

10,11

Исследования теплоемкости и теплового расширения твердого раствора $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$

© М.В. Горев^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,2}, С.И. Раевская³, М.П. Ивлиев³, И.П. Раевский³, И.Н. Флёров^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 июня 2013 г.)

Проведены исследования теплоемкости и теплового расширения керамических образцов твердого раствора $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ в широкой области температур 100–750 К. Обнаруженные аномалии теплоемкости и теплового расширения при $T_4 = 297$ К, $T_3 = 535$ К, $T_2 = 665$ К и $T_1 \approx 710$ К соответствуют последовательности фазовых переходов $N \rightarrow Q \rightarrow G \rightarrow S \rightarrow T1$. Показано, что с ростом температуры объем ячейки в результате фазовых переходов при T_4 и T_2 убывает, а при T_3 и T_1 возрастает. Определены направления смещения температур фазовых переходов под гидростатическим давлением. Установлено, что все структурные превращения сопровождаются относительно небольшими изменениями энтропии. Обсуждаются различные механизмы структурных искажений.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и гранта РФФИ 12-02-31799 мол_а.

1. Введение

Ниобат натрия NaNbO_3 (NN), принадлежащий к обширному семейству кристаллов со структурой типа перовскита, отличается большим количеством структурных фазовых переходов (ФП). В настоящее время в NN идентифицированы шесть дисимметричных фаз [1]:

$$U(Pm\bar{3}m) \leftrightarrow T2(P4/mbm) \leftrightarrow T1(Ccmm) \leftrightarrow S(Pmmm) \\ \leftrightarrow R(Pmnm) \leftrightarrow P(Pbma) \leftrightarrow N(R3c).$$

С кристаллографической точки зрения вся совокупность наблюдаемых структурных превращений обусловлена неустойчивостью кубической решетки относительно искажений двух типов: смещений анионов кислородной подрешетки, которые могут быть истолкованы как повороты октаэдров (ротационные искажения), и смещений катионов из центросимметричных позиций, приводящих к возникновению сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических состояний [2–5]. В NN три высокотемпературных ФП обусловлены вращением октаэдров, три последующих — сочетанием поворотов и „поляризации“ октаэдров, при этом возникают две антисегнетоэлектрические, сложным образом упорядоченные фазы (P и R) и одна сегнетоэлектрическая (низкотемпературная N). Весь набор дисимметричных фаз, за исключением фаз P и R , может быть описан тремя трехкомпонентными параметрами порядка (ПП), два из которых ψ и ϕ характеризуют повороты октаэдров NbO_6 , соответствующие модам решеточных колебаний M_3 и R_{25} , а один p -однородную поляризацию, возникающую вследствие смещения катионов Nb из центров октаэдров (мода Γ_{15}).

Многообразие неустойчивостей решетки NN определяет и сложный полиморфизм твердых растворов на его основе, в частности широко применяемых в пьезотехнике $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ (NKN). К середине 1970-х годов были достаточно полно исследованы структуры фаз, наблюдаемых в NKN, и построена концентрационная T - x -диаграмма фазовых состояний этой системы [6,7]. Вслед за этим основные черты фазовой диаграммы были воспроизведены в рамках теории Ландау [8], хотя ряд существенных ее деталей объяснить не удалось. Более полное термодинамическое описание NKN и построенная на его основе уточненная фазовая T - x -диаграмма этих твердых растворов представлена в [9].

Несмотря на то, что ниобату натрия и системам твердых растворов на его основе посвящено огромное количество работ, до настоящего времени подробного изучения теплофизических характеристик в области фазовых переходов и влияния термической предыстории образца на устойчивость искаженных фаз не проводилось. Получение подобного рода информации будет способствовать углублению модельных представлений о корреляции явлений различной физической природы. Многим из ФП в NN и его твердых растворах соответствуют слабые аномалии структурных, электрофизических и оптических параметров и данные о T - x -диаграммах, основывающиеся на результатах таких исследований, довольно противоречивы. Теплофизические методы обладают высокой чувствительностью и способностью фиксировать любые энергетические изменения в образце независимо от их природы, т.е. позволяют изучать переходы, связанные как с сегнетоэластическими, так

и сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими превращениями.

В настоящей работе выполнены исследования диэлектрической проницаемости, теплоемкости и теплового расширения керамики $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$. Выбор этого состава обусловлен тем, что в нем при комнатной температуре уже становится стабильной сегнетоэлектрическая фаза, однако еще сохраняются несколько ротационных фазовых переходов, которые в составах с содержанием калия более 15 ат.% исчезают.

2. Экспериментальные методы и результаты

2.1. Приготовление образцов и диэлектрические измерения. Керамические образцы $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ плотностью 92–95% от теоретической были приготовлены по обычной технологии (твердофазный синтез из смеси Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Nb_2O_5 с последующим обжигом без давления). Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие неперовскитных фаз. Измерения диэлектрической проницаемости проведенные на частоте 100 kHz с помощью импедансметра Wayne–Kerr 6500 в режиме непрерывного охлаждения и нагрева со скоростью 2–3 K/min (рис. 1, *a*) выявили наличие четырех особенностей в поведении $\epsilon(T)$, связанных с фазовыми переходами, температуры которых ($T_4 \approx 300$ K, $T_3 \approx 530$ K, $T_2 \approx 660$ K и $T_1 \approx 710$ K) в режиме нагрева хорошо согласуются с фазовой T – x диаграммой системы $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ [9]. Величина температурного гистерезиса перехода в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу N , которая в NN очень сильно зависит от дефектности образцов [10,11], существенно больше, чем в кристаллах близкого состава [12].

2.2. Исследования теплоемкости. В интервале температур 100–800 K подробные исследования теплоемкости были выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре (ДСМ-10Ma) в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 16 K/min в атмосфере гелия. Измерения проводились на керамических образцах ($m \sim 200$ mg), упакованных в алюминиевый контейнер. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 1%. Ошибка определения интегральных характеристик (энтальпии и энтропии) составила ~ 10 –15%.

При анализе фазовых переходов наибольший интерес представляет информация о связанных с ними аномальной теплоемкости и энтропии. Поэтому на рис. 2, *b* показана аномальная составляющая теплоемкости $\Delta C_p(T)$, полученная как разность полной и решеточной теплоемкостей $C_p - C_L$. Последняя определялась аппроксимацией данных о C_p гладкой полиномиальной функцией вне аномального поведения теплоемкости. Обнаружены четыре воспроизводимые в разных сериях измерений аномалии теплоемкости в виде пиков с максимумами при температурах $T_4 = 295 \pm 5$ K, $T_3 = 532 \pm 2$ K,

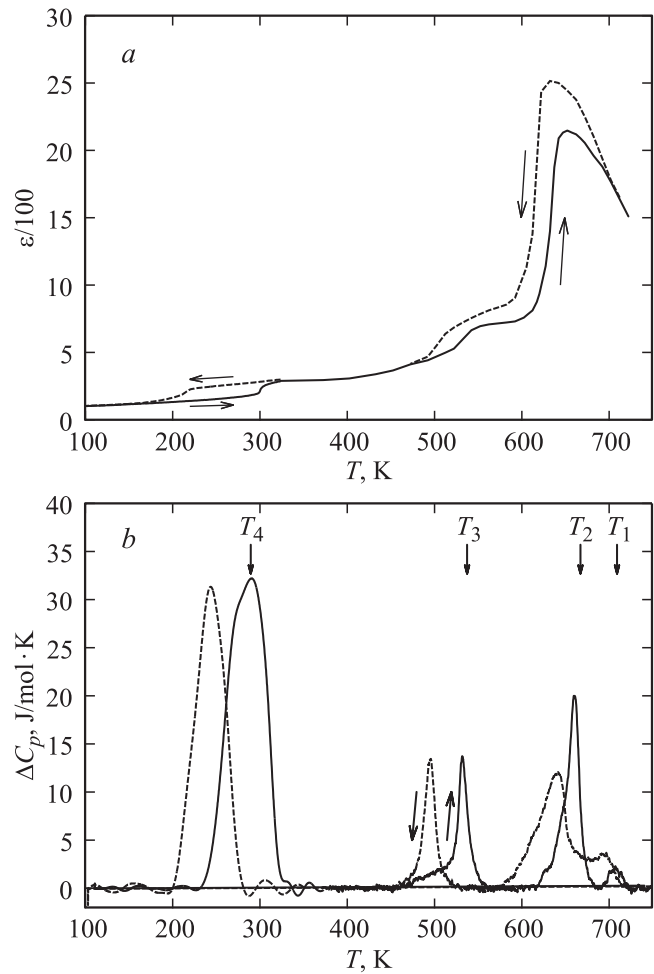


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (*a*) и аномальной составляющей теплоемкости (*b*) керамики $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ в режимах нагрева и охлаждения.

$T_2 = 660 \pm 5$ K и $T_1 = 708 \pm 5$ K. Значительный температурный гистерезис $\delta T_4 \approx 50$ K, $\delta T_3 \approx 36$ K, $\delta T_2 \approx 18$ K и $\delta T_1 \approx 16$ K и практически симметричный вид пиков ΔC_p свидетельствуют о том, что все исследуемые в NKN ФП являются ярко выраженными превращениями первого рода, далекими от трикритической точки.

2.3. Тепловое расширение. Исследования теплового расширения выполнялись на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в динамическом режиме со скоростями изменения температуры 2–5 K/min в интервале температур 90–770 K. Измерения проводились в потоке гелия. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавного кварца.

Были выполнены четыре последовательные серии измерений в одинаковых условиях. В результате термодатирования установлена надежная воспроизводимость результатов, отражающих температурное поведение линейного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$. Так как измерения выполнены на керамическом образце, то информация об объемном коэффициенте теп-

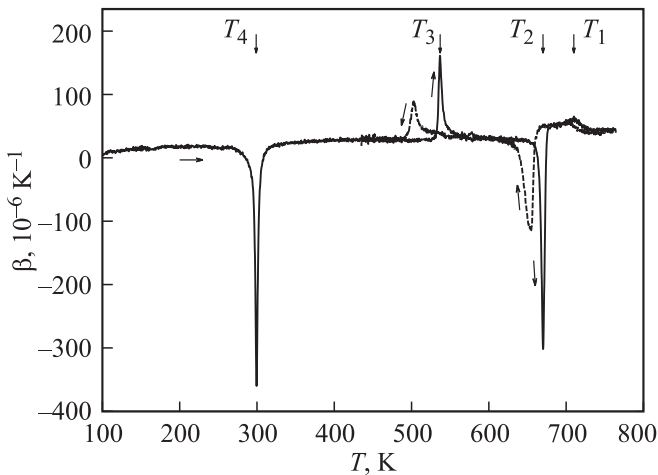


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения $\beta(T)$ $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ в режимах нагрева и охлаждения.

лового расширения была получена в предположении что $\beta(T) = 3\alpha(T)$. Во всех случаях обнаружены четыре ярко выраженные аномалии $\beta(T)$ при температурах $T_4 = 299 \pm 1$ К, $T_3 = 537 \pm 1$ К, $T_2 = 670 \pm 1$ К и $T_1 \approx 710$ К (рис. 2), удовлетворительно согласующихся с данными, полученными в калориметрических и диэлектрических измерениях.

Лишь результаты первой серии измерений несколько отличаются от общей картины немного меньшими аномалиями β при 299 К, 537 К и 670 К. Температуры фазовых переходов изменяются от серии к серии измерений в пределах ± 1 К. Такое поведение теплового расширения может быть связано как с отжигом дефектов и напряжений при первом нагреве до 770 К, так и с изменениями состава (стехиометрии) в результате пребывания образца в гелиевой, т.е. бескислородной атмосфере при высоких температурах.

При измерениях в режимах нагрева и охлаждения определен температурный гистерезис ФП первого рода: $\delta T_3 = 34$ К, $\delta T_2 = 15$ К, $\delta T_1 = 10$ К. К сожалению, из-за конструктивных особенностей dilatометра измерения в режиме охлаждения в области ФП при 300 К не проводились и величина гистерезиса δT_4 не определена. Следует отметить удовлетворительное согласие величин T_i и δT_i , определенных в диэлектрических, калориметрических и dilatометрических измерениях, выполненных при существенно отличающихся скоростях изменения температуры. Большие величины δT_i также свидетельствуют о значительной удаленности исследованных ФП первого рода от трикритической точки.

3. Обсуждение

3.1. Интерпретация аномалий. Сравнение полученных результатов с данными исследований структуры и сегнетоэлектрических свойств, а также с концен-

трационными фазовыми диаграммами [6–9,13] позволяет считать, что обнаруженные аномалии диэлектрической проницаемости, теплоемкости и теплового расширения твердого раствора $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ соответствуют последовательности фазовых переходов

$$N(ppp, \phi, \phi, \phi) \rightarrow Q(p0p, \phi_1\psi\phi_2) \rightarrow G(p00, \phi\psi_1\psi_2) \\ \rightarrow S(\phi\psi_1\psi_2) \rightarrow T1(\phi0\psi).$$

Нами не обнаружено воспроизводимого аномального поведения теплоемкости и теплового расширения в интервале температур 420–500 К, где в NN и кристаллах $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ с небольшим содержанием калия, наблюдались аномалии диэлектрических свойств, параметров решетки и спектров комбинационного рассеяния [12,14,15], которые авторы связывали с возникновением несоразмерной фазы. Не наблюдалось аномального поведения $C_p(T)$ и $\beta(T)$ и в области температур 600–650 К, в которой, согласно [12], происходит переход между фазами G и F. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что на фазовой диаграмме $T - x$ концентрация калия в исследованном нами твердом растворе меньше величины, соответствующей тройной точке G – F – T1 (рис. 3).

3.2. Анализ энтропии. Довольно часто искажения кристаллической решетки, связанные со структурными ФП, рассматриваются как обусловленные одним из двух предельных механизмов, а именно типа смещения или типа порядок–беспорядок. Как правило, особенности, свойственные обоим механизмам, могут проявляться в той или иной форме в поведении различных физических

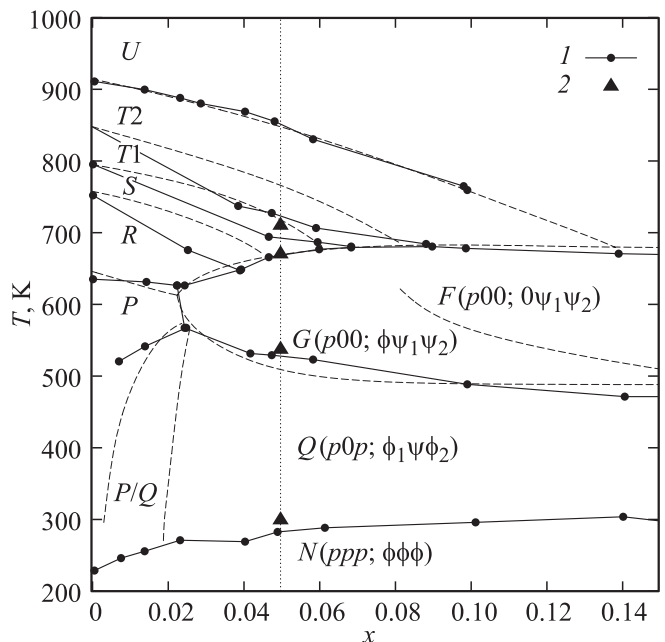


Рис. 3. Концентрационная фазовая диаграмма системы $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$. 1 — Результаты диэлектрических измерений [9], 2 — данные настоящих исследований, пунктирные линии — данные [6,7].

свойств одного и того же кристалла. Таким образом, одним из наиболее важных является вопрос, какой из механизмов играет ведущую роль в каждом частном случае.

В пользу ФП-типа смещения в кислородных кристаллах со структурой перовскита свидетельствует ряд экспериментальных фактов. В этих соединениях наблюдались мягкие моды в исходной и искаженных фазах, большие величины констант Кюри, и, как правило, небольшие изменения энтропии. Существуют и детальные микроскопические расчеты [16–18], показывающие, что в кубической фазе сегнетоэлектрических перовскитов ABO_3 отсутствуют какие-либо причины для появления иных центров равновесия при статическом сдвиге иона B в одной ячейке помимо центра куба, образованного ионами A .

В то же время некоторые экспериментальные данные интерпретировались как доказательство существования локальных искажений структуры выше температуры ФП: диффузное рассеяние рентгеновских лучей, центральный пик в рассеянии света, двулучепреломление, избыточная теплоемкость. Эти результаты стимулировали появление различных теоретических моделей, описывающих фазовые переходы в перовскитах как превращения типа порядок–беспорядок.

Так при анализе EXAFS-спектров кубических фаз NaNbO_3 и KNbO_3 было сделано предположение [13,19], что рельефы потенциальной энергии катиона Nb в обоих соединениях похожи и имеют восемь минимумов, соответствующих его смещению из центра кислородного октаэдра вдоль направлений [111] соответственно на 0.16 и 0.19 Å. На основе этих фактов сделан вывод о том, что неустойчивость по отношению к появлению поляризации в ниобатах может быть обусловлена стремлением катионов Nb упорядочиться соответствующим образом, а фазовые переходы, порождаемые этой неустойчивостью, могут быть отнесены, таким образом, к переходам типа порядок–беспорядок.

В твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ [9,12], если отвлечься от наличия ротационных искажений, характер сегнетоэлектрического упорядочения в составах с малым x соответствует чистому KNbO_3 (KN): при охлаждении сначала конденсируется одна компонента поляризации ($p_1 \neq 0, p_2 = p_3 = 0$) в фазах G или F , затем две ($p_1 = p_2 \neq 0, p_3 = 0$) в фазе Q и далее три ($p_1 = p_2 = p_3 \neq 0$) в фазе N , что в модели упорядочения должно приводить к величинам изменения энтропии $R \ln 2$, где R — универсальная газовая постоянная, при каждом из последовательных ФП.

Полученное из калориметрических данных изменение энтропии в $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ определялось интегрированием функции $\Delta C_p(T)/T$ и представлено на рис. 4. Суммарное изменение энтропии ΔS , связанное с последовательностью ФП $N \rightarrow Q \rightarrow G \rightarrow S \rightarrow T_1$, составляет $7.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Разделить аномальные составляющие энтропии для каждого из ФП достаточно затруднительно, поскольку аномалии теплоемко-

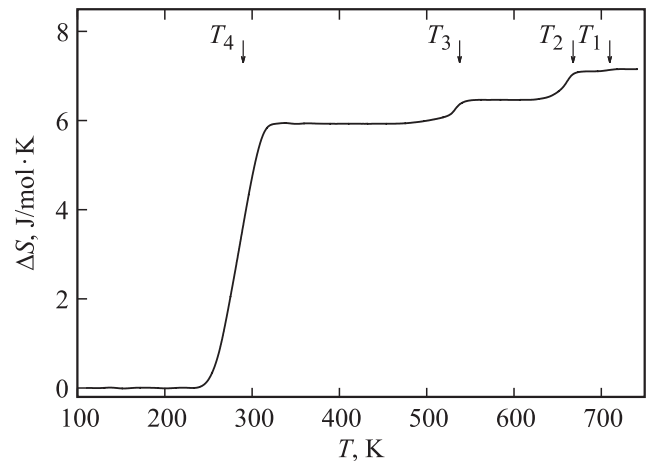


Рис. 4. Температурная зависимость аномальной составляющей энтропии $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$.

сти размыты и перекрываются. Можно сделать лишь оценку ΔS_i : $\Delta S_4 \approx 5.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta S_3 \approx 0.55 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta S_2 \approx 0.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta S_1 \approx 0.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Полученные значения ΔS согласуются с данными [20] и несколько превышают данные [21]. Величины изменения энтропии в NaNbO_3 ($\sum \Delta S_i = 4.0 \text{ J/molK}$ [22]) и в KNbO_3 ($\sum \Delta S_i = 2.4 \text{ J/molK}$ [23]), в котором нет ротационных искажений, еще меньше.

Согласно традиционным представлениям, такие изменения энтропии позволяют характеризовать рассматриваемые ФП как превращения типа смещения. Однако, как было показано в [24,25], сама по себе малая величина изменения энтропии не может однозначно свидетельствовать о ФП, как о переходе типа смещения. В упомянутых работах отмечалось, что специфика соединений BaTiO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 и ряда других заключается в том, что у них даже в симметричной, кубической фазе имеются связанные цепочки, состоящие из десяти ячеек и более. При ФП эти цепочки упорядочиваются как одно целое. Соответственно изменение энтропии в расчете на одну частицу будет гораздо меньше чем $R \ln 2$. Поэтому в таких соединениях ФП-типа порядок–беспорядок также могут сопровождаться относительно малыми изменениями энтропии.

В последние годы сформировалась точка зрения, относящаяся по меньшей мере к перовскитам, согласно которой ни модели переходов типа порядок–беспорядок, ни сценарий с мягкой модой в отдельности, т. е. „в чистом виде“, не достаточны для описания сегнетоэлектрических ФП [26,27]. Фактически при ФП в сегнетоэлектрических фазах имеет место своеобразная „гибридизация“ процессов размягчения кристалла по одной из мод решеточных колебаний и перераспределения частиц по кристаллографически эквивалентным позициям.

Все сказанное свидетельствует о том, что картина формирования фазовых состояний в рассматриваемом соединении чрезвычайно сложна, поэтому дать какую-либо простую, однозначную интерпретацию полученным

результатам в настоящее время не представляется возможным.

3.3. Влияние давления на расположение межфазных границ. Введение в KNbO_3 иона Na^+ со значительно меньшим, чем у K^+ , ионным радиусом, эквивалентно действию гидростатического „химического“ давления. С ростом гидростатического давления область термодинамической устойчивости фаз с меньшим объемом элементарной ячейки должна расширяться на диаграмме $T-p$ за счет фаз с большим объемом элементарной ячейки. Это означает, что область существования фазы Q должна расширяться за счет фаз G и N , а фазы S — за счет фаз G и $T1$. С другой стороны, рост гидростатического давления приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. На концентрационной диаграмме этому соответствует уменьшение концентрации калия. Действительно, при уменьшении концентрации K на диаграмме точки ФП между фазами N и Q , S и G смещаются вниз по температуре, а между фазами Q и G , S и $T1$ — вверх, т.е. наблюдается именно та картина, которая и предполагалась.

Как уже отмечалось, ФП в $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ представляют собой ярко выраженные превращения первого рода, поэтому определенные в наших экспериментах изменения энтропии могут рассматриваться как скачки энтропии в точке фазового перехода. И тогда можно оценить влияние гидростатического давления на температуры ФП первого рода из соотношения Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{\delta V}{\delta S} = V_m \frac{\delta V/V}{\delta S},$$

где V_m — молярный объем, $\delta V/V$ и δS — скачки объемной деформации и энтропии при фазовом переходе.

Результаты измерений температурных зависимостей объемной деформации $\Delta V/V$ в режимах нагрева и охлаждения представлены на рис. 5.

При возрастании температуры объем уменьшается при ФП $N-Q$ ($\delta V/V \approx -3.2 \cdot 10^{-3}$) и $G-S$ ($\delta V/V \approx -2.2 \cdot 10^{-3}$) и увеличивается при ФП $Q-G$ ($\delta V/V \approx 1.1 \cdot 10^{-3}$). Температурные зависимости деформации вне областей аномального поведения описывались полиномами первой или второй степени, а скачки $\delta V/V$ определялись из экстраполяции полиномов к температурам фазовых переходов первого рода (рис. 5).

В результате такой оценки мы получили следующие барические коэффициенты: $(dT/dp)_1 > 0$, $(dT/dp)_2 \approx -80 \text{ K/GPa}$, $(dT/dp)_3 \approx 73 \text{ K/GPa}$ и $(dT/dp)_4 \approx -20 \text{ K/GPa}$.

Необходимо подчеркнуть, что само по себе уменьшение постоянной кубической решетки мало влияет на степень неустойчивости относительно появления поляризации. В [13] показано, что температуры Кюри–Вейсса для KNbO_3 , NaNbO_3 и AgNbO_3 , экстраполированные из кубической фазы, практически одинаковы. Гораздо большее влияние оказывает появление ротационных искажений.

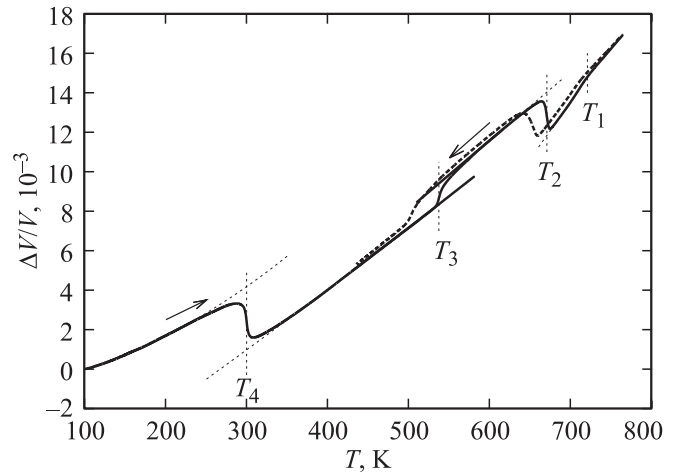


Рис. 5. Температурные зависимости объемной деформации $\Delta V/V$ $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ в режимах нагрева и охлаждения.

Так наличие поворотов октаэдров вокруг всех трех осей приводит к заметному понижению температуры ФП из параэлектрической фазы S в сегнетоэлектрическую фазу G на участке $0.04 < x < 0.06$ (рис. 3) [9]. Учитывая, что гидростатическое давление стимулирует ротационные искажения, подавляющие сегнетоэлектрический переход, становится понятно, почему понижается температура $S-G$ -перехода. Одной из причин роста температуры ФП $Q-G$ может являться то, что неустойчивость фазы G относительно появления второй компоненты параметра порядка, характеризующего поляризацию, в какой-то мере стимулируется ротационными искажениями. Что касается ФП $N-Q$, то в этом случае ситуация представляется достаточно сложной и требует более глубокого исследования. Известно, например, что в кристаллах NaNbO_3 с нестехиометрией по кислороду, содержащих крупные включения фазы Q , в областях Q -фазы переход происходит не непосредственно в фазу N , а в последовательности $Q-P-N$ при охлаждении и $N-P-Q$ при нагреве [11]. Подобная последовательность фазовых переходов ранее отмечалась и в кристаллах NKN с малым содержанием K по данным диэлектрических измерений [12].

4. Заключение

В результате диэлектрических, калориметрических и dilatометрических исследований керамического образца $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$ обнаружены аномалии в поведении диэлектрической проницаемости, теплоемкости и теплового расширения, соответствующие последовательным переходам между фазами $T1-S-G-Q-N$. Показано, что одним из важнейших факторов, определяющих изменение расположения межфазных границ, является стимулирование гидростатическим „химическим“ давлением ротационных искажений.

Список литературы

- [1] H. Megaw. *Ferroelectrics*, **7**, 87 (1974).
- [2] L.E. Cross, B.J. Nicholson. *Phil. Mag.* **46** 376, 453 (1955).
- [3] R. Ishida, G. Honjo. *J. Phys. Jpn.* **34**, 1279 (1973).
- [4] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХЗ. Наука, Новосибирск, (1981). 264 с.
- [5] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [6] M. Ahtee, A.M. Glazer. *Acta Cryst. A* **32**, 434 (1976).
- [7] M. Ahtee, A.W. Hewat. *Acta Cryst. A* **34**, 309 (1978).
- [8] C.N.W. Darlington. *Phil. Mag.* **31**, 1159 (1975).
- [9] М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С.И. Раевская, В.П. Сахненко. ФТТ **45**, 1886 (2003).
- [10] S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, S.P. Kubrin, M.S. Panchelyuga, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, S.A. Prosandeev. *J. Phys.: Cond. Matter*, **20**, 232 202 (2008).
- [11] R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, L.A. Shakhovaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevski, Yu.I. Yuzyuk, A.F. Semenchev, M. ElMarssi. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1141 (2012).
- [12] И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, М.П. Ивлиев, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, М.А. Малицкая, Л.А. Шилкина, С.И. Шевцова, А.В. Бородин. Кристаллография, **48**, 531 (2003).
- [13] М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, И.П. Раевский, В.А. Шуваева, И.П. Пирог. ФТТ **49**, 731 (2007).
- [14] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Е.С. Гагарина, И.П. Раевский, Е.А. Дулькин, Е.М. Кузнецова, В.В. Ахназарова. Кристаллография, **48**, 493 (2003).
- [15] И.П. Раевский, М.П. Ивлиев, Л.А. Резниченко, М.Н. Палатников, Л.Е. Балюнис, М.А. Малицкая. ЖТФ **72**, 120 (2002).
- [16] О.Е. Квятковский. ФТТ **43**, 1345 (2001).
- [17] B.D. Chapman, E.A. Stern, S.-W. Han, J.O. Cross, G.T. Seidler, V. Gavriluyatchenko, R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman. *Phys. Rev. B* **71**, 020 102(R) (2005).
- [18] Е.Г. Максимов, Н.Л. Мацко. ЖЭТФ **135**, 498 (2009).
- [19] M.P. Lemeshko, E.S. Nazarenko, A.A. Gonchar, L.A. Rez-nichenko, N.I. Nedoseykina, A.A. Novakovich, O. Mathon, Y. Joly, R.V. Vedrinskii. *Phys. Rev. B* **76**, 134 106 (2007).
- [20] V.J. Tennery, K.W. Hang. *J. Appl. Phys.* **39**, 4749 (1968).
- [21] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **96**, 581 (1954).
- [22] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, М.В. Горев, И.Н. Флеров, Е.И. Погорельцев, М.С. Молокеев, С.И. Раевская, Д.В. Суздаев, И.П. Раевский. ФТТ **55**, 752 (2013).
- [23] G. Shirane, H. Donner, A. Pavlovic, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **93**, 672 (1954).
- [24] M. Lambert, R. Comes. *Solid. State Commun.* **7**, 305 (1969).
- [25] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier. *Acta Cryst.* **A26**, 244 (1970).
- [26] R. Pirc, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 134 107 (2004).
- [27] Y.G. Girshberg, Y. Yacoby. *J. Phys.: Cond. Matter.* **11**, 9807 (1999).