

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-РЕЛАКСОР $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

© 2023 г. А. А. Левин¹, Т. А. Смирнова¹, Е. Д. Обозова¹, В. Г. Залесский¹,
А. И. Федосеев¹, С. Г. Лушников^{1,*}

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

*E-mail: Sergey.Lushnikov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 31.12.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2023 г.

Представлены результаты исследований структуры сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PNT) с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Измерения проводились при температуре 313.5 ± 1 К на порошке, приготовленном перетиранием из выращенных методом спонтанной кристаллизации монокристаллов PNT. Уточнение структуры и подгонка теоретически рассчитанной дифрактограммы к экспериментальной проводились методом Ритвельда. Показано, что выращенные кристаллы PNT имеют структуру перовскита (пр. гр. $R\bar{3}m$ (221), $a = 4.02679(2)$ Å). Поляризованные спектры комбинационного рассеяния PNT получены при комнатной температуре. Предложено соотнесение основных мод спектров рассеяния света с E_1 - и A_1 -компонентами поперечного оптического фонона (TO1) и A_1 -компонентой продольного оптического фонона (LO3). На температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается широкая частотно-зависимая аномалия с максимумом в районе 89 К на частоте 1 кГц.

DOI: 10.31857/S0023476123600532, EDN: DLIWSO

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PNT) относится к большому семейству сегнетоэлектриков-релаксоров с общей формулой $AB'B''\text{O}_3$, обладающих кубической структурой. Первыми представителями этого семейства были кристаллы $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN), выращенные в 1958 г. в лаборатории Г.А. Смоленского [1]. Спустя год были опубликованы результаты диэлектрических и оптических исследований других представителей этого семейства $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PMT), $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN), $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PCT) и PNT [2]. Все они обладали широкой, растянутой на сотни градусов аномалией диэлектрического отклика, не связанной со структурными фазовыми переходами. Эти соединения получили названия сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, а позже в мировой литературе для представителей этого семейства было принято наименование сегнетоэлектриков-релаксоров [3]. Исследования кристаллов этого семейства сложных перовскитов показали наличие у них уникальных физических свойств (большие величины

диэлектрической проницаемости, пьезомодулей и др.), которые сейчас широко используются в промышленности [4]. Соединения PMN и PMT являются модельными при исследовании механизмов возникновения релаксорного состояния в кристалле и наиболее изученными кристаллами из семейства сегнетоэлектриков-релаксоров [5]. Соединения с магнитными ионами в B -подрешетке перовскита из этого семейства, такие как PCN, PNN, PNT, изучены существенно хуже. Интерес к ним проявился в начале 2000-х гг. после открытия мультиферроиков [6] и мультиферроиков-релаксоров, представителем которых является соединение $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [7]. Предполагалось, что в кристаллах PCN, PNN и ряде других из этого семейства сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение. Исследование магнитных свойств PCN и PNN показало отсутствие у них магнитного упорядочения [8, 9]. Детальное изучение диэлектрического отклика, проводимости и других физических свойств кристаллов PCN позволило установить существование зарядового разделения фаз в низкотемпературной области [10]. Результаты наших первых диэлектри-

ческих измерений PNT дают основание предполагать возможность возникновения аналогичного фазового состояния и в этом соединении [11].

Анализ литературных источников показал, что с 1960 г. исследования PNT практически не проводились, а опубликованные работы весьма противоречивы [2, 12, 13]. Найденные данные по структуре кристаллов PNT, относящиеся к 1960-м гг., указывают на кристаллическую структуру типа перовскита с кубической элементарной ячейкой с параметром $a = 4.01 \text{ \AA}$ [2]. В то же время исследование структуры и диэлектрических свойств керамики PNT– PbTiO_3 (PNT–PT) дали основание подтвердить отсутствие перовскитовой фазы в чистом PNT [12]. В [13] после рентгенодифракционных (РД) измерений керамики PNT с помощью метода Ритвельда было показано, что образцы обладают структурой пироклора с кубической пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227) и параметром элементарной ячейки $a = 10.5867(4) \text{ \AA}$. Проведение дальнейших исследований динамики решетки и фазовых превращений в PNT требует детальной информации о структуре синтезированного соединения PNT, решения накопившихся в литературе противоречий и пополнения данных о возможных модификациях PNT. В связи с этим цель настоящей работы – подробные исследования структуры, спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и диэлектрических свойств выращенных нами кристаллов PNT. Поскольку порошковая РД позволяет наиболее просто и наглядно определить тип и симметрию решетки, а также дает более прецизионное значение параметров элементарной ячейки, усредненное по большому количеству кристаллических частиц порошка, на первом этапе для исследования структуры был выбран метод Ритвельда порошковой РД.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Впервые монокристаллы PNT были выращены по керамической технологии методом спонтанной кристаллизации [2]. В настоящей работе для роста этого соединения использовался тот же метод, но исключалась стадия синтеза керамики. Это позволило сделать процесс роста монокристаллов PNT более технологичным. Для приготовления шихты использовали соединения Ni_2O_3 , Ta_2O_5 , PbO в необходимых пропорциях. В качестве растворителя был взят PbO (80%). Растертые с добавлением этилового спирта вещества помещали в платиновый тигель. Для того чтобы предотвратить потери свинца, тигель закрывали специально подогнанной платиновой крышкой и замазывали смесью порошка Al_2O_3 с глиноземом, разведенной водой. После этого тигель с крышкой помещали в алундовый тигель, полностью засыпали Al_2O_3 и сверху закрывали еще одним

алундовым тиглем меньшего размера как крышкой. Место контакта алундовых тиглей также засыпали Al_2O_3 . Кристаллы PNT фазы перовскита синтезировали при температуре 1543 К с выдержкой 5–6 ч. Скорость охлаждения до 1073 К составляла 1 К/ч. Отмывали полученные кристаллы в кипящей разбавленной уксусной кислоте. Кристаллы PNT были зеленого цвета и имели (в основном) форму куба с максимальным размером ребра 2–2.5 мм. По габитусу, размеру и цвету синтезированные кристаллы совпадали с монокристаллами, выращенными по керамической технологии [2].

Образец в виде порошка получен перетиранием выращенных кристаллов PNT в корундовом тигле. Для РД-измерений порошковый образец приготавливали на бесфоновом монокристаллическом $\text{Si}(111)$ -держателе. Измерения проводили на порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Germany) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения рентгеновской трубки с медным анодом, отфильтрованного CuK_{β} -фильтром в виде Ni-фольги. Для детектирования дифрактограмм применяли полупроводниковый линейный детектор рентгеновского излучения LYNXEYE (Bruker AXS). Температура в камере образца во время измерений была $313.5 \pm 1 \text{ К}$. Для корректировки измеренной порошковой дифрактограммы PNT на ноль счетчика ($\Delta 2\theta_{\text{zero}}$) и ввода поправки на смещение углов Брэгга рефлексов из-за непопадания поверхности образца в фокальную плоскость дифрактометра ($\Delta 2\theta_{\text{displ}}$) проводили дополнительные измерения порошкового образца PNT, смешанного с порошковым рентгеновским стандартом Si640f (NIST, USA).

Параметры наблюдаемых рефлексов (угол Брэгга $2\theta_{\text{obs}}$, полная ширина на половине максимума $FWHM$ (full width at half maximum (FWHM)), максимальная (I_{max}) и интегральная (I_{int}) интенсивности) после коррекции на вклад фона и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -излучения определяли с помощью программы EVA [14]. Рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием порошковой РД-базы данных Powder Diffraction File-2 (PDF-2) [15] проводили также с помощью программы EVA.

Для расчета параметров элементарной ячейки PNT по углам Брэгга $2\theta_{\text{B}}$ наблюдаемых рефлексов (полученных после внесения угловых поправок $\Delta 2\theta_{\text{zero}}$ и $\Delta 2\theta_{\text{displ}}$ в наблюдаемую величину $2\theta_{\text{obs}}$, $2\theta_{\text{B}} = 2\theta_{\text{obs}} + \Delta 2\theta_{\text{zero}} + \Delta 2\theta_{\text{displ}} \cdot \cos(\theta_{\text{obs}})$) с индексами Миллера hkl использовали программу Celsiz [16], проводящую уточнение параметров методом наименьших квадратов. Образцы проверяли на наличие микродеформаций ϵ_s по РД-данным программой SizeCr [17]. Графические методы анализа профиля РД-линии (line profile analysis (LPA)), а именно график Уильямсона–Холла (Williamson–

Hall Plot (WHP)) [18] и график метода Размер кристаллита—Микродоформация (Size-Strain Plot (SSP)) [19], включенные в SizeCr, были применены в соответствии с процедурами, разработанными для отражений типа псевдо-Войта (pV), наблюдаемых на рентгеновских дифрактограммах.

Уточнение структуры PNT и подгонку теоретически рассчитанной дифрактограммы к экспериментальной проводили методом Ритвельда [20]. Подгонку наблюдающихся очень слабых рефлексов примесных фаз проводили методом Ле Бойла (Le Bail (LB)) [21]. Оба метода, Ритвельда и Ле Бойла, применяли с использованием программы TOPAS [22].

Обычно оценочные стандартные отклонения (estimated standard deviations, e.s.d.s), полученные при подгонке по Ритвельду (или LB), занижены из-за серийных корреляций между соседними точками рентгенограммы [23]. Проверку серийных корреляций и вычисление коэффициента — множителя $m_{e.s.d.}$ для коррекции e.s.d.s, полученных при уточнении по Ритвельду/LB, выполняли с использованием программы RietESD [24] по методике [23, 25].

Спектры КРС кристаллов PNT получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba Jobin Yvon SAS, Франция) с тройным монохроматором, работающим в режиме вычитания дисперсии. Спектральное разрешение для записанных спектров стоксовых компоненты спектра КРС составило 2.2 см^{-1} . В качестве источника возбуждающего света использовали твердотельный одномодовый лазер Spectra-Physics Excelsior (Spectra-Physics, MKS Instruments Inc., США) с длиной волны 532 нм. В оптическую схему был интегрирован поляризационный микроскоп Olympus BX41 (Olympus Corp., Япония). Ориентация падающего света была вдоль направления [100] кристалла.

Для диэлектрических и КРС-измерений были отобраны кристаллы PNT хорошего оптического качества, из которых были вырезаны пластины толщиной 0.47 мм и площадью наибольшей грани 1 мм^2 в плоскости (001). На отполированные до оптического качества поверхности наносили серебряные электроды для диэлектрических измерений. Измерения диэлектрической проницаемости проводили импедансометром Good Will LCR-819 (Good Will Instrument Co. Ltd., Тайвань) в поле с амплитудой 1 В и частотой от 10 Гц до 100 кГц в диапазоне температур 77–400 К. Скорость нагрева и охлаждения составляла 1–3 К/мин. Проводимость на постоянном токе (direct current, dc) измеряли тераомметром E6-13A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционное исследование PNT

На дифрактограмме, приведенной на рис. 1, наблюдаются все рефлексы, как сильные, так и слабые, которые могут быть отнесены к кубической фазе PNT со структурой перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221), например, структурная модель в [26]). Рефлексы показывают двойную структуру с хорошим разрешением, отвечающие $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -дублету. Профили рефлексов, отвечающих структуре перовскита, — симметричные, без раздвигания или уширений из-за возможного нарушения кубической симметрии структуры. Рефлексов, отвечающих кратному увеличению параметров ячейки, не выявлено. Обнаружено лишь небольшое количество рефлексов очень слабой интенсивности, которые согласно РФА отнесены к загрязняющим фазам PNT со структурой пироклора и оксидов Pb, Ni и Ta (табл. 1), сформировавшимся, по-видимому, из шихты, из которой выращивались кристаллы.

Расчет программой Celsiz по углам Брэгга 21 наблюдаемого рефлекса PNT дал достаточно прецизионное значение параметра a кубической ячейки исследуемого PNT (табл. 2).

Анализ профилей показал (рис. 2), что все наблюдаемые рефлексы PNT относятся к pV-типу ($0.636 < \text{FWHM}/B_{\text{int}} < 0.939$ [32], где $B_{\text{int}} = I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$ — наблюдаемая интегральная ширина рефлекса). На рис. 2 представлены WHP- и SSP-графики, построенные для PNT (при построении использовали коэффициенты $K_{\text{strain}} = 4$ и $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$ в уравнении Стокса—Вильсона [33] и Шеррера [34], θ — половина угла Брэгга рефлекса с индексами Миллера hkl , d_{hkl} — межплоскостное расстояние, отвечающее рефлексу hkl , $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ — FWHM-рефлекса hkl (при 2θ в радианах), исправленная на инструментальное уширение согласно pV-типу профиля [19], $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ — длина волны после коррекции вклада $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -излучения; все обозначения такие же, как в [18, 19], кроме микродоформаций, которые в [18, 19] обозначены символом s , а на рис. 2 и в тексте статьи — символом ϵ_s). Как видно из рис. 2, WHP-график имеет отрицательный наклон, что означает [18, 32] отсутствие микродоформаций ($\epsilon_s = 0$). WHP — это широко известный и наглядный метод. Однако из-за большой разницы в амплитудах величин, отложенных по осям X и Y , графики WHP часто характеризуются большим разбросом экспериментальных точек вокруг аппроксимирующей прямой $Y = A + BX$, что отражается в уменьшенных значениях регрессионного коэффициента детерминации (regression coefficient of determination) R_{cod} (определение в [17] и дополнительных материалах к [19]), который заметно меньше 100%. Как правило, это приводит к довольно большим оценочным стандартным отклонениям

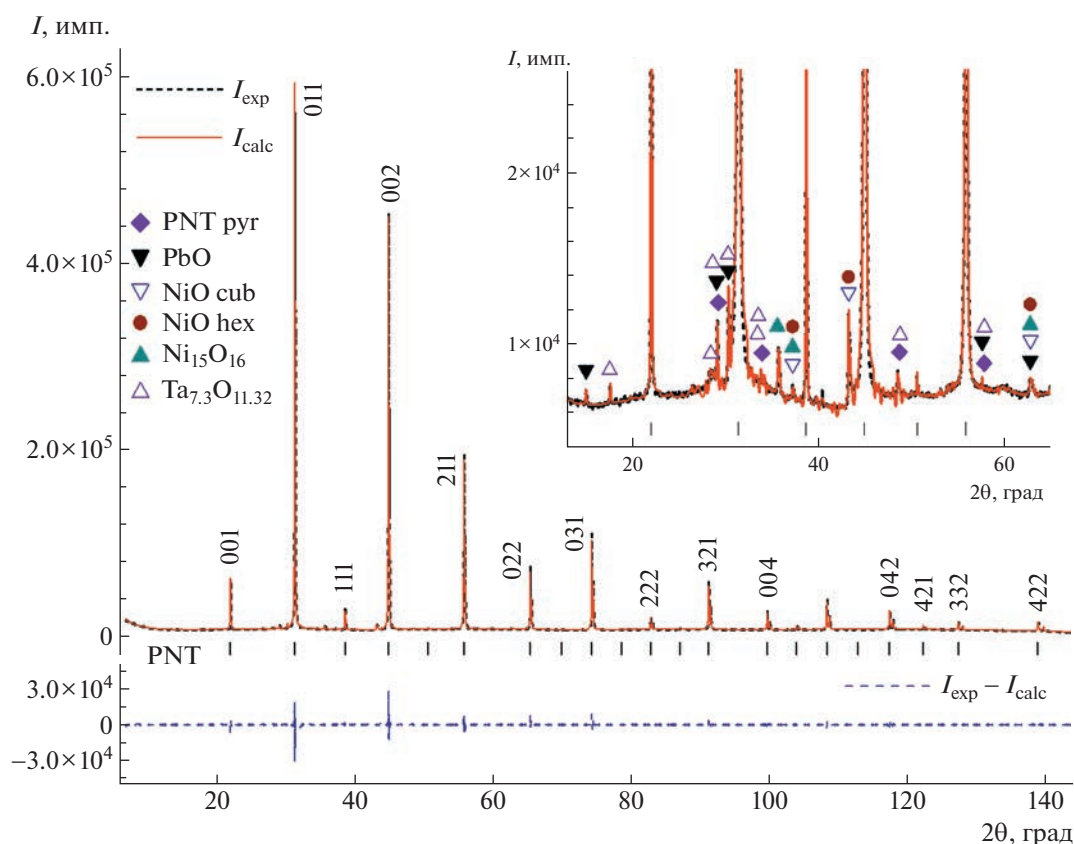


Рис. 1. Финальные графические результаты подгонки методом Ритвельда смоделированной порошковой дифрактограммы к экспериментальной для PNT со структурой перовскита и LV для примесных фаз. $I_{\text{diff}} = I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$ – разностная кривая дифрактограммы. Вертикальными черточками показаны угловые брегговские позиции рефлексов PNT со структурой перовскита, полученные подгонкой по методу Ритвельда. Указаны также индексы Миллера наиболее сильных по интенсивности рефлексов PNT. На вставке (дифрактограмма в увеличенном масштабе при углах $2\theta < 65^\circ$) разными символами показаны табличные угловые позиции (согласно соответствующим карточкам PDF-2, табл. 1) рефлексов, относимых к примесным фазам PNT со структурой пироклора (“PNT pyr” на рисунке) и оксидов Pb, Ni и Ta.

определяемых параметров, а именно, размера D кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) и микродеформаций ϵ_s в них. Из-за этих недостатков метод WHP может оказаться нечувствительным к наличию микродеформаций [19]. Поэтому чтобы убедиться в отсутствии микродеформаций, был применен графический метод SSP, лишенный указанных недостатков. Действительно, построенный SSP-график характеризуется значительно более высоким значением $R_{\text{cod}} = 99.21\%$ в сравнении с $R_{\text{cod}} = 66.19\%$ для WHP (рис. 2), отражая меньший разброс экспериментальных точек. Тем не менее построенный SSP-график имеет отрицательное значение при пересечении с осью Y (рис. 2), что означает [19] отсутствие микродеформаций ($\epsilon_s = 0$). Таким образом, оба метода, WHP и SSP, показали отсутствие микродеформаций в кристаллитах PNT. В этом случае размеры кристаллитов вычисляли программой SizeCr для каждого рефлекса из уравнения Шеррера и усред-

няли методом наименьших квадратов. В кристаллитах примесных фаз построенные графики WHP и SSP также показали отсутствие микродеформаций. Полученные методами анализа профилей РД-рефлексов результаты суммированы в табл. 2.

Для подтверждения полученных результатов и уточнения структуры PNT провели подгонку смоделированной дифрактограммы к экспериментальной методом Ритвельда с помощью программы TOPAS. В качестве исходной модели для уточнения методом Ритвельда брали координаты атомов изоструктурного перовскита PCN [26] и параметр элементарной ячейки, определенный программой Celsiz (табл. 2). $\text{Cu}K_{\alpha 1,2}$ -дублет описан спектром из пяти линий [35], как рекомендуется [22] в случае фильтрации излучения рентгеновской трубки с медным анодом Ni-фильтром. Уточнены параметры фона, описываемые полиномом Чебышева [22] 8-го порядка, и параметр гиперболической функции, который дает дополнительный вклад в основном для диапазона $2\theta < 12^\circ$. Кроме того, из параметров, не связанных со

Таблица 1. Углы Брэгга $2\theta_B$ (после внесения угловых поправок) слабых рефлексов, неиндексированных в пределах кубической структуры перовскита PNT

$2\theta_B$, град	PNT (структура пироклора), 00-052-1789 $Fd\bar{3}m$ (225)		PbO, 01-077-1971, $Pbcm$ (57)		NiO, 01-071-1179, $Fm\bar{3}m$ (225)		Ni ₁₅ O ₁₆ , 01-074-6700 $I4_1/amd$ (141)		Ta _{7.3} O _{11.32} , 01-071-1077, $Pmmm$ (47)	
	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl
15.026			15.021	100						
17.644									17.566	102
28.295									28.450	120
28.534									28.659	116
29.160	29.271	222	29.081	111						
30.331			30.308	200					30.282	123
33.806	33.930	004							33.537	027
35.718							35.590	103	35.562	204
37.237					37.245	111 ^a	37.228	202		
40.451									40.667	216
43.285					43.275	002 ^a				
48.567	48.741	044							48.809	0014
57.660	57.874	226	57.656	320					57.888	308
62.881			62.839	231	62.861	022 ^a	62.830	224		

Примечание. Индексы Миллера hkl и углы Брэгга $2\theta_B$ отражений возможных примесных кристаллических фаз приведены по базе данных порошков PDF-2 (указаны состав фазы, код карты PDF-2 и пр. гр. фазы с номером пр. гр. в круглых скобках).

^a Наблюдаемые рефлексы ($hkl = 111, 200$ и 220), приписываемые кубической модификации NiO, могут также быть отнесены к рефлексам тригональной модификации NiO (карта PDF-2 01-078-4359, пр. гр. $R\bar{3}m$ (166)) с индексами Миллера в гексагональной установке $hkil = 0003, 01-12$ и $10-14$ соответственно.

структурой и микроструктурой, уточнены фактор масштабирования дифрактограммы к абсолютной шкале (scale factor) и параметры угловых поправок (сдвига нуля детектора $\Delta 2\theta_{zero}$ и смещения $Displ$ (displacement) поверхности образца из фокальной плоскости дифрактометра). Учитывая небольшое содержание загрязняющих фаз и малую интенсивность приписываемых к ним рефлексов, их наличие на первом этапе подгонки не принимали во внимание.

Чтобы уточнить параметры микроструктуры из РД-данных, профили рефлексов задавались FP (first principles, fundamental parameters) типа [22, 36]. В этом случае программа TOPAS рассчитывает инструментальное уширение рефлексов, исходя из геометрии дифрактометра и размеров используемых щелей. Согласно результатам LPA, показавшим отсутствие уширения РД-рефлексов, связанного с микродеформациями в кристаллитах, в уточнение было включено только уширение рефлексов, вызываемое размерами кристаллитов. В целях сравнения с результатами LPA (табл. 2) в качестве размеров кристаллитов D рассматривали величину L_{vol} -FWHM, выдаваемую программой TOPAS после уточнения и вы-

числяемую методом приближения двойного Войта [37] из FWHM-рефлексов с применением того же коэффициента $K_{Scherrer} = 0.94$ в уравнении Шеррера, что и в WHP- и SSP-методиках LPA.

Наблюдавшийся эффект преимущественной ориентации вдоль кристаллографического направления [001] (завышенные наблюдаемые значения экспериментальных интенсивностей рефлексов с индексами Миллера типа 00 l) корректировали в рамках модели Марч–Долласа (MD) [38], что привело к улучшению весового профильного фактора согласия R_{wp} на 11.5%. Полученный в результате уточнения параметр преимущественной ориентации $r_{MD}^{[001]} = 0.540(1)$ меньше единицы, что отвечает частицам порошка в виде пластинок [39].

После уточнения неструктурных параметров и параметра кубической элементарной ячейки на следующем этапе уточняли изотропные температурные факторы атомов и коэффициенты заполнения позиций атомами. Атомы в кубической ячейке PNT находятся в специальных позициях, поэтому их координаты фиксированы и не уточнялись. При уточнении предполагалось, что атомы Ni и Ta занимают позицию Ta полностью, без

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и средний размер кристаллитов D по результатам анализа порошковых дифрактограмм методами LPA (программы Celsiz, SizeCr) и Ритвельда для перовскита PNT и LB для остальных фаз (программа TOPAS)

	LPA	Ритвельд ^а	Литературные данные		
				PDF-2 карта	Литература
PNT (перовскит), $Pm\bar{3}m$ (221), $Wt = 96.43(9)$ мас. %					
$a, \text{\AA}$	4.02670(2)	4.02679(2)	4.01		[2]
$D, \text{нм}$	314(91)	259(2)			
PNT (пирохлор), $Fd\bar{3}m$ (227), $Wt = 0.28(2)$ мас. %					
$a, \text{\AA}$	10.5966(8)	10.6000(16)	10.5867(4)	00-052-1789	[13]
$D, \text{нм}$	152(36)	102(10)	10.5599(1)		
PbO, $Pbcm$ (57), $Wt = 1.49(5)$ мас. %					
$a, \text{\AA}$	5.8921(5)	5.8884(8)	5.8931(1)	01-077-1971	[27]
$b, \text{\AA}$	5.4911(5)	5.4966(9)	5.4904(14)		
$c, \text{\AA}$	4.7229(11)	4.7223(11)	4.7528(1)		
$D, \text{нм}$	102(51)	105(7)			
NiO, $Fm\bar{3}m$ (225) or $R\bar{3}m$ (166), $Wt = 1.03(4)$ мас. %					
NiO, $Fm\bar{3}m$ (225)					
$a, \text{\AA}$	4.1773(5)	4.1777(5)	4.178(1)	01-071-1179	[28]
$D, \text{нм}$	130(18)	111(15)			
NiO, $R\bar{3}m$ (166)					
$a, \text{\AA}$	2.9528(12)	— ^b	2.9556	01-078-4359	[29]
$c, \text{\AA}$	7.2368(18)	— ^b	7.2412		
$D, \text{нм}$	130(18)	— ^b			
Ni ₁₅ O _{k16} , $I4_1/amd$ (141), $Wt = 0.67(3)$ мас. %					
$a, \text{\AA}$	5.927(7)	5.9303(16)	5.911(5)	01-074-6700	[30]
$c, \text{\AA}$	8.322(9)	8.3147(16)	8.360(3)		
$D, \text{нм}$	57(13)	43(4)			
Ta _{7,3} O _{11,32} , $Pmmm$ (47), $Wt = 0.10(2)$ мас. %					
$a, \text{\AA}$	5.476(14)	5.4918(6)	5.47	01-071-1077	[31]
$b, \text{\AA}$	7.672(44)	7.6613(8)	7.65		
$c, \text{\AA}$	26.238(74)	26.2272(31)	26.1		
$D, \text{нм}$	97(43)	46(3)			

Примечание. Указаны пространственные группы кристаллической фазы и оценен ее массового процентного содержания Wt в исследуемом образце. ^а В круглых скобках стандартные отклонения, поправленные на влияние серий корреляций путем умножения стандартных отклонений, полученных во время уточнения методами Ритвельда и LB, на коэффициент $m_{\text{e.s.d.}} = 2.785$, вычисленный программой RietESD. ^б Поскольку тригональная и кубическая модификации NiO характеризуются одними и теми же РД-рефлексами, в расчетах тригональная модификация не задавалась.

вакансий ($p_{\text{Ni}} + p_{\text{Ta}} = 1$, где p_{Ni} и p_{Ta} соответственно коэффициенты заполнения позиции Ta атомами Ni и Ta), и характеризуются общим изотропным температурным фактором. Чтобы найти в первом приближении коэффициенты заполнения позиции, занятой атомами Ni и Ta, сильно коррелирующие при уточнении с температурными фактора-

ми атомов и фактором масштабирования (scale factor), строили график зависимости весового профильного фактора согласия R_{wp} от величины коэффициента заполнения p_{Ta} , задаваемой вручную при уточнении всех остальных параметров дифрактограммы и структуры PNT (рис. 3). Далее величину p_{Ta} , найденную из минимума зависимо-

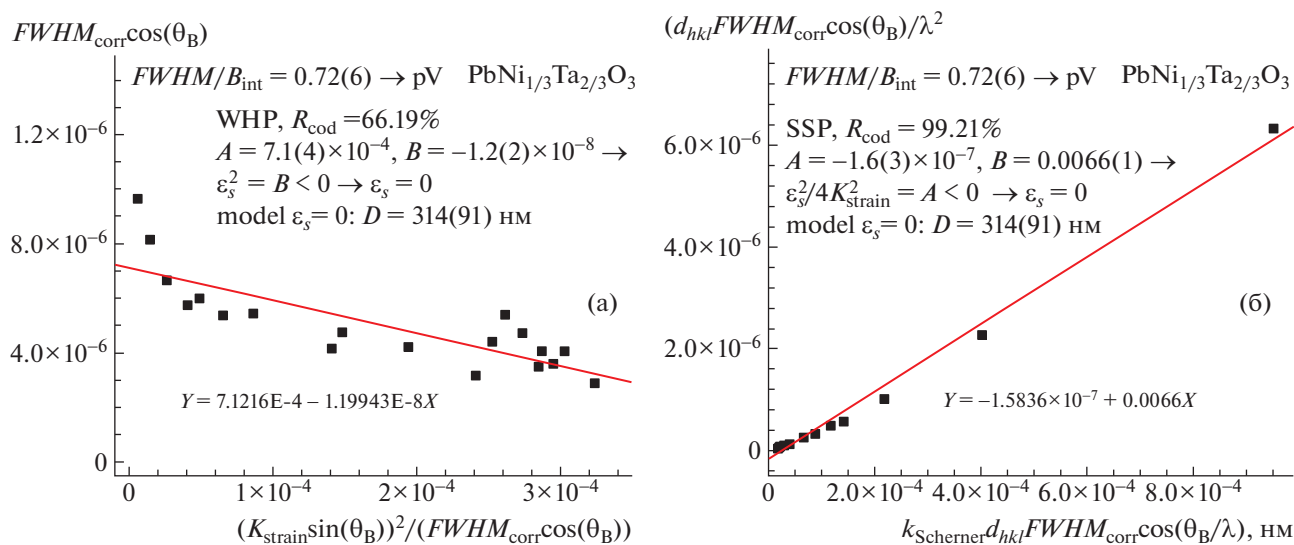


Рис. 2. Результаты графического анализа профилей рентгенодифракционных линий для PNT на наличие микродеформаций с помощью метода Вильямсона–Холла (WHP) (а) и зависимости “размер кристаллита–микродеформация (SSP)” (б). На графиках приведены результаты аппроксимаций с помощью уравнения $Y = A + B \cdot X$.

сти $R_{wp}(p_{Ta})$, задавали в качестве стартового значения для уточнения.

Чтобы снизить корреляции при уточнении параметров, параметры элементарной ячейки и угловые поправки, параметр преимущественной ориентации и температурные факторы атомов и заселенности позиций атомами, а также фактор масштабирования и коэффициенты заполнения позиций атомами уточняли в отдельных циклах. Лишь на заключительном этапе была предпринята попытка уточнить их в одном цикле. При этом уточняемые параметры практически не изменились. Достигнутые на этом этапе уточнения факторы согласия составили $R_{wp} = 6.36\%$, $R_p = 4.20\%$ и фактор Брэгга $R_B = 2.45\%$. Как отмечалось выше, R_{wp} – это весовой профильный фактор, а R_p – профильный фактор согласия. Оба они отражают качество подгонки дифрактограмм. В отличие от них R_B отражает качество уточнения структуры. Определение факторов согласия описано, например, в [40].

Чтобы повысить качество подгонки дифрактограммы, на заключительных этапах уточнения 14 слабых рефлексов загрязняющих фаз (табл. 1) были добавлены в уточнение в качестве отдельных пиков. Это дало улучшение профильных факторов согласия до $R_{wp} = 5.10\%$, $R_p = 3.51\%$. Величина фактора Брэгга, $R_B = 2.39\%$, изменилась слабо.

Полученные результаты по структуре PNT (значение параметра кубической элементарной ячейки и параметры атомов структуры) не зависят от типа профиля XRD-отражения примесных фаз при уточнении по Ритвельду. Уточненные

значения параметров структуры PNT не изменялись или изменялись только в пределах не более одной e.s.d., если задавался другой тип профилей РД-рефлексов, не FP с уточнением параметров микроструктуры, как описано выше. Качество подгонки также практически не меняется ($R_{wp} = 5.09\%$, $R_p = 3.46\%$, $R_B = 2.43\%$ или $R_{wp} = 5.12\%$,

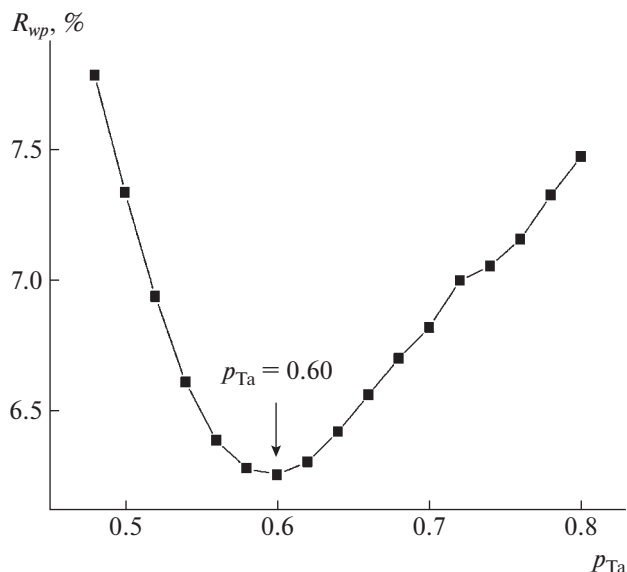


Рис. 3. Зависимость весового профильного фактора согласия R_{wp} от величины коэффициента заполнения p_{Ta} позиций Ta/Ni атомами Ta (при условии, что $p_{Ta} + p_{Ni} = 1$), задаваемой вручную при уточнении всех остальных параметров дифрактограммы и структуры PNT.

$R_p = 3.47\%$, $R_B = 2.45\%$, если принять профиль отражения примесной фазы соответственно pV -типа в модификации Томпсона–Кокса–Гастингса (pV -Thompson–Cox–Hastings (pV -TCHZ), например, [22, 41]) или типа Пирсона VII (Pearson VII (PVII)) [42].

Была предпринята попытка также путем подгонки получить параметры элементарных ячеек и размеров кристаллитов загрязняющих фаз, которые дают малое количество рефлексов слабой интенсивности. Принимая во внимание их очень малое содержание (менее 5 об. % для всех пяти фаз), подгонку осуществляли методом LB [21]. В этом методе для подгонки дифрактограммы необходимо только знание сингонии и примерных значений параметров элементарной ячейки кристаллической фазы. Для минорных примесных фаз, как и для основной перовскитовой PNT-фазы, был применен FP-тип профиля рефлексов и, принимая во внимание результаты LPA об отсутствии микродеформаций, в качестве причины уширения рефлексов рассматривали только размеры кристаллитов этих фаз. После подгонки параметров минорных загрязняющих фаз факторы согласия снизились до финальных значений $R_{wp} = 3.58\%$, $R_p = 2.30\%$ и $R_B = 0.79\%$. Вероятно, это заметное улучшение качества подгонки объясняется тем, что при уточнении LB подошлись не только профили наблюдаемых рефлексов, отвечающих этим минорным фазам, которые являются слабыми по интенсивности. За счет рефлексов минорных фаз, близких по углу Брэгга к рефлексам PNT перовскита, также лучше подошлись профили рефлексов, в которые основной вклад дает фаза PNT перовскита. При этом параметры структуры PNT перовскита изменились очень слабо, лишь в пределах одного e.s.d.

Окончательные графические результаты подгонки дифрактограммы методом Ритвельда представлены на рис. 1. На рисунке под РД-диаграммой вертикальными черточками указаны угловые позиции рефлексов PNT со структурой перовскита, рассчитанные согласно уточненному значению параметра элементарной ячейки. Для загрязняющих фаз с малым содержанием разными символами показаны лишь наблюдаемые рефлексы согласно табл. 1. Уточненные значения размеров кристаллитов и параметров элементарных ячеек кристаллических фаз даны в табл. 2. Как видно, для PNT они очень хороши, в пределах 1–2 e.s.d.s, согласуются с величинами, найденными независимо методами LPA. Для загрязняющих фаз, очевидно, из-за их малого содержания согласие не такое хорошее, но тоже удовлетворительное.

В табл. 2 приведены также оценки массового содержания основной и примесной кристаллических фаз в порошковом образце. Метод LB не позволяет получить количественные оценки мас-

сового содержания кристаллических фаз. Для их оценки объемное содержание фазы Q_{vol} сначала оценивали как $Q_{vol}(\%) = \frac{q}{\sum q}$, где доля $q = I_{int}/I_{int}^{011}$,

I_{int} — максимальная интегральная интенсивность наблюдаемого отражения фазы, а I_{int}^{011} — интегральная интенсивность отражения фазы перовскита PNT с индексами Миллера $hkl = 011$, характеризующаяся максимальной интенсивностью на рентгенограмме (рис. 1). Затем объемное содержание было преобразовано в массовое,

$$Wt(\%) = \frac{Q_{vol}\rho}{\sum Q_{vol}\rho} 100\%, \text{ где } \rho - \text{массовые плотнос-}$$

сти фаз, известные из карт PDF-2 (для PNT со структурой перовскита массовая плотность ρ была рассчитана программой TOPAS по структурным данным). Конечно, оценка весового содержания очень приблизительна. Тем не менее она показывает, что PNT со структурой перовскита занимает более 96 мас. % от содержания порошкового образца, полученного при измельчении выращенных монокристаллов. Слабые отражения примесных фаз, образовавшихся из исходной смеси, видны на рентгенограмме только из-за высокого разрешения ее измерения и низкого фона. При более высоком фоне отражения примесных фаз (по крайней мере большинства из них) были бы неразличимы из-за статистического разброса фоновых точек.

Уточненные параметры структуры перовскита PNT даны в табл. 3 вместе с достигнутыми факторами согласия, весовой фактор профиля $R_{wp} = 3.58\%$, профильный фактор $R_p = 2.30\%$, их аналоги [40] с поправкой на фоновый вклад, $cR_{wp} = 7.31\%$ и $cR_p = 6.32\%$, фактор Брэгга $R_B = 0.79\%$. Значения факторов согласия были проверены с помощью программы RietESD. Значения cR_{wp} и cR_p приведены по данным расчетов RietESD ([24] для объяснения). Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CSD 2150128. Избранные межатомные расстояния в структуре PNT показаны в табл. 4 (стандартные отклонения расстояний посчитаны с учетом стандартного отклонения параметра элементарной ячейки). Состав формульной единицы PNT по результатам уточнения — $\text{PbNi}_{0.386(6)}\text{Ta}_{0.614(6)}\text{O}_3$, что близко к номинальному составу $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. Сравнение со структурными данными для PCN [26] показывает, что изотропные температурные факторы U_{iso} атомов Pb и O примерно в 1.6 раза меньше в PNT, чем в PCN. Для атомов Ta/Ni в PNT U_{iso} примерно в 20 раз меньше, чем для Nb/Co в PCN.

Таким образом, порошковые РД-исследования подтвердили, что выращенные кристаллы PNT характеризуются структурой перовскита.

Таблица 3. Результаты уточнения структуры PNT (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221) номинального состава $PbNi_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ методом Ритвельда ($R_{wp} = 3.58\%$, $R_p = 2.30\%$, $cR_{wp} = 7.31\%$, $cR_p = 6.32\%$, $R_B = 0.79\%$)

Атом	Вайкофф-позиция	x/a	y/b	z/c	p^a	$U_{iso}^{a,b}, \text{\AA}^2$
Pb	1a	0	0	0	1.000 ^c	0.0440(3)
Ta	1b	0.5	0.5	0.5	0.614(6) ^d	0.0011(3) ^d
Ni					0.386(6) ^d	0.0011(3) ^d
O	3c	0.5	0.5	0	1.00	0.0258(25)

^a В круглых скобках приводятся e.s.d.s, исправленные на влияние серий корреляций путем умножения e.s.d.s, полученных во время уточнения методом Ритвельда, на коэффициент $m_{e.s.d.} = 2.785$, вычисленный программой RietESD. ^b Пересчитано из изотропного температурного фактора атома B_{iso} , выдаваемого в программе TOPAS, как $U_{iso} = B_{iso}/(8\pi^2)$. ^c Уточнение дает $p_{Pb} = 0.997(2)$, округлено до 1. ^d Уточнение в предположении полной заселенности позиции атомами Ta и Ni ($p_{Ni} = 1 - p_{Ta}$) и $U_{iso Ni} = U_{iso Ta}$.

Монокристалльные РД-исследования планируются с целью уточнения изотропных и анизотропных температурных факторов атомов.

*Спектры комбинационного
рассеяния кристалла PNT*

На рис. 4 показаны поляризованные спектры КРС кристалла PNT, полученные при комнатной температуре. Хорошо видно, что в спектре с вертикально-вертикальной (VV) поляризацией наблюдаются две интенсивные линии в окрестности частот $\nu_1 \approx 38$ и $\nu_2 \approx 778 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что низкочастотная линия ν_1 имеет сложную структуру — с высокочастотной стороны линии видно плечо, что свидетельствует о расщеплении этой моды и наличии второй составляющей.

В спектре с вертикально-горизонтальной (VH) поляризацией наблюдается одна расщепленная низкочастотная линия с частотами $\nu_3 \approx 37$ и $\nu_4 \approx 56 \text{ см}^{-1}$. Характерной особенностью спектров является аномальная ширина линий КРС. Она достигает 60 см^{-1} для высокочастотной моды в VV-поляризации.

Для сравнения на рис. 4 показаны спектры КРС кристалла $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (PMT) — родственного соединения из семейства сегнетоэлектриков-релаксоров. Эти спектры были получены при тех же экспериментальных условиях (геометрия рассеяния, ориентация кристалла), что и для кристалла PNT. Как и PNT, кристаллы PMT характеризуются кубической структурой перовскита с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221) [44]. На рис. 4 хорошо видно, что спектры КРС кристаллов PNT и PMT подобны.

Отметим, что природа спектров КРС в сегнетоэлектриках-релаксорах со структурой перовскита является предметом многолетних дискуссий. Согласно правилам отбора, КРС неактивно в кристаллах с симметрией $Pm\bar{3}m$ [45]. Однако результаты многочисленных исследований КРС в

релаксорах со структурой перовскита подтверждают существование подобных друг другу поляризованных спектров первого порядка в соединениях этого семейства ([5, 45] и ссылки в них). Основные представления о природе КРС в релаксорах со структурой перовскита изложены в [5], однако единого мнения до сих пор нет.

Таким образом, хорошо известно, что все сегнетоэлектрики-релаксоры с общей формулой $AB'B''O_3$ имеют поляризованные спектры КРС, сходные между собой, показывая две интенсивные и широкие линии в VV-поляризации и две в VH-поляризации с близкими частотами для всех соединений [46]. По результатам анализа колебательных спектров кристалла PMN (табл. 1 в [5]) можно сопоставить расщепленную низкочастотную моду в PNT (частоты ν_3 и ν_4) соответственно с E_1 - и A_1 -компонентами поперечного оптического фонона TO1. Кроме того, высокочастотная мода с частотой ν_2 в поляризации VV коррелирует с компонентой A_1 продольного оптического фонона LO3. Вопрос в отношении низкочастотной моды с частотой ν_1 в поляризации VV остается пока открытым. Анализ и подгонка этой сложной линии показали наличие двух компонент этой моды с частотами $\nu_{11} \approx 36.8$ и $\nu_{12} \approx 55.4 \text{ см}^{-1}$. Значения этих частот близки к частотам мод ν_3 и ν_4 в VH-

Таблица 4. Избранные межатомные расстояния r в перовскитовой структуре PNT и количество эквивалентных расстояний N до соседних атомов

	$r, \text{\AA}$	N
Ta/Ni—O	2.01340(2)	6
Pb—O	2.84737(2)	12
Pb—Ta/Ni	3.48730(2)	8
O—O	2.84737(2)	8

^a В круглых скобках стандартные отклонения, рассчитанные с учетом стандартных отклонений параметра элементарной кубической ячейки.

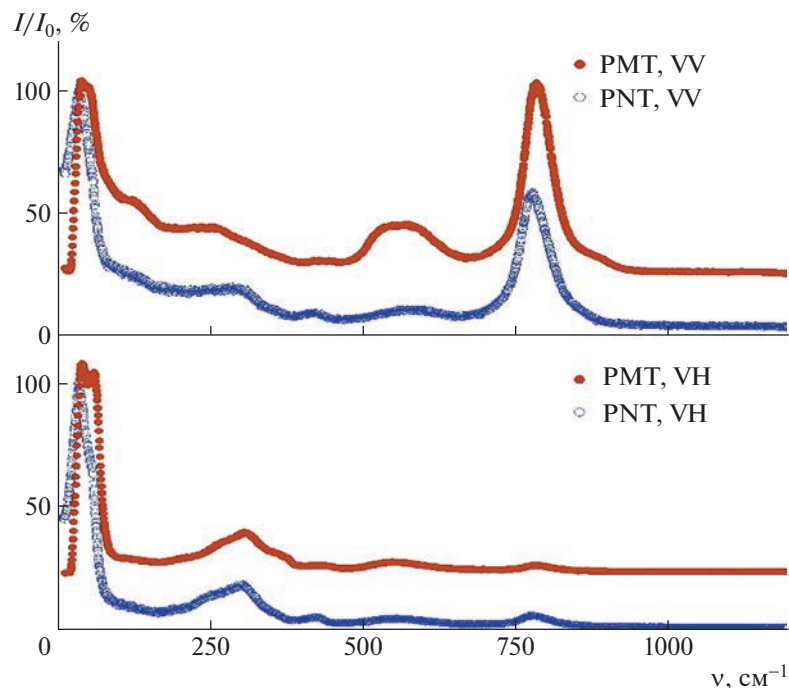


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов PNT и PMT с поляризацией VV и VH. Данные КРС для кристалла PMT взяты из [43]. Для наглядности спектры PMT смещены по вертикальной оси.

поляризации. Можно предположить, что компоненты моды TO_1 активны как в VV-, так и в VH-поляризации.

Исследования диэлектрической восприимчивости в PNT

Температурная зависимость $\epsilon'(T)$ действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T) = \epsilon'(T) - i\epsilon''(T)$, измеренная на различных частотах, показана на рис. 5. Ее поведение хорошо коррелирует с результатами первой работы по исследованию диэлектрических свойств PNT [2]. Широкий максимум диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц достигает значения $\epsilon'_{\text{max}} = 1300$ при температуре $T_m = 89$ К (для сравнения в модельном релаксоре PMN $\epsilon'_{\text{max}} = 11400$ при $T_m = 265$ К [4], а в родственном кристалле PNN $\epsilon'_{\text{max}} = 5500$ при $T_m = 153$ К [11]). Положение T_m максимума ϵ'_{max} зависит от частоты измерительного сигнала. При увеличении частоты в диапазоне 10^2 – 10^5 Гц наблюдается сдвиг T_m на 20 К в сторону более высоких температур в PNT (этот сдвиг в PMN и PNN равен 18 и 17 К соответственно), ширина максимума на половине его высоты составляет 160 К, что вдвое больше, чем в PMN (80 К), и сопоставимо с PNN (145 К) [11]. На вставке к рис. 5 показана температурная зависимость обратного значения диэлектрической проницаемости, из которой видно, что

$1/\epsilon'(T)$ не подчиняются закону Кюри–Вейсса $1/\epsilon'(T) = C_{\text{CW}}(T - T_m)$ при $T > T_m$, где C_{CW} – постоянная Кюри–Вейсса. В области 350–400 К обнаружена заметная частотная дисперсия, природа которой будет изучена подробнее позже. Широкий частотно-зависимый максимум диэлектрической проницаемости, отчетливо видимый на рис. 5, соответствует частотно-зависимому максимуму мнимой части диэлектрической проницаемости, “сдвинутой” в низкотемпературную область за пределы возможности настоящих измерений. При комнатной температуре (T_k) в используемом диапазоне частот величина диэлектрических потерь PNT достаточно мала, $\text{tg}(\delta) < 0.02$ – 0.03 , что может быть связано с низкой удельной проводимостью кристаллов. Действительно, проводимость на постоянном токе (dc -проводимость) ниже T_k оценивается величиной $\sim 10^{-13}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, что на 1–2 порядка величины меньше, чем в PNN [11]. В пределах точности проведенных измерений она практически не зависит от температуры при $T < 300$ К.

Требуются дальнейшие исследования диэлектрического отклика, анализа петель диэлектрического гистерезиса кристалла PNT при гелиевых температурах, но уже на текущем этапе исследований можно согласиться с предложением [2] и отнести кристалл PNT со структурой перовскита к семейству сегнетоэлектриков-релаксоров.

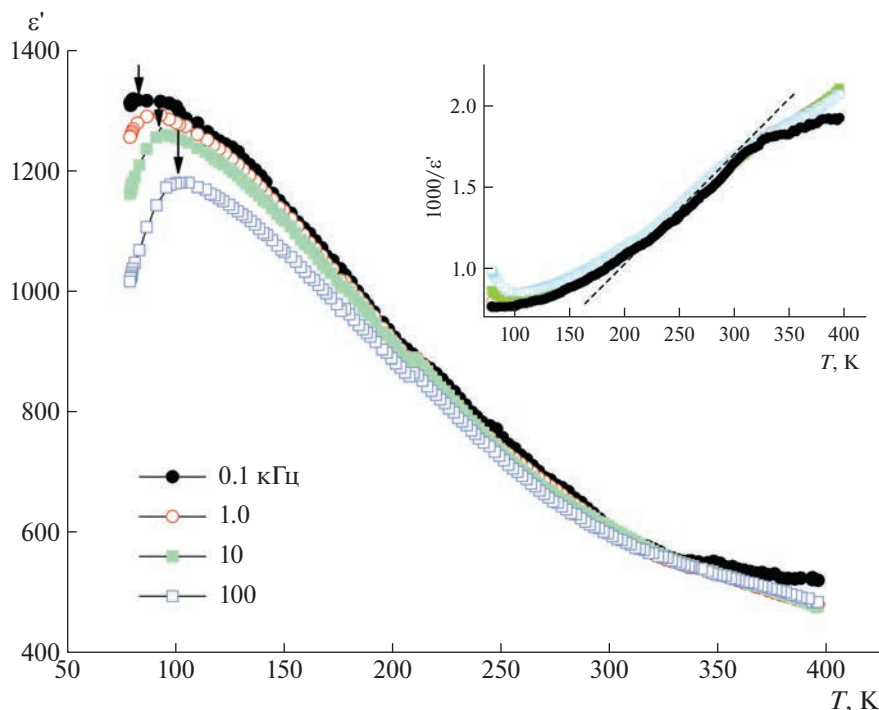


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла PNT на разных частотах. На вставке показана температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости.

ВЫВОДЫ

Методом спонтанной кристаллизации выращены кристаллы с номинальным составом $\text{PbNi}_{0.333}\text{Nb}_{0.667}\text{O}_3$ в виде кубиков с максимальным размером ребра до 2.5 мм, аналогичные по габитусу, размеру и цвету кристаллам, полученным ранее по керамической технологии. Методами рентгеновской дифракции на порошках, полученных перетиранием выращенных кристаллов, показано, что кристаллы имеют структуру кубического перовскита. Методом Ритвельда уточнены параметры элементарной ячейки и атомные параметры структуры. Согласно результатам уточнения кристаллы имеют состав $\text{PbNi}_{0.386(6)}\text{Nb}_{0.614(6)}\text{O}_3$, близкий к номинальному. Небольшое количество слабоинтенсивных рефлексов, относящихся к фазе PNT со структурой пироклора, наблюдаемое на рентгенограмме порошка, по-видимому, свидетельствует о том, что и при других условиях синтеза может кристаллизоваться PNT со структурой пироклора. Получены поляризованные спектры КРС кристалла PNT, анализ которых показал их близкое сходство со спектрами КРС других сегнетоэлектриков-релаксоров со структурой перовскита. Предложено отнесение основных мод спектров КРС PNT к компонентам E_1 , A_1 поперечного оптического фонона (TO1) и компоненте A_1 продольного оптического фонона (LO3). Диэлектрические измерения показали широкую частотно-зависимую аномалию диэлектрической проницаемости с

максимумом вблизи $T_m = 89$ К на частоте 1 кГц. Подводя итог, можно сделать вывод, что кристалл PNT, выращенный по предложенному в работе методу синтеза, имеет структуру перовскита и относится к семейству сегнетоэлектриков-релаксоров.

Рентгеновские измерения на порошковых образцах выполнены с использованием оборудования федерального Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // ФТТ. 1959. Т. 1. С. 1562.
2. Боков В.А., Мильникова И.Е. // ФТТ. 1960. Т. 11. С. 2728.
3. Cross L.E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. P. 241. <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>
4. Смоленский Г.А., Боков В.А., Юсупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
5. Cowley R.A., Gvasaliya S.N., Lushnikov S.G. et al. // *Adv. Phys.* 2011. V. 60. P. 229. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.555385>
6. Kimura T., Goto T., Shintani H. et al. // *Nature*. 2003. V. 426. P. 55. <https://doi.org/10.1038/nature02018>

7. *Blin R., Ceve P., Zorko A. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 033901.
<https://doi.org/10.1063/1.2432309>
8. *Chillia S.* Microscopic coexistence of antiferromagnetic and spin glass states in disordered perovskites, PhD Thesis. ETH, Zurich, 2015.
9. *Shirakami T., Mituskawa M., Imai T., Urabe K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. L678.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L678>
10. *Ханнанов Б.Х., Залесский В.Г., Головенчик Е.И. и др.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. С. 523.
<https://doi.org/10.31857/S004445102003013X>
11. *Полушина А.Д., Обозова Е.Д., Залесский В.Г. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. С. 1382.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51314.088>
12. *Li Z., Vilarinho P.M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2527.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.213>
13. *Preeti C., Pandey A., Selvamani R. et al.* // Ferroelectrics. 2017. V. 517. P. 90.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1370265>
14. Bruker AXS. Diffrac. Suite Eva. Version 5.1.0.5. Bruker AXS, Karlsruhe. Germany, 2019.
15. International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File-2 Release 2014. ICDD: Newton Square, PA, USA, 2014.
16. *Maunders C., Etheridge J., Wright N., Whitfield H.J.* // Acta. Cryst. B. 2005. V. 61. P. 154.
<https://doi.org/10.1107/S0108768105001667>
17. *Levin A.A.* Program SizeCr for calculation of the microstructure parameters from X-ray diffraction data. Preprint. ResearchGate. 2022.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15922.89280>
18. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 5106.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01856>
19. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 6. P. 3460.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201600315>
20. *Rietveld H.M.* // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 151.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
21. *Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L.* // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 447.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0)
22. Bruker AXS, TOPAS, Version 5, Technical reference, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2014.
23. *Bérar J.-F., Lelann P.J.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1107/S0021889890008391>
24. *Levin A.A.* "Program RietESD for correction of estimated standard deviations obtained in Rietveld-refinement programs", Preprint, ResearchGate. 2022.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10562.04800>
25. *Andreev Yu.G.* // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 288.
<https://doi.org/10.1107/S002188989300891X>
26. *Popova E.A., Zalesky V.G., Shaplygina T.A. et al.* // Ferroelectrics. 2011. V. 412. P. 15.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2011.542688>
27. *Hill R.J.* // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0108270185007454>
28. *Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y.* // Proc. Jpn. Acad. B. 1979. V. 55. P. 43.
<https://doi.org/10.2183/pjab.55.43>
29. *Konyasheva E., Suard E., Irvine J.T.S.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 5307.
<https://doi.org/10.1021/cm902443n>
30. *Shimomura Y., Kojima M., Saito S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. P. 1136.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.1136>
31. *Хитрова В.И., Ключковская В.В., Пинскер З.Г.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 506.
32. *Langford J.I., Cernik R.J., Louer D.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 913.
<https://doi.org/10.1107/S0021889891004375>
33. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* // Proc. Phys. Soc. London 1944. V. 56. P. 174.
<https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>
34. *Scherrer P.* // Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen. 1918. V. 26. P. 98. (in German).
35. *Berger H.* // X-ray Spectrom. 1986. V. 15. P. 241.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300150405>
36. *Cheary R.W., Coelho A.A.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 109.
<https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>
37. *Balzar D.* Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / Eds. Snyder R.L. et al. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, IUCr, Oxford Uni. Press, 1999. P. 94.
<https://doi.org/10.1107/S0021889890008391>
38. *Dollase W.A.* // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 267.
<https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
39. *Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.* Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd edition, Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
40. *Hill R.J., Fischer R.X.* // J. Appl. Cryst. 1990. V. 23. P. 462.
<https://doi.org/10.1107/S0021889890006094>
41. *Young R.A.* Introduction to the Rietveld Method / Ed. Young R.A. The Rietveld Method, IUCr Book Series Oxford Uni. Press, Oxford, UK, 39 p.
42. *Hall M.M. Jnr, Veeraraghavan V.G., Rubin H., Winchell P.G.* // J. Appl. Cryst. 1977. V. 10. P. 66.
<https://doi.org/10.1107/S0021889877012849>
43. *Lushnikov S.G., Gvasaliya S.N., Katiyar R.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 172101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.172101>
44. *Gvasaliya S.N., Roessli B., Sheptyakov D. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2004. V. 40. P. 235.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00276-8>
45. *Siny I.G., Katiyar R.S., Bhalla A.S.* // Ferroelectr. Rev. 2000. V. 2. P. 51.
46. *Lee J.W., Ko J.-H., Fedoseev A.I. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2021. V. 33. 025402.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abb67f>