ширины на полувысоте и частоты моды A – (a), (b) и B – (c), (d) в VH поляризации рамановских спектров PCN и PMN [14]. На шкалах справа представлены размерности параметров фононных линий из работы [14]

мума (которому соответствует максимум в температурной зависимости ширины моды) и начинает увеличиваться при дальнейшем понижении температуры (см. рис. 2c, d). В кристаллах PMN наблюдают подобную аномалию в окрестности $T \approx 500$ K, (см. рис. 2d). Дополнительно, в температурной зависимости $\nu_B(T)$ в кристалле PCN можно выделить слабую аномалию в окрестности $T_2 \approx 230$ K (отсутствующую в PMN), которая соответствует максимуму в температурной зависимости ширины моды B (рис. 2c, d). Эта аномалия наблюдается в той области температур, где начинается формирование зарядового фазового расслоения в кристалле PCN. Отметим, что в температурном поведении A моды аномалии не наблюдаются во всем исследуемом диапазоне температур в отличии от поведения соответствующей моды в PMN, где, несмотря на подобность температурного поведения частоты в окрестности T^*, FWHM перестает изменяться при $T < 300$ K (см. рис. 2a, b) [14]. Наблюдаемые различия могут быть связаны с различным поведением ближнего порядка (локальными искажениями, PNR и др.) и его связью с фононной подсистемой в кристаллах PMN и PCN.

Рассмотрим температурное поведение колебаний C и D в VV поляризации рамановских спектров кристалла PCN (рис. 1a). Ширина низкочастотной C моды (рис. 3a) нелинейно увеличивается при уменьшении температуры и достигает максимума в окрестности $T_2 \approx 230$ K. При дальнейшем понижении температуры ширина C моды нелинейно уменьшается. В кристалле PMN температурная зависимость ширины C моды демонстрирует подобную аномалию в окрестности T_m [14]. Частота C моды в кристалле PCN уменьшается, “смягчаясь” на $\sim$10 % в диапазоне температур (730–180 K). В окрестности $T_3 \approx 170$ K частота моды C достигает широкого минимума, и дальнейшее охлаждение кристалла PCN приводит к увеличению частоты (рис. 3b). Такое температурное поведение C моды в PCN подобно тому, что наблюдалось в температурной зависимости моды C в кристалле PMN (см. рис. 3a, b) [14], но связано, по-видимому, с формированием фазового расслоения в кристалле.

Поведение высокочастотной моды D при изменении температуры принципиально отличается от того, что наблюдается в поведении низкочастотных A, B и C мод (см. рис. 2, 3a и b). Охлаждение кристалла PCN приводит к уменьшению ширины моды D, а значение частоты при этом увеличивается (рис. 3c и d). Такое поведение моды D наблюдалось в кристаллах PMN (см. рис. 3c, d) и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ для высокочастотной моды в VV поляризации рамановских спектров [14, 17] и определяется ангармонизмом кристаллической решетки [18]. В первом приближении линейная зависимость частоты моды D – $\nu_D(T)$ описывается выражением (3):

$$\nu = \nu_0 + b\left(1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\nu_0}{2kT}\right) - 1}\right), \qquad (3)$$

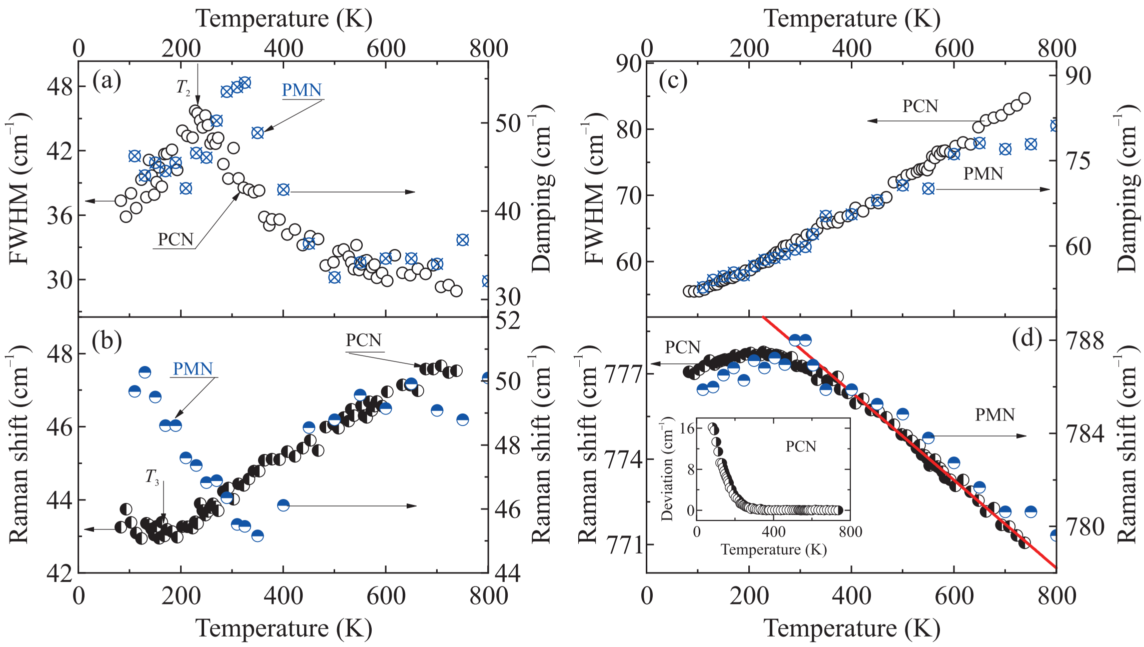

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости ширины на полувысоте (FWHM) и частоты C – (a), (b) и D – (c), (d) мод в VV поляризации рамановских спектров PCN и PMN [14]. На шкалах справа представлены размерности параметров фононных линий в VV поляризации из работы [14]

в котором 2 член определяется 3-х фононным процессом. При этом ν_0 и b – это константы модели, $\hbar$ – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана и T – температура. Выражение (3) использовалось нами как первое приближение для описания поведения линейного уменьшения частоты моды D при увеличении температуры. Аппроксимация температурной зависимости частоты ν_D с помощью выражения (3) показала, что температурная зависимость $\nu_D(T)$ хорошо описывается трехфононным процессом при $T > 280$ К. Это хорошо видно на рис. 3d, где сплошной линией мы представили результаты аппроксимации выражением (3), в котором ($\nu_0 = 782\,\text{см}^{-1}$, $b = -0.69\,\text{см}^{-1}$). Учет четырехфононного процесса так же, как и возможный вариант ангармонического распада фонона на фононы различных энергий при аппроксимации зависимости $\nu_D(T)$ не улучшил результатов. Очень интересно, что при $T < 280$ К начинается отклонение наблюдаемой экспериментальной зависимости $\nu_D(T)$ от рассчитанного согласно (3) поведения моды (вставка на рис. 3d). Это отклонение нелинейно растет при понижении температуры. Такое аномальное поведение частоты при изменении температуры в “спектроскопии жестких оптических мод” [19] связывают со структурными фазовыми переходами в кристаллах. В нашем случае, для кристаллов PCN наблюдаемое отклонение от ангармонизма не может быть связано со структурным фазовым переходом.

Квазиупругое рассеяние света (QELS) в релаксорах обнаружено в спектрах гипер- рамановского, рамановского и бриллюэновского рассеяния света [15, 20–22] и определяется функцией распределения времен релаксаций полярных нанообластей (PNR) [22]. Этот вклад в низкочастотную область рассеяния света в релаксорах описывают функцией Лоренца на несмещенной частоте (дебаевский релаксатор) [22]. QELS в релаксорах проявляется в широком температурном диапазоне [13–15, 20–22]. В кристалле PCN мы наблюдаем появление анизотропного QELS в спектрах рамановского рассеяния при $T < 550$ К и отсутствие QELS в бриллюэновском рассеянии [9].

На рисунке 4 представлены температурные зависимости интегральной интенсивности (далее – интенсивности) ($I_{\text{QELS, VH}}$) и ширины на полувысоте FWHM (далее – ширины) ($\Gamma_{\text{QELS, VH}}$) VH компоненты QELS в PCN. Начиная с 500 К интенсивность QELS_{VH} увеличивается и достигает максимума в окрестности T_2. На рисунке 4a хорошо видно, что максимум интенсивности в поведении $I_{\text{QELS, VH}}(T)$ имеет сложную структуру, в которой можно выделить максимум при T_2 и $T_3 \approx 170$ К. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности QELS_{VH} и его исчез-

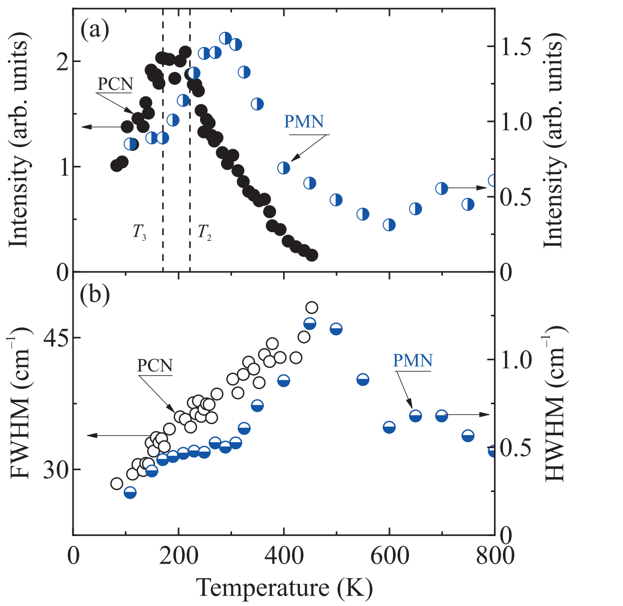

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости интенсивности и ширины на полувысоте VH компоненты квазиупругого рассеяния света ($QELS_{VH}$) в PCN и PMN [14]. На шкалах справа представлены размерности параметров $QELS_{VH}$ из работы [14]

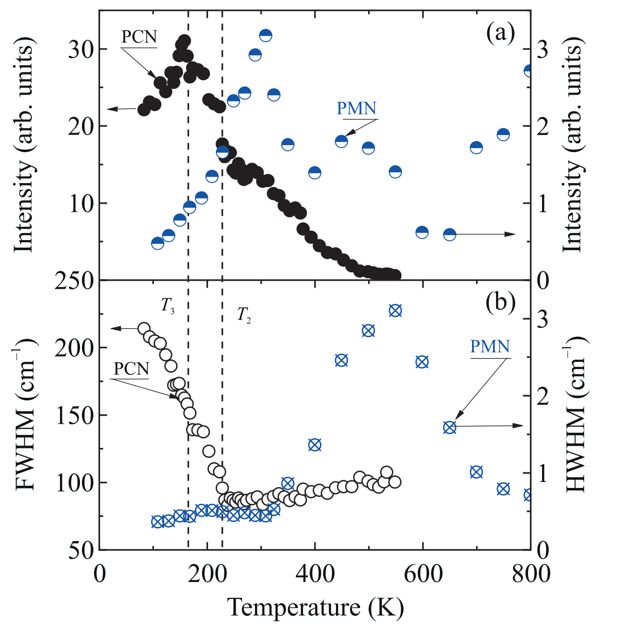

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная эволюция (a) – интегральной интенсивности и (b) – ширины на полувысоте (FWHM) VV компоненты QELS в рамановских спектрах PCN и PMN [14]. На шкалах справа представлены размерности параметров QELS [14]

новению. Нужно отметить подобие температурных зависимостей интенсивности $QELS_{VH}$, наблюдаемых в PCN и в PMN [14]. При этом максимум интенсивности $QELS_{VH}$ в PMN наблюдается в окрестности максимума диэлектрической проницаемости T_m [4, 14]. В случае PCN максимум в окрестности T_2 в $I_{\mathrm{QELS,\,VH}}(T)$, по-видимому, отражает начало формирования зарядового фазового расслоения, при котором динамика PNR сменяется (или дополняется) на динамику областей фазового расслоения. Можно предположить, что второй максимум в окрестности T_3 связан с завершением формирования фазового расслоения. Ширина $QELS_{VH}$ в кристалле PCN практически линейно уменьшается при уменьшении температуры, что сильно отличается от наблюдаемого поведения этой компоненты в PMN (рис. 4b). Можно предположить, что в PCN в окрестности $T \approx 500$ K формируются PNR, в динамике которых отсутствует смена режимов, наблюдаемая в PMN [14], но появляется дополнительная составляющая, связанная с динамикой областей фазового расслоения.

Температурная эволюция QELS, выделенная в VV поляризованных рамановских спектрах PCN показана на рис. 5. Из рисунка хорошо видно, что интенсивность $I_{\mathrm{QELS,\,VV}}(T)$ нелинейно увеличивается при уменьшении температуры и достигает максимума в окрестности $T_3 \approx 170$ K. При этом в окрестности $T_2 \approx 230$ K наблюдается аномалия в виде резкого скачка $I_{\mathrm{QELS,\,VV}}(T)$. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к уменьшению интенсивности $QELS_{VV}$ (рис. 5a). Подобное поведение интенсивности VV компоненты QELS наблюдается и в PMN, с максимумом в окрестности T_m (рис. 5a). Ширина $QELS_{VV}$ в рамановских спектрах PCN в диапазоне температур от 550 до 230 K слабо зависит от температуры, но при $T < 230$ K наблюдается резкий рост $\Gamma_{\mathrm{QELS,\,VV}}(T)$, с изломом в окрестности $T_3 \approx 170$ K (рис. 5b). Ширина $\Gamma_{\mathrm{QELS,\,VV}}$ увеличивается в ~ 2 раза в диапазоне температур от 230 до 80 K. Такое поведение $\Gamma_{\mathrm{QELS,\,VV}}(T)$ в PCN принципиально отличается от $\Gamma_{\mathrm{QELS,\,VV}}(T)$ в PMN (рис. 5b). По-видимому, в кристаллах PCN поведение квазиупругого рассеяния света в VV поляризации рамановских спектров отражает процессы формирования фазового зарядового расслоения. Сопоставляя поведение VV и VH компонент QELS в PCN, видно принципиальное различие в их поведении, что может быть связано с вкладом различных процессов в динамику ближнего порядка и/или их анизотропией. Отметим здесь, что различия в поведении QELS PCN, представленные в настоящей работе и опубликованные нами в [9], связаны с изменениями в технике эксперимента (режима накопления, чувствительности), методов анализа спектров и учета температурного фактора в настоящих расчетах.

В заключение обобщим полученные данные. По результатам экспериментов по рамановскому рассеянию света в кристаллах PCN мы анализировали фононную и релаксационную динамику при фазовых превращениях. Показано существование в PCN аномалий в температурных зависимостях частоты и ширины на полувысоте фононных мод, интенсивности и ширины на полувысоте квазиупругого рассеяния света в окрестности $T_1 \approx 283\,\mathrm{K}$, $T_2 \approx 230\,\mathrm{K}$, $T_3 \approx 170\,\mathrm{K}$. Максимум диэлектрической проницаемости T_m в PCN при 250 K не коррелирует с аномалиями в динамике как фононной, так и релаксационной подсистем, в отличие от PMN, где такая корреляция наблюдается [14]. Анализ результатов настоящих экспериментов в рамках существующих представлений о механизмах возникновения релаксорного сегнетоэлектрического состояния в кристаллах PCN позволяет нам предположить связь наблюдаемых аномалий с изменениями в динамике полярных нанообластей при фазовом зарядовом расслоении.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась как за счет средств госзадания Минобрнауки Российской Федерации, так и Национального Исследовательского Фонда (NRF) Кореи, грант # RS-2023-00219703.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov, A. I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach, N.Y. (1984), p. 350.
2. H. Fu and R. Cohen, Nature **403**, 281 (2000).
3. A. A. Bokov and Z.-G. Ye, Journal of Advanced Dielectrics **2**, 1241010 (2012).
4. R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, Adv. Phys. **60**, 229 (2011).
5. R. Pirc and R. Blinc, Phys. Rev. B **60**, 13470 (1999).
6. E. A. Popova, V. G. Zalessky, T. A. Shaplygina, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, and S. V. Krivovichev, Ferroelectrics **412**, 15 (2011).
7. Б. Х. Ханнанов, В. Г. Залесский, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, Т. А. Смирнова, М. П. Щеглов, В. А. Боков, С. Г. Лушников, ЖЭТФ **157**, 523 (2020).
8. A. H. Pandey, V. R. Reddy, A. K. Nigam, and S. M. Gupta, Acta Mater. **177**, 160 (2019).
9. J. W. Lee, J.-H. Ko, A. I. Fedoseev, T. A. Smirnova, and S. G. Lushnikov, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 025402 (2021).
10. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, R. S. Katiyar, and V. H. Schmidt, Ferroelectrics **226**, 191 (1999).
11. В. А. Боков, И. Е. Мыльникова, ФТТ **3**, 841 (1961).
12. I. G. Siny, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, Ferroelectrics Review **2**, 51 (2000).
13. S. Kamba, APL Mater. **9**, 020704 (2021).
14. O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, and Z.-G. Ye, Phys. Rev. B **68**, 104107 (2003).
15. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, R. S. Katiyar, and E. A. Rogacheva, Phys. Rev. B **56**, 7962 (1997).
16. A. R. Conn, N. I. M. Gould, and Ph. L. Toint, *Trust Region Methods, MPS-SIAM Series on Optimization*, Series in Language and Ideology, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (2000), p. 959.
17. Н. К. Дерец, А. И. Федосеев, Т. А. Смирнова, Дж.-Х. Ко, С. Г. Лушников, Письма в ЖЭТФ **120**, 774 (2024).
18. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
19. E. K. H. Salje and U. Bismayer, Phase Transitions **63**, 1 (1997).
20. B. Hehlen, M. Al-Sabbagh, A. Al-Zein, and J. Hlinka, Phys. Rev. Lett. **117**, 155501 (2016).
21. M. A. Helal, M. Aftabuzzaman, S. Tsukada, and S. Kojima, Sci. Rep. **7**, 44448 (2017).
22. N. K. Derets, A. I. Fedoseev, J.-H. Ko, S. Kojima, and S. G. Lushnikov, Materials **16**, 346 (2023).