

Научная статья

УДК 538.913

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16402>

АНИЗОТРОПИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ АТОМОВ КИСЛОРОДА КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ФОРМИРОВАНИЯ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПЕРОВСКИТАХ

А. Е. Ганжа ✉, **М. А. Князева**, **А. В. Филимонов**, **Р. Г. Бурковский**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ alexander.ganzha@gmail.com

Аннотация. В работе проанализированы особенности структуры перовскитоподобных материалов вида ABO_3 , ответственные за формирование антисегнетоэлектрических фаз. С этой целью сопоставлено описание ряда монокристаллов с помощью трех моделей: адаптированной дипольной Слэтера (I), оболочечной Каули (II) и модели Борна – Кармана, дополненной учетом диполь-дипольных сил и параметризованной на основе первопринципных расчетов Госеза (III). Определены параметры модели I, при которых наблюдается качественное согласие с данными по неупругому рассеянию рентгеновского излучения из экспериментов с гафнатов свинца. Анализ всех результатов привел к заключению, что модель I и параметризация Госеза подтверждают гипотезу о ключевой роли латеральной компоненты поляризуемости атомов кислорода над ее аксиальной компонентой для формирования антисегнетоэлектричества. Однако результаты использования модели II этого не подтверждают.

Ключевые слова: структурный фазовый переход, антисегнетоэлектрик, оболочечная модель, диполь-дипольное взаимодействие

Финансирование: Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Для цитирования: Ганжа А. Е., Князева М. А., Филимонов А. В., Бурковский Р. Г. Анизотропия поляризуемости атомов кислорода как возможная причина формирования антисегнетоэлектричества в перовскитах // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 4. С. 20–29. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16402>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16402>

THE POLARIZABILITY ANISOTROPY OF OXYGEN ATOMS AS A POSSIBLE REASON FOR THE FORMATION OF ANTIFERROELECTRICITY IN PEROVSKITES

A. E. Ganzha ✉, **M. A. Kniazeva**, **A. V. Filimonov**, **R. G. Burkovsky**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ alexander.ganzha@gmail.com

Abstract. The paper analyzes the structural features of perovskite-like ABO_3 type materials responsible for the formation of antiferroelectric phases. For this purpose, the descriptions of some single crystals have been compared using three models: the adapted Slater dipole model

(I), the Cowley shell model (II) and the Born – Karman model supplemented with consideration of dipole-dipole forces and parameterized basing on *ab initio* calculations by Ghosez (III). The parameters of model I were found at which qualitative agreement with the data on inelastic X-ray scattering obtained by experiments with lead hafnate was observed. An analysis of all the results led to the conclusion that model I and the Ghosez parameterization confirmed the hypothesis about the key role of the lateral component of the oxygen atoms' polarizability over its axial component for the antiferroelectricity formation. However, model II data did not support this.

Keywords: structural phase transition, antiferroelectric, shell model, dipole-dipole interaction

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (Subject Code FSEG-2023-0016).

For citation: Ganzha A. E., Kniazeva M. A., Filimonov A. V., Burkovsky R. G., The polarizability anisotropy of oxygen atoms as a possible reason for the formation of antiferroelectricity in perovskites, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (4) (2023) 20–29. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16402>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Структурные нестабильности в перовскитах привлекают усиленное внимание, поскольку кристаллы перовскитов и тонкие пленки на их основе находят множество технических применений в электромеханических сенсорах и приводах, пироэлектрических сенсорах, электрокалорических охладителях, накопителях энергии и запоминающих устройствах [1 – 5].

Когда кристалл теряет стабильность по отношению к одной из фононных мод, происходит структурный фазовый переход. Представить этот процесс можно следующим образом. Кристалл, состоящий из N атомов, обладает $3N$ степенями свободы, связанными со смещениями этих атомов из фиксированных положений равновесия (по три степени свободы на каждый атом).

Внутреннюю энергию в гармоническом приближении можно выразить квадратичной формой вида

$$\frac{1}{2} \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{u},$$

где \mathbf{u} – вектор смещений длиной $3N$, \mathbf{U} – матрица силовых констант для вектора \mathbf{u} .

Некоторые собственные числа (СЧ) квадратичной формы будут обязательно равны нулю, например СЧ, которые соответствуют однородному смещению кристалла как целого. Однако остальные СЧ должны быть положительными, чтобы при внешнем возмущении кристалл стремился вернуться в состояние равновесия. Последовательно эта теория изложена в ряде работ и учебников по динамике решетки [6, 7]. Когда в перовскито-подобных кристаллах происходит структурный фазовый переход из кубической фазы в низкосимметричную фазу (которая характеризуется каким-либо искажением кристаллической решетки), СЧ, соответствующее данному искажению, становится равным нулю или отрицательному числу. Если же речь идет о сегнетоэлектрических фазовых переходах, то это СЧ должно соответствовать нулевому волновому вектору, т. е. Γ -точке кубической зоны Бриллюэна. Для других переходов, например антисегнетоэлектрических, СЧ будет соответствовать другой точке зоны Бриллюэна.

Таким образом, вопрос, почему перовскиты испытывают фазовые переходы и почему все эти переходы столь различны, сводится к более конкретным вопросам, а именно – почему какое-то из собственных чисел могло бы оказаться отрицательным и почему это отрицательное СЧ соответствует именно этой, а не какой-либо другой точке зоны

Бриллюэна. Так, в рамках одного из подходов, изложенного в работе Джона Слэтера [9] для титаната бария BaTiO_3 , предложено разделить все силы, действующие на ионы, на две группы.

К *первой группе* относятся короткодействующие силы расталкивания, которые возникают (в наиболее простой интерпретации) ввиду стремления электронных облаков ионного кристалла уменьшить степень взаимного перекрытия. Указанные силы расталкивания тяготеют к стабилизации высокосимметричной кубической фазы, иными словами – к сохранению всех собственных чисел энергетической квадратичной формы положительными.

Вторая группа сил – это диполь-дипольные, обусловленные кулоновским взаимодействием. В отличие от первой группы, диполь-дипольные силы действуют на больших расстояниях. При учете влияния таких диполей друг на друга оказывается, что в кристаллах со структурой перовскита такие диполи склонны выстраиваться в линии, проходящие вдоль цепочек O–B в структуре ABO_3 . Такая тенденция к формированию цепочек со стороны диполь-дипольных сил может приводить к отрицательному значению СЧ, соответствующего этому искажению. Указанная деформация приводит к сегнетоэлектрическому свойству, поскольку в каждой из ячеек ABO_3 смещения организованы одинаково. Эта структурная перестройка формируется как следствие преобладающего влияния диполь-дипольных сил именно на центр зоны Бриллюэна [8].

Таким образом, теория Слэтера отвечает на оба поставленных вопроса для такого сегнетоэлектрика, как титанат бария BaTiO_3 : почему и какое именно собственное число становится отрицательным.

Однако начиная с 1990-х годов, взгляды Джона Слэтера регулярно подвергаются критическому переосмыслению. Например, с развитием квантовомеханических расчетов было обнаружено, что эти кристаллы далеко не абсолютно ионные, т. е. перекрытие электронных облаков приводит не только к отталкиванию, но и к притяжению в результате гибридизации орбиталей и формирования частично ковалентных связей. Другими словами, дестабилизация кубической фазы происходит не только ввиду действия диполь-дипольных сил, но и вследствие влияния частичной ковалентности связи. Роль диполь-дипольных сил при этом сохраняется, поскольку ковалентные силы являются короткодействующими. В противном случае трудно объяснить, каким именно образом могут формироваться упорядочения структуры на дальних расстояниях, а также какой именно точке зоны Бриллюэна будут соответствовать результирующие искажения.

В недавней работе Р. Г. Бурковского [10] модель Слэтера [9] использована для описания антисегнетоэлектрических несоизмеримых фаз: установлено, что диполь-дипольные силы могут усиливать не только однородную поляризацию (центр зоны Бриллюэна), но и несоизмеримые искажения; однако для этого нужны более сложные характеристики короткодействующих сил, которые могли бы отменить стремление диполь-дипольных сил к повышению поляризации вдоль цепочек O–B. Это возможно, если структура кристалла такова, что даже при наличии диполь-дипольных сил сформировать диполь вдоль такой цепочки оказывается очень затратным с энергетической точки зрения. Например, необходимы немалые затраты энергии, если ионы расположены очень плотно и не могут сильно сдвигаться вдоль этих цепочек O–B, а их электронные облака также не могут вытягиваться в этом направлении. Мерой плотности упаковки атомов для перовскитоподобных кристаллов выступает фактор толерантности: при его значениях меньше единицы, атомы плотно упакованы вдоль цепочек O–B [11]. Для кристалла семейства цирконата свинца PbZrO_3 фактор толерантности равен 0,756, что удовлетворяет такому случаю: ионный радиус B-иона (Zr^{4+}) велик и анионы кислорода O^{2-} оказываются «зажатыми» между катионами циркония. При подавленной способности формировать дипольные цепочки O–B, высвобождаются другие возможности упорядочения диполей. Например, благодаря комбинации сильной поляризуемости атомов кислорода в плоскостях O–A (перпендикулярно цепочкам O–B) с сильной поляризуемостью иона A, энергетически выгодной может оказаться такая потеря кубической симметрии, при которой диполи образуют несоизмеримую модуляционную волну, распространяющуюся в плоскости O–A.

Модель Слэтера – отнюдь не единственная, которая бы позволила объяснить, почему в перовскитах возникают несоизмеримость и антисегнетоэлектричество. Стоит рассмотреть



оболочечную модель, которая описывает энергию всей решетки, а не только ее дипольной подсистемы, а также модель Борна – Кармана с учетом диполь-дипольных сил, которую также использовали ранее для параметризации энергии решетки перовскитоподобных кристаллов. Эти две модели ранее не сопоставлялись, и мы предпринимаем первые шаги в этом направлении.

Цели и метод исследования

Чтобы выяснить, насколько существенно влияет комбинация поляризуемости атомов кислорода в плоскостях O–A с сильной поляризуемостью иона A на формирование экспериментально наблюдаемых несоразмерных и антисегнетоэлектрических фаз в кристаллах семейства цирконата свинца, мы сопоставляем значения поляризуемости различных групп атомов в кубической фазе гафната свинца PbHfO_3 . С этой целью мы проанализировали экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновского излучения на монокристаллах антисегнетоэлектрика гафната свинца в рамках двух моделей: дипольной [10] и оболочечной [12, 13].

Математический аппарат, основанный на оболочечной и дипольной моделях и использованный нами для описания рассматриваемых явлений, представляется нам слишком объемным, чтобы в полной мере изложить его в этой работе, тем более что явное математическое изложение этих моделей представлено в работах Р. А. Каули [13] и Р. Г. Бурковского [10]. Имеющиеся результаты мы сравниваем со значениями поляризуемости, полученными из первопринципных (*ab initio*) квантовомеханических расчетов П. Госеза и соавторов [14].

Оболочечная модель впервые была предложена Б. Г. Диком и А. У. Оверхаузером [15] и адаптирована для перовскитов Р. А. Каули [13]. В рамках модели поляризуемость складывается из суммы ионной и электронной поляризуемостей. Первая связана со смещением всего иона из положения равновесия. Смещению иона под действием внешних сил препятствуют короткодействующие силы между оболочкой иона и оболочками его соседей. Помимо смещения иона как целого, заряженное ядро смещается внутри электронной оболочки. Этот процесс отождествляется со второй, электронной, поляризуемостью.

Дипольная модель считается упрощением оболочечной. Упрощение состоит в том, что для описания внутренней энергии в кристалле достаточно учитывать дальнедействующие силы и лишь части короткодействующих, которые описывают поляризуемость атомов кристаллической решетки [10].

В работе Ф. Госеза и соавторов, с результатами которой мы проводим сравнение поляризуемостей, проведено разложение межатомных взаимодействий на короткодействующие и дальнедействующие составляющие для нескольких перовскитоподобных кристаллов: антисегнетоэлектрика цирконата свинца PbZrO_3 и сегнетоэлектриков титаната бария и титаната свинца (BaTiO_3 и PbTiO_3). Мы выполнили пересчет поляризуемостей из параметров Госеза как Z^2/k , где Z – борновские эффективные заряды, а k – соответствующие силовые константы.

Далее изложены основные результаты проведенного анализа.

Экспериментальные фононные дисперсионные кривые и их описание на основе оболочечной модели представлены на рис. 1, *a* и *b* [12]. Видно, что оболочечная модель адекватно воспроизводит анизотропию фононных дисперсионных кривых для поперечных фононов.

Для описания экспериментальных данных (см. рис. 1, *a, b*) с помощью дипольной модели, мы пересчитали ветви акустических фононов в дипольную жесткость α по формуле

$$\alpha = CE^2,$$

где E , Дж, – энергия фонона; C , $\text{Кл}^2/(\text{Дж}^2 \cdot \text{м}^3)$, – размерный коэффициент.

Мы считаем такой пересчет вполне справедливым, поскольку частота поперечных акустических фононов и дипольная жесткость – симбатные величины: чем выше значение дипольной жесткости, тем большую энергию должны иметь фононы, создающие такие дипольные волны. На рис. 1, *c* представлен трехмерный график дипольной жесткости в плоскости $hk0$ зоны Бриллюэна: качественное согласие с экспериментальными

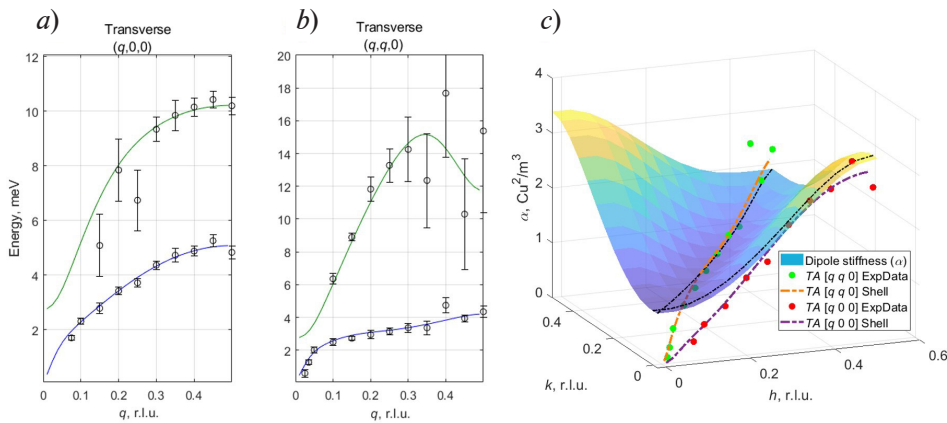


Рис. 1. Экспериментальные фононные дисперсионные кривые гафната свинца в кубической фазе (символы) и их аппроксимации оболочечной моделью (сплошные линии) для поперечных фононов, распространяющихся в направлениях [100] (a) и [110] (b), а также описание акустической фононной ветви (ТА) дипольной моделью (c)

данными по неупругому рассеянию на монокристаллах гафната свинца достигнуто при $C = 0,12 \text{ Кл}^2/(\text{Дж}^2 \cdot \text{м}^3)$. Для такого изображения жесткости в рамках дипольной модели поляризуемость А-иона α_A должна быть выше поляризуемости В-иона α_B ; получено, что параметр анизотропии атомов кислорода $\delta = \alpha_{\text{O-A}}/\alpha_{\text{O-B}}$ в этом случае равен 1,40.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет заключить, что обе модели адекватно воспроизводят анизотропию фононных дисперсионных кривых вдоль различных направлений, а значит можно ожидать определенного совпадения при использовании дипольной и оболочечной моделей.

В таблице представлены значения поляризуемости атомов, полученные с использованием трех моделей, а также аналогичные данные для титаната бария BaTiO_3 , полученные А. В. Туриком и А. Г. Хасабовым [16] с помощью оболочечной модели и модели Слэтера [9].

Значения поляризуемостей α_A и α_B А- и В-катионов в гафнате свинца оказались, по нашим оценкам, очень схожими при использовании дипольной и оболочечной моделей (их строгое равенство в таблице – случайное), однако поляризуемости анионов кислорода – различными. Более того, в рамках описаний по двум моделям получены различные прогнозы для отношения поляризуемостей атомов кислорода вдоль различных направлений: для оболочечной модели параметр анизотропии $\delta = \alpha_{\text{O-A}}/\alpha_{\text{O-B}} = 0,75$, тогда как для дипольной модели $\delta = 1,40$.

Это неожиданный результат, который можно объяснить упрощением оболочечной модели, а именно тем, что дипольная модель не учитывает всех особенностей, связанных с воздействием короткодействующих сил на атомы. Однако проблема требует расширенного исследования, и на данном этапе нельзя сделать однозначный выбор в пользу какой-либо модели.

Согласно *ab initio* расчетам Госеза, значение параметра анизотропии атомов кислорода δ превышает единицу только для антисегнетоэлектрика PbZrO_3 , в то время как для сегнетоэлектриков BaTiO_3 и PbTiO_3 этот параметр менее единицы. Это позволяет предположить, что анизотропия поляризуемости кислорода, при которой подавлено формирование диполей вдоль цепочек О–В и усилено в плоскостях О–А, выступает действительно важным фактором в формировании антисегнетоэлектричества.

Стоит отметить большое численное различие между поляризуемостями, полученными из первопринципных (*ab initio*) расчетов Госеза, и таковыми по предсказаниям моделей. На наш взгляд, причиной различия может быть нестабильность кристалла, которую предполагает модель Госеза (в отличие от допущений дипольной и оболочечной моделей), а значит, поляризуемости по этой модели могут оказаться выше. Кроме того, при расчетах поляризуемостей по модели Госеза мы использовали борновские заряды; однако при

Таблица

Сравнение значений поляризуемости, полученных по разным расчетным моделям для кислородного аниона в двух позициях кристаллических решеток и для различных катионов

ABO ₃	Модель	Поляризуемость, Å ³			
		α_A	α_B	α_{O-A}	α_{O-B}
PbHfO ₃	Оболочечная [12, 13]	4,90	0,37	2,74	3,63
	Дипольная [10]			3,90	2,78
PbZrO ₃	<i>Ab initio</i> расчеты Госеза [14]	177,43	22,33	55,80	12,48
PbTiO ₃		89,86	52,73	21,70	32,39
		10,07	52,17	9,97	38,86
BaTiO ₃	Оболочечная [16]	1,95	0,18	0,64	3,80
	Слэтера [9]	1,94	0,19	2,38	

Обозначения: α_A , α_B – поляризуемости катионов A²⁺ и B⁴⁺; α_{O-A} , α_{O-B} – поляризуемости аниона O²⁻ в плоскостях O–A и вдоль цепочек O–B.

Примечание. Для оболочечной модели представлены значения электронной поляризуемости, для остальных моделей – полной поляризуемости.

вычисления локальных свойств кристалла, к которым относится и поляризуемость отдельных атомов, на применение таких зарядов иногда накладываются ограничения.

Обсуждение

В данной работе мы проанализировали особенности структурной организации перовскитоподобных материалов с тем, чтобы выделить ее специфические свойства, приводящие к формированию антисегнетоэлектрических состояний при структурных фазовых переходах.

С этой целью мы описали наблюдаемый на эксперименте фононный спектр гафната свинца PbHfO₃ двумя моделями: оболочечной [12] и дипольной [10]. Эти модели в принципе обладают сходством: внутренняя энергия кристаллической структуры складывается из двух сил различного характера, оказывающих влияние на ионы, – короткодействующих и дальнедействующих. Первые возникают вследствие перекрытия электронных облаков соседних ионов и включают как силы расталкивания, направленные на поддержание высокосимметричной фазы в кристалле, так и силы притяжения, вызванные гибридизацией электронных орбиталей и формированием частично ковалентных связей. Вторые, дальнедействующие силы, будучи кулоновскими по своей природе, определяют внутреннюю организацию кристалла на удаленных расстояниях, ввиду упорядочения диполей в кристалле. Дипольная модель является некоторой рационализацией оболочечной и удобна для представления несоизмеримых фаз в антисегнетоэлектриках. Упрощение состоит в ограниченном описании внутренней энергии в кристалле, включающем учет лишь части короткодействующих сил, влияющих на поляризуемость атомов кристаллической решетки (учет дальнедействующих сил сохраняется).

Обе модели, как правило, адекватно воспроизводят экспериментальные данные, описания находятся в соответствии в отношении значений величин поляризуемостей А- и В-катионов, однако дают разные оценки поляризуемости анионов кислорода: согласно оболочечной модели, поляризуемость α_{O-A} атомов кислорода вдоль плоскостей O–A меньше таковой для атомов кислорода вдоль цепочек O–B; в рамках же дипольной модели результаты оказываются прямо противоположными.

Сопоставление полученных параметров с результатами *ab initio* расчетов Госеза и соавторов [14] для сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических перовскитов подтверждает гипотезу о ключевой роли особого характера анизотропии поляризуемости атомов кислорода для реализации в кристалле структурного фазового перехода в

антисегнетоэлектрическую, или несоразмерную фазу. Согласно результатам, полученным *ab initio* расчетами, как и по дипольной модели, для перехода кристалла в антисегнетоэлектрическую фазу необходимо, чтобы значение α_{O-A} превышало значение α_{O-B} . В то же время количественного согласия между параметрами не наблюдается: значения параметров по Госезу многократно превышают таковые для диполь-дипольной модели. Мы связываем это расхождение с тем, что при вычислении локальных поляризуемостей по модели Госеза мы использовали борновские заряды, которые, строго говоря, определены для смещений целых подрешеток, а не отдельных ионов, т. е. поляризуемость, вычисленная с использованием борновских зарядов, может оказаться существенно завышенной.

Заключение

Каждое из полученных нами модельных описаний обладает некоторыми преимуществами перед остальными. Ценность описания дипольной моделью состоит в том, что в формировании экспериментального трехмерного распределения дипольной жесткости понятна роль каждого из параметров. Преимущество описания по оболочечной модели заключается в возможности прямого сопоставления расчетных результатов с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновского излучения. Описание же моделью Борна – Кармана, учитывающей диполь-дипольные силы, позволяет связать экспериментальные данные с расчетными по методу расчета электронной структуры систем многих частиц (на основе теории функционала плотности, *англ.* Density Functional Theory (DFT)), т. е. с DFT-вычислениями.

Причины несоразмерности и антисегнетоэлектричества в перовскитах еще не до конца понятны; предпринимаются различные попытки их объяснить, начиная от макроскопических моделей и заканчивая атомистическими моделями различной детализации [10, 17 – 21]. В настоящей статье мы ограничились тремя моделями, для которых можно выявить роль соотношения поляризуемостей различных атомов в изучаемом явлении. Со стороны этой специфики есть сходство предсказаний двух моделей, но они противоречат предсказанию третьей. Пока представляется преждевременным сделать однозначный выбор в пользу какой-либо из моделей, поскольку каждая из них имеет свои преимущества и можно привести вполне разумные аргументы в их защиту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Haertling G. H.** Ferroelectric ceramics: history and technology // Journal of the American Ceramic Society. 1999. Vol. 82. No. 4. Pp. 797–818.
2. **Scott J. F.** Applications of modern ferroelectrics // Science. 2007. Vol. 315. No. 5814. Pp. 954–959.
3. **Wei X.-K., Tagantsev A. K., Kvasov A., Roleder K., Jia C.-L., Setter N.** Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials // Nature Communications. 2014. Vol. 5. 08 January. P. 3031.
4. **Geng W., Liu Y., Meng X., Bellaiche L., Scott J. F., Dkhil B., Jiang A.** Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric La-doped $Pb(ZrTi)O_3$ thin films near room temperature // Advanced Materials. 2015. Vol. 27. No. 20. Pp. 3165–3169.
5. **Xu B., Hciguez J., Bellaiche L.** Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage // Nature Communications. 2017. Vol. 8. 30 May. P. 15682.
6. **Борн М., Кунь Х.** Динамическая теория кристаллических решеток. Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 487 с.
7. **Мараудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж.** Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 384 с.
8. **Андерсон П. В.** Качественное рассмотрение статистических фазовых переходов в сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$ // Физика диэлектриков (Сборник статей) Ред. Г. И. Сканави. М.: Изд. АН СССР, 1960. С. 290–301.
9. **Slater J. C.** The Lorentz correction in barium titanate // Physical Review. 1950. Vol. 78. No. 6. Pp. 748–760.
10. **Burkovsky R.** Dipole-dipole interactions and incommensurate order in perovskite structures // Physical Review B. 2018. Vol. 97. No. 18. P. 184109.

11. Sato T., Takagi S., Deledda S., Hauback B. C., Orimo S. I. Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. No. 1. P. 23592.
12. Burkovsky R., Andronikova D., Bronwald Yu., Filimonov A., Vakhrushev S. An analysis of the phonon dispersion curves of lead hafnate in the cubic phase using lattice-dynamical models // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 2016. No. 3 (248). Pp. 9–14.
13. Cowley R. A. Lattice dynamics and phase transitions of strontium titanate // *Physical Review A*. 1964. Vol. 134. No. 4A. Pp. A981–A997.
14. Ghosez Ph., Cockayne E., Waghmare U. V., Rabe K. M. Lattice dynamics of BaTiO₃, PbTiO₃, and PbZrO₃: A comparative first-principles study // *Physical Review B*. 1999. Vol. 60. No. 2. Pp. 836–843.
15. Dick Jr. B. G., Overhauser A. W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // *Physical Review*. 1958. Vol. 112. No. 1. Pp. 90–102.
16. Turik A. V., Khasabov A. G. Shell model and single-particle ion potentials in BaTiO₃ crystal // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 83. No. 1. Pp. 165–169.
17. Hlinka J., Márton P. Phenomenological model of a 90° domain wall in BaTiO₃-type ferroelectrics // *Physical Review B*. 2006. Vol. 74. No. 10. P. 104104.
18. Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S. B., et al. The origin of antiferroelectricity in PbZrO₃ // *Nature Communications*. 2013. Vol. 4. 29 July. P. 2229.
19. Patel K., Prosandeev S., Yang Y., Xu B., Hciguez J., Bellaiche L. Atomistic mechanism leading to complex antiferroelectric and incommensurate perovskites // *Physical Review B*. 2016. Vol. 94. No. 5. P. 054107.
20. Xu B., Hellman O., Bellaiche L. Order-disorder transition in the prototypical antiferroelectric PbZrO₃ // *Physical Review B*. 2019. Vol. 100. No. 2. P. 020102.
21. Bussmann A., Bilz H., Roenspiess R., Schwarz K. Oxygen polarizability in ferroelectric phase transitions // *Ferroelectrics*. 1980. Vol. 25. No. 1. Pp. 343–346.

REFERENCES

1. Haertling G. H., *Ferroelectric ceramics: history and technology*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (4) (1999) 797–818.
2. Scott J. F., *Applications of modern ferroelectrics*, Science. 315 (5814) (2007) 954–959.
3. Wei X.-K., Tagantsev A. K., Kvasov A., et al., Ferroelectric translational antiphase boundaries in nonpolar materials, *Nat. Commun.* 5 (08 Jan) (2014) 3031.
4. Geng W., Liu Y., Meng X., et al., Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric La-doped Pb(ZrTi)O₃ thin films near room temperature, *Adv. Mater.* 27 (20) (2015) 3165–3169.
5. Xu B., Hciguez J., Bellaiche L., Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage, *Nat. Commun.* 8 (30 May) (2017) 15682.
6. Born M., Huang Kun, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1988.
7. Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic Press, New York, London, 1963.
8. Anderson P. W., Qualitative considerations on the statistics of the phase transition of BaTiO₃ type ferroelectrics, In book: *A career in theoretical physics*, Second Ed., Pp. 61–69 (“World Scientific Series in 20th Century Physics”, Vol. 35), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, USA, 2005.
9. Slater J. C., The Lorentz correction in barium titanate, *Phys. Rev.* 78 (6) (1950) 748–760.
10. Burkovsky R., Dipole-dipole interactions and incommensurate order in perovskite structures, *Phys. Rev. B*. 97 (18) (2018) 184109.
11. Sato T., Takagi S., Deledda S., et al., Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds, *Sci. Rep.* 6 (1) (2016) 23592.
12. Burkovsky R., Andronikova D., Bronwald Yu., et al., An analysis of the phonon dispersion curves of lead hafnate in the cubic phase using lattice-dynamical models, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. (3 (248)) (2016) 9–14.
13. Cowley R. A., Lattice dynamics and phase transitions of strontium titanate, *Phys. Rev.* 134 (4A) (1964) A981–A997.

14. Ghosez Ph., Cockayne E., Waghmare U. V., Rabe K. M., Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and PbZrO_3 : A comparative first-principles study, *Phys. Rev. B.* 60 (2) (1999) 836–843.
15. Dick Jr. B. G., Overhauser A. W., Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals, *Phys. Rev.* 112 (1) (1958) 90–102.
16. Turik A. V., Khasabov A. G., Shell model and single-particle ion potentials in BaTiO_3 crystal, *Ferroelectr.* 83 (1) (1988) 165–169.
17. Hlinka J., Márton P., Phenomenological model of a 90° domain wall in BaTiO_3 -type ferroelectrics, *Phys. Rev. B.* 74 (10) (2006) 104104.
18. Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S. B., et al., The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 , *Nat. Commun.* 4 (29 July) (2013) 2229.
19. Patel K., Prosandeev S., Yang Y., et al., Atomistic mechanism leading to complex antiferroelectric and incommensurate perovskites. *Phys. Rev. B.* 94 (5) (2016) 054107.
20. Xu B., Hellman O., Bellaiche L., Order-disorder transition in the prototypical antiferroelectric PbZrO_3 , *Phys. Rev. B.* 100 (2) (2019) 020102.
21. Bussmann A., Bilz H., Roenspiess R., Schwarz K., Oxygen polarizability in ferroelectric phase transitions, *Ferroelectr.* 25 (1) (1980) 343–346.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГАНЖА Александр Евгеньевич – аспирант, младший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
alexander.ganzha@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9974-1073

КНЯЗЕВА Мария Александровна – инженер и младший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kniazeva.maria225@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-1120-2102

ФИЛИМОНОВ Алексей Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы, а также соруководитель Научно-образовательного центра «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
filimonov@rphf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-2793-5717

БУРКОВСКИЙ Роман Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
roman.burkovsky@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0474-3242

THE AUTHORS**GANZHA Alexander E.**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
alexander.ganzha@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9974-1073

KNIAZEVA Maria A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
kniazeva.maria225@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-1120-2102

FILIMONOV Alexey V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
filimonov@rphf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-2793-5717

BURKOVSKY Roman G.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
roman.burkovsky@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0474-3242

*Статья поступила в редакцию 07.09.2023. Одобрена после рецензирования 08.11.2023.
Принята 12.11.2023.*

Received 07.09.2023. Approved after reviewing 08.11.2023. Accepted 12.11.2023.