Письма в ЖЭТФ, том 120, вып. 10, с. 774 – 780 

# Аномальное поведение длинноволновых оптических фононов в релаксорном сегнетоэлектрике $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$

*Н. К. Дерец[+], А. И. Федосеев[+], Т. А. Смирнова[+], 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 27 сентября 2024 г.
После переработки 3 октября 2024 г.
Принята к публикации 3 октября 2024 г.

В работе представлены результаты исследований колебательного спектра кристалла $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN) с помощью рамановского рассеяния света в интервале температур от 100 до 650 K, включающем в себя область "размытого фазового перехода" с максимумом диэлектрической проницаемости при $T_m = 150$ K на частоте 10 кГц. Поляризованные спектры рассеяния света в PNN подобны спектрам, наблюдавшимися в ряде исследованных релаксорных сегнетоэлектриков со структурой перовскита $AB'B''O_3$. Анализ температурной эволюции фононных мод позволил выделить особые точки в динамике кристаллической решетки PNN – при $T_1 = 280$ K и $T_m = 150$ K. Показано, что аномалии в температурной поведении оптических фононов в окрестности $T_1$ могут быть связаны с динамикой полярных нанообластей, характер которой меняется от динамической, к статической. В исследованном температурном интервале для кристаллов PNN предложена последовательность фазовых превращений.

DOI: 10.31857/S0370274X24110179, EDN: GTFPGA

Релаксорные сегнетоэлектрики из семейства перовскитов с общей формулой $AB'B''O_3$ являются предметом активных исследований на протяжении последних десятилетий. Эти соединения являются очень интересным примером частично разупорядоченных кристаллов, в которых в $B$-подрешетку перовскита $ABO_3$ вводят два разновалентных иона. Это приводит к принципиальному изменению динамики решетки: появляется широкая, размытая по температуре частотно-зависимая аномалия диэлектрического отклика, не связанная в общем случае со структурным фазовым переходом. Повышение частоты приводит к смещению максимума диэлектрической проницаемости ($T_m$) в область высоких температур. При $T < T_m$ возникает состояние релаксорного сегнетоэлектричества (релаксоров) [1]. Механизмы возникновения этого состояния на протяжении многих лет широко обсуждаются научной общественностью [1–4], но до сих пор единая точка зрения не сложилась. Консенсус во мнениях исследователей сложился в понимании ключевой роли полярных нанообластей в появлении релаксорного состояния [2–4].

Характерной особенностью сложнокомпонентных перовскитов с общей формулой $A'_xA''_{1-x}B'_yB''_{1-y}O_3$, к которым относятся и релаксоры, является поляризованный спектр рамановского рассеяния света, наблюдаемый практически во всех соединениях из этого семейства, хотя такие рамановские спектры запрещены правилами отбора для кристаллов со структурой перовскита (пр. группа $Pm\bar{3}m$). Более того, наблюдаемые в кубических релаксорах спектры рамановского рассеяния подобны [5, 6]. В литературе обсуждались разные причины нарушений правил отбора в сложнокомпонентных перовскитах [6–8]. Наиболее вероятный механизм появления рамановского рассеяния в релаксорах, по-видимому, связан с локальными искажениями структуры перовскита из-за неэквивалентности кислородных октаэдров, образующихся при росте кристаллов при статистическом распределении $B'$ и $B''$ ионов [4]. Исследования динамики решетки релаксоров с помощью рамановской спектроскопии были направлены в основном на поиск мягких мод, ответственных за аномалию диэлектрического отклика (см. [2, 4] и ссылки в них). Результаты этих исследований показали достаточно сложную картину температурной эволюции низкочастотной области колебательного спектра релаксоров [4], появление в спектрах рассеяния света квазиупругой компоненты, температурное поведение которой определяется динамикой полярных нанообластей [2, 9–11].

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

В последнее десятилетие было показано, что динамика фазовых превращений релаксорных сегнетоэлектриков меняется в соединениях с магнитными ионами в $B$-подрешетке. Возникают дополнительно к релаксорному состоянию антиферромагнитные и спин-стекольные, как для кристаллов $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), так и $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PFT) [12]. А в некоторых случаях – реализуется зарядовое фазовое расслоение, обнаруженное в кристаллах $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PCN) [13] и предполагающееся для $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN) [14]. Первые исследования динамики кристаллической решетки в PCN с помощью рамановской и бриллюэновской спектроскопии показали нерелаксорное поведение фононной и релаксационной подсистем, что связывалось авторами [15] с зарядовым фазовым расслоением.

Релаксорный сегнетоэлектрик $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN) был синтезирован одновременно с модельным и к настоящему времени хорошо изученным кристаллом $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) в 1958 г. [16]. Но динамика решетки кристалла PNN изучена существенно хуже. Симметрия кристаллов PNN при комнатной температуре кубическая $Pm\bar{3}m$ с $a = 4.03$ Å [14]. Высказывались предположения о существовании низкотемпературного фазового перехода в ромбоэдрическую фазу [17], но исследования поведения теплоемкости не обнаружили неустойчивости кристаллической решетки PNN в диапазоне температур от 2 до 400 K [18]. Исследования диэлектрических свойств кристаллов PNN показали существование "размытых", частотно-зависимых аномалий диэлектрического отклика в окрестности $T_m$, подобных тем, что наблюдаются в модельном релаксоре PMN [19]. Максимум диэлектрической проницаемости при увеличении пробной частоты смещается в сторону высоких температур. Анализ температурного поведения проводимости на постоянном токе показал его термоактивационный характер, с энергиями активации $E_a = 770$ мэВ при $T > 310$ K и $E_a = 23$ мэВ при $T < 310$ K. Результаты исследований частотной зависимости проводимости дают основание предполагать существование полярных областей с локальной проводимостью в области низких температур, связанных с зарядовым фазовым расслоением [14]. Это состояние может быть обусловлено конечной вероятностью туннелирования $e_g$ электронов между ионами $Ni^{2+}$ и $Ni^{3+}$, находящихся в полярных областях [13]. В работе [14] показано, что при увеличении температуры, в окрестности 350 K, характер проводимости в PNN плавно меняется от локальной (при $T < 350$ K) к объемной. Исследования температурного поведения объемного коэффициента теплового расширения в PNN позволили определить температуру Бернса ($T_d = 390 \pm 40$ K), ниже которой возникает среднеквадратичная поляризация, определяемая полярными нанообластями [20]. Изучение магнитных свойств PNN продемонстрировало парамагнитный характер поведения магнитной восприимчивости вплоть до 5 K [21]. Первые работы по рамановской спектроскопии кристаллов PNN показали существование поляризованного рамановского спектра [22, 23], но детальные исследования температурного поведения длинноволновых оптических фононов не проводились. Это мотивировало нас провести детальные исследования динамики кристаллической решетки в кристалле PNN в окрестности аномалии диэлектрического отклика с помощью рамановского рассеяния света и сопоставить эти результаты с опубликованными данными по поведению длинноволновых оптических фононов в PMN.

Монокристаллы PNN, с кубической огранкой, желто-зеленого цвета, были выращены методом спонтанной кристаллизации. Состав кристаллов PNN был подтвержден рентгенофлуоресцентным методом. После предварительной ориентации с помощью рентгеноструктурного анализа из кристаллов были вырезаны пластины $1 \times 2 \times 3$ мм. Плоскость (100) в образце была отполирована до оптического качества. Образцы кристалла PMN в виде пластин $1 \times 2 \times 3$ мм были приготовлены из були, выращенной методом Чохральского, состав и ориентация образца были проверены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Эксперименты по рамановскому рассеянию света в кристаллах PNN проводились с помощью спектрометра LabRam HR Evolution (Horiba, Japan), со встроенным оптическим микроскопом и супер-нотч фильтром для подавления рэлеевского рассеяния на несмещенной частоте. 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. Поляризации падающего и рассеянного света в 180° геометрии рассеяния были направлены вдоль [001], $\mathbf{q}_{\rm ph}\|[100]$ как для PNN, так и для PMN. В экспериментах анализировались спектры с поляризацией X(ZZ)X–(VV), и X(ZY)X–(VH). Разрешение прибора составляло 0.5 см$^{-1}$. Квазиупругое рассеяние света (QELS), наблюдаемое на нулевой частоте, хорошо описывается дебаевским релаксатором [24]. Результаты анализа температурного поведения квазиупругого рассеяния света в PNN будут опубликованы отдельно. Во всех температурных экспериментах (от 90 до 650 K)

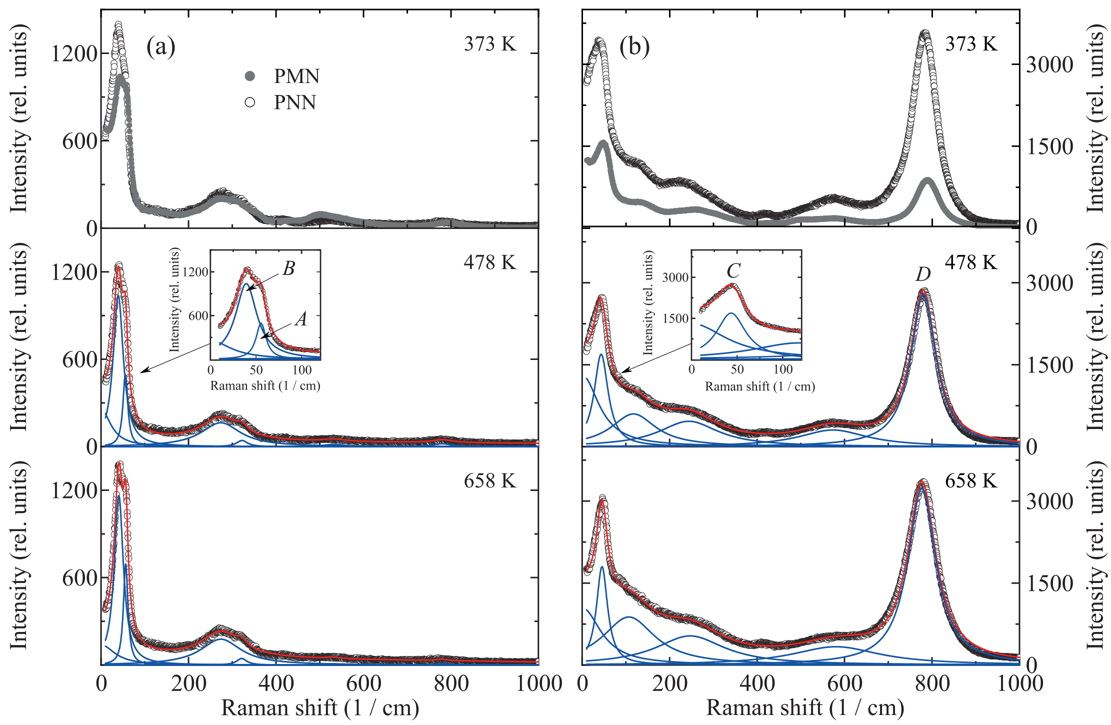


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рамановские спектры PNN в VV-поляризации (a) и VH-поляризации (b) при различных температурах. Для сопоставления представлены экспериментальные спектры рассеяния в кристалле PMN (a), (b). Сплошными линиями представлены результаты подгонки спектров с помощью выражений (1) и (2) (см. текст). На вставке приведен в увеличенном масштабе результат подгонки низкочастотной области спектра рассеяния

образец помещался в оптическую камеру для нагревания и охлаждения (Linkam 600), фиксирующуюся на предметном столике микроскопа, точность стабилизации температуры составляла $\pm 1\,^\circ$C. При анализе экспериментальных спектров рассеяния света использовалась сумма функции Лоренца для фононов и функции для дебаевского релаксатора, которым описывалось квазиупругое рассеяние света:

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

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

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

здесь $h$ – постоянная Планка, $k$ – постоянная Больцмана, $T$ – температура образца. Обработка спектров проходила с помощью метода наименьших квадратов в среде пакета MatLab.

В ходе измерений были получены хорошо поляризованные рамановские спектры PNN и PMN (рис. 1a, b). Как хорошо видно из рис. 1, спектры рамановского рассеяния в PNN подобны тем спектрам, которые наблюдаются в PMN. Это дает нам основание предположить, что механизмы появления рамановского рассеяния первого порядка в PMN и PNN одни и те же. В настоящей работе мы будем анализировать температурные зависимости частоты и ширины на полувысоте основных мод в рамановских спектрах PNN, сопоставляя их с поведением аналогичных мод в кристалле PMN [25]. Таким образом, мы рассматриваем поведение двух низкочастотных колебаний в VH поляризации с частотами $B$ ($v_3 = 37\,\text{см}^{-1}$) и $A$ ($v_4 = 55\,\text{см}^{-1}$) и двух хорошо определенных мод в VV поляризации с частотами $C$ ($v_1 = 39\,\text{см}^{-1}$) и $D$ ($v_2 = 782\,\text{см}^{-1}$) (рис. 1). Значение частот мод указано для комнатной температуры.

Температурная эволюция спектров рассеяния света в кристаллах PNN показана на рис. 1. Там же представлены и примеры подгонки экспериментальных спектров с помощью выражений (1) и (2).

На рисунке 1 хорошо видно, что в области высоких температур спектры упрощаются, исчезают дополнительные структуры. В релаксорном состоянии (при $T < T_m$) интенсивность основных мод падает, а сами спектры становятся существенно сложнее.

Температурное поведение частоты и ширины на половине высоты FWHM (далее просто – ширины) для $C$ ($v_1 = 39\,\text{см}^{-1}$) и $D$ ($v_2 = 782\,\text{см}^{-1}$) мод в VV-поляризации в PNN представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Из рисунка 2 хорошо видно, что частота моды C $v_1(T)$ плавно уменьшается ("смягчается") при понижении температуры от $45\,\text{см}^{-1}$ при 650 K до $39\,\text{см}^{-1}$ при 265 K, т.е. изменяется на 13 % в интервале 390 градусов.

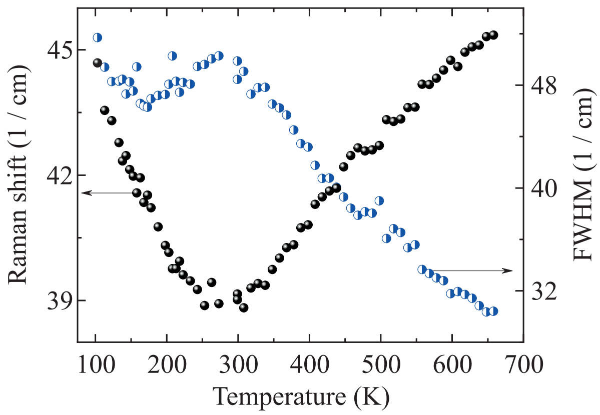


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость частоты и ширины на полувысоте (FWHM) моды C ($v_1 = 39\,\text{см}^{-1}$) в рамановских спектрах PNN с VV поляризацией

В окрестности $T_1 = 280$ K в зависимости $v_1(T)$ наблюдается минимум, после которого величина $v_1(T)$ начинает увеличиваться, достигая при 100 K значений $44.5\,\text{см}^{-1}$, т.е. возвращается практически к исходным (высокотемпературным) значениям. Ширина C моды увеличивается почти в 2 раза (с 30 до $50\,\text{см}^{-1}$) при понижении температуры от 650 K до 280 K (рис. 2). В окрестности минимума частоты заметна аномалия в поведении FWHM в виде максимума при $T_1$. При понижении температуры ниже $T_m = 150$ K ширина моды $C$ снова начинает расти, демонстрируя в окрестности $T_m$ хорошо определенный минимум. Подобное температурное поведение моды C наблюдалось и в рамановском рассеянии кристалла PMN [25]. В работе [25] минимум частоты этой моды связывался с особой температурой $T^*$ в динамике фононной подсистемы кристалла PMN, которая соответствовала изменениям в динамике ближнего порядка (динамике полярных нанодоменов). По-видимому, наблюдаемые аномалии в

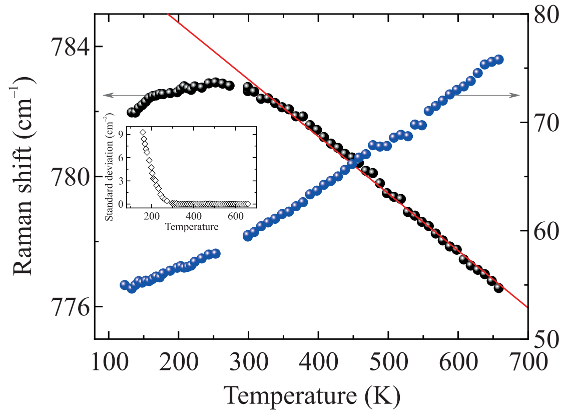


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость частоты и ширины на полувысоте (FWHM) моды $D$ ($v_2 = 781\,\text{см}^{-1}$) в рамановских спектрах PNN с VV поляризацией. Сплошная линия – результат аппроксимации экспериментальных данных выражением (3) (см. текст). На вставке показана температурная зависимость отклонения экспериментальных данных от расчетной зависимости частоты согласно выражению (3)

области $T_1$ в PNN также связаны с изменениями в динамике полярных нанообластей, возникающих в окрестности температуры Бернса ($T_d$).

Частота высокочастотной $D$ моды ($v_2$) в PNN (рис. 3) линейно растет с понижением температуры от $\sim 777\,\text{см}^{-1}$ при 650 K до $\sim 782\,\text{см}^{-1}$ в окрестности 300 K. Ниже 300 K частота слабо меняется с температурой, демонстрируя широкий максимум в зависимости $v_2(T)$ в области $T_1$. Ширина $D$ моды нелинейно уменьшается с понижением температуры (рис. 3). Такое поведение высокочастотной $D$ моды от температуры в рамановских спектрах PNN хорошо коррелирует с температурным поведением соответствующей моды в рамановских спектрах PMN [25].

Практически линейное уменьшение частоты с увеличением температуры, как правило, связано с ангармонизмом кристаллической решетки [26] и описывается в первом приближении выражением (3):

$$v = v_0 + b\left(1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar v_0}{2kT}\right) - 1}\right), \tag{3}$$

в котором 2 член определяются 3-х фононным процессом. При этом $v_0$ и $b$ – это константы модели, $h$ – 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 $v_2$ с помощью выражения (3) показала, что температурная зависимость $v_2(T)$

хорошо описывается 3-х фононным процессом при $T > 300$ К. Это хорошо видно на рис. 3, где сплошной линией мы представили результаты аппроксимации выражением (3), в котором ($v_0 = 788\,\text{см}^{-1}$, $b = -0.8\,\text{см}^{-1}$). Учет четырех-фононного процесса так же, как и возможный вариант ангармонического распада фонона на фононы различных энергий при аппроксимации зависимости $v_2(T)$ не улучшил результатов. Очень интересно, что при $T < 300$ К начинается отклонение наблюдаемой экспериментальной зависимости $v_2(T)$ от рассчитанного согласно (3) поведения моды (вставка на рис. 3). Это отклонение нелинейно растет при понижении температуры. Такое аномальное поведение частот жестких оптических мод (отклонение от рассчитанных в рамках ангармонизма) при изменении температуры обычно связывается со структурными фазовыми переходами в кристаллах [27, 28]. При этом температурная зависимость отклонения, выделенная описываемым выше образом, ведет себя подобно параметру порядка, как, например, это наблюдалось в кристаллах $BiMn_3Cr_4O_{12}$ [29]. В нашем случае для кристаллов PNN температурная зависимость отклонения не может быть связана со структурным фазовым переходом. По-видимому, наблюдаемая на вставке к рис. 3 температурная зависимость отклонения определяется изменениями в динамике полярных нанообластей, связанных с фононной подсистемой.

В рамановском спектре PNN с VH-поляризацией хорошо видна низкочастотная широкая линия, состоящая из двух мод, которые легко разделяются при обработке спектров на две моды $B$ ($v_3 = 37\,\text{см}^{-1}$) и $A$ ($v_4 = 55\,\text{см}^{-1}$) (см. вставку на рис. 1b). Частота $B$ моды линейно уменьшается от значений $40.5\,\text{см}^{-1}$ при 650 К до $35.5\,\text{см}^{-1}$ в окрестности 100 К, т.е. на 13 % (рис. 4). Такое же поведение частоты наблюдается и

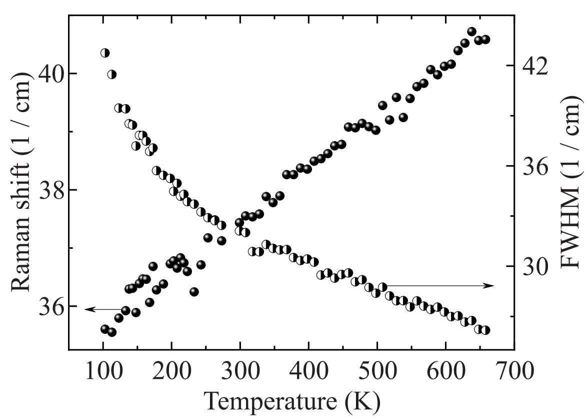


Рис. 4. Температурные зависимости частоты и ширины на полувысоте (FWHM) моды $B$ ($v_3 = 37\,\text{см}^{-1}$) в рамановских спектрах PNN с VH поляризацией

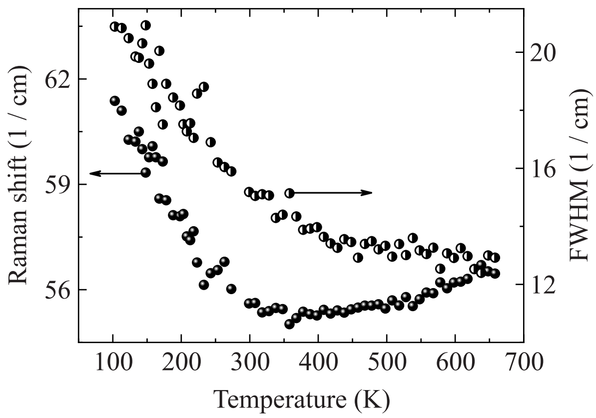


Рис. 5. Температурные зависимости частоты (a) и ширины на полувысоте (FWHM) (b) моды $A$ ($v_4 = 55\,\text{см}^{-1}$) в рамановских спектрах PNN с VH поляризацией

для аналогичной моды (с частотой $\sim 40\,\text{см}^{-1}$) в PMN [25], хотя ее изменения существенно меньше. Ширина этой моды нелинейно растет с уменьшением температуры. Таким образом, в температурной зависимости $B$ моды не наблюдается никаких аномалий ни в одной из особых точек в динамике фазовых превращений PNN ($T_d, T_1, T_m$). Мода $A$ с частотой $v_4$ (рис. 5a) имеет более сложную температурную зависимость. В интервале температур $300\,\text{К} < T < 650\,\text{К}$ ее частота медленно уменьшается при понижении температуры, меняясь с 56.5 до $55\,\text{см}^{-1}$, образуя широкий минимум в окрестности $\sim 300$ К. При дальнейшем снижении температуры зависимость $v_4(T)$ начинает нелинейно расти, увеличивается до $\sim 61.5\,\text{см}^{-1}$ при 100 К (рост частоты примерно на 10 %). Подобный характер изменений частоты соответствующей моды ($\sim 50\,\text{см}^{-1}$) при VH-поляризации наблюдается и в PMN, где в ее температурной зависимости наблюдается минимум в окрестности температуры $T^*$ [25]. Хотя диапазон этих изменений в PMN существенно меньше, чем в PNN.

Ширина моды $A$ нелинейно увеличивается при понижении температуры, не демонстрируя никаких аномалий в окрестности температуры Бернса или других особых точках "фазовой диаграммы" кристалла PNN, подобно соответствующей моде в кристалле PMN [25]. Анализируя полученные в настоящих экспериментах результаты, можно отметить, что мы не можем на основе настоящих данных связать возможное возникновение фазового расслоения в кристалле PNN с поведением длинноволновых оптических фононов. Скорее, наблюдаемая картина аномалий частоты и ширины основных фононных мод в кристалле PNN подобна той, что наблюдается в релаксорном сегнетоэлектрике PMN. Мы наблюдаем "смягчение" частот всех основных низкочастотных мод, сопровождающиеся ростом их ширины на полувысоте. Минимум частоты в окрестности 280 K в температурных зависимостях сменяется ростом при понижении температуры. Высокочастотная мода демонстрирует нормальное поведение "жесткой моды", с аномальным вкладом динамики ближнего порядка при температурах ниже 300 K. Формирование полярных нанообластей в окрестности температуры Бернса, проявляющееся в аномальном поведении акустических фононов в релаксорных сегнетоэлектриках [30, 31] и аномалиях в поведении низкочастотных оптических фононов в рамановском рассеянии в PMN [2, 25] в настоящих исследованиях не обнаружено.

Суммируя результаты настоящих исследований поведения длинноволновых оптических фононов в кристалле PNN, можно отметить следующее:

1. В температурных зависимостях частоты как низкочастотных, так и высокочастотной мод $A$, $C$ и $D$ в PNN мы наблюдаем аномалии в окрестности $T_1 = 280\,\mathrm{K}$, подобные тем, что наблюдаются в температурном поведении соответствующих мод в рамановском рассеянии в кристалле PMN. В окрестности этой же температуры мы видим аномалию в поведении ширины низкочастотной $C$ моды. Можно предположить, что в окрестности $T_1$ происходит образование статических полярных нанообластей, аналогично тому процессу, который наблюдается в окрестности температуры $T^* = 400\,\mathrm{K}$ в кристалле PMN.

2. Анализ температурного поведения рамановских спектров позволил предложить следующую последовательность фазовых превращений в кристалле PNN (отсутствующую в литературе): в окрестности $T_d = 400\,\mathrm{K}$ возникают динамические полярные нанообласти, при понижении температуры существует выделенная температура $T_1 = 280\,\mathrm{K}$ (подобная $T^*$ в PMN [25]), в окрестности которой образуются статические нанообласти. Дальнейшее понижение температуры (при $T < T_m$) приводит к возникновению релаксорного сегнетоэлектрического состояния. Предложенная последовательность фазовых превращений в кристаллах PNN требует дальнейших исследований и уточнений.

**Финансирование работы.** Данная работа финансировалась за счет средств госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FFUG-2024-0042).

**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, and A. I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach, N.Y. (1984), p. 350.
2. R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, Adv. Phys. **60**(2), 229 (2011).
3. A. A. Bokov and Z.-G.Ye, Journal of Advanced Dielectrics **2**, 1241010 (2012).
4. S. Kamba, APL Mater. **9**, 020704 (2021).
5. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, R. S. Katiyar, and V. H. Schmidt, Ferroelectrics **226**, 191 (1999).
6. I. G. Siny, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, Ferroelectrics Review **2**, 51 (2000).
7. G. Burns and B. A. Scott, Solid State Commun. **13**, 423 (1973).
8. I. G. Siny, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, J. Raman Spectrosc. **29**, 385 (1998).
9. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, R. S. Katiyar, and E. A. Rogacheva, Phys. Rev. B **56**, 7962 (1997).
10. V. Bovtun, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, P. Samoukhina, J. Petzelt, I. P. Bykov, and M. D. Glinchuk, Ferroelectrics **298**, 23 (2004).
11. N. K. Derets, A. I. Fedoseev, J.-H. Ko, S. Kojima, and S. G. Lushnikov, Materials **16**, 346 (2023).
12. S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst, S. N. Gvasaliya, T. A. Shaplygina, S. G. Lushnikov, and A. Zheludev, Phys. Rev. B **87**, 220403(R) (2013).
13. 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).
14. А. Д. Полушина, Е. Д. Обозова, В. Г. Залесский, Т. А. Смирнова, С. Г. Лушников, ФТТ **63**, 1382 (2021).
15. J. W. Lee, J.-H. Ko, A. I. Fedoseev, T. A. Smirnova, and S. G. Lushnikov, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 025402 (2021).
16. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, Письма в ЖТФ **3**, 1380 (1958).
17. K. Kusumoto and T. Sekiya, Ferroelectrics **240**, 327 (2000).
18. Н. К. Дерец, Н. Ю. Михайлин, Т. А. Смирнова, А. И. Федосеев, С. Г. Лушников, ФТТ **66**(10), 1725 (2024).
19. В. А. Боков, И. Е. Мыльникова, ФТТ **3**, 841 (1961).
20. K. Bormanis, M. G. Gorev, I. N. Flerov, A. Sternberg, L. Lace, R. Ignatans, A. Kalvane, and M. Antonova, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences **66**, 363 (2017).
21. T. Shirakami, M. Mitsukawa, T. Imai, and K. Urabe, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, Part 2, 7A, L678 (2000).
22. J. Kano, H. Taniguchi, D. Fu, M. Itoh, and S. Kojima, Ferroelectrics **367**, 67 (2008).
23. T. A. Smirnova, A. I. Fedoseev, S. G. Lushnikov, and R. S. Katiyar, Ferroelectrics **532**, 50 (2018).

24. P. A. Fleury and K. B. Lyons, *Central peaks near structural phase transitions. In Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, ed. by H. Z. Cummins and A. P. Levanyuk, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1983), v. 5, p. 449.
25. O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, and Z.-G. Ye, Phys. Rev. B **68**, 104107 (2003).
26. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
27. E. K. H. Salje and U. Bismayer, Phase Transitions **63**, 1 (1997).
28. A. S. Krylov, A. N. Vtyurin, A. S. Oreshonkov, V. N. Voronov, and S. N. Krylova, J. Raman Spectroscopy **44**, 763 (2013).
29. A. Maia, C. Kadlec, M. Savinov, R. Vilarinho, J. A. Moreira, V. Bovtun, M. Kempa, M. Míšek, J. Kaštil, A. Prokhorov, J. Maňák, A. A. Belik, and S. Kamba, J. Eur. Ceram. Soc. **43**, 2479 (2023).
30. S. Lushnikov, J.-H. Ko, and S. Kojima, Appl. Phys. Lett. **84**, 4798 (2004).
31. S. Kojima and J.-H. Ko, Current Applied Physics **11**, S22 (2011).