

09,05,10

Фононные и магنونные возбуждения в спектрах комбинационного рассеяния света эпитаксиальной пленки феррита висмута

© Г. Кхабири^{1,5}, А.С. Анохин^{1,2}, А.Г. Разумная¹, Ю.И. Юзюк¹, I. Gueye³, B. Carcan³,
H. Bouyanfif³, J. Wolfman⁴, C. Autret-Lambert⁴, M. El Marssi³

¹ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

³ LPMC, Université de Picardie Jules Verne,
Amiens, France

⁴ GREMAN UMR 7347, Université de Tours,
Tours, France

⁵ Fayoum University,
Fayoum, Egypt

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2014 г.)

Эпитаксиальная пленка феррита висмута BiFeO_3 на монокристаллической подложке $(001)\text{MgO}$ получена методом импульсного лазерного напыления с использованием буферных слоев SrTiO_3 и SrRuO_3 . При комнатной температуре поляризационные характеристики спектров комбинационного рассеяния света исследованной пленки BiFeO_3 предполагают моноклинную симметрию. Проведены высокотемпературные (295–1100 К) исследования спектров комбинационного рассеяния света в области частот $20 < \nu < 1600 \text{ cm}^{-1}$. Особое внимание уделено высокочастотной области, где наблюдаются полоса 610 cm^{-1} , соответствующая максимуму плотности состояний магнонной ветви на границе зоны Бриллюэна, и интенсивная полоса в спектрах второго порядка с максимумом $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая плотности состояний двухмагнонных возбуждений. Установлено, что при повышении температуры интенсивность полосы $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ линейно понижается и выше 650 К она отсутствует. Экстраполяция температурной зависимости интегральной интенсивности полосы 1250 cm^{-1} позволяет предполагать, что в данной пленке антиферромагнитный фазовый переход происходит при температуре $\sim 670 \text{ K}$.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-91051_НЦНИ_а).

1. Введение

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) относится к классу мультиферроиков, в которых наблюдается взаимосвязь магнитных и сегнетоэлектрических свойств [1], и является перспективным материалом для создания принципиально новых элементов памяти [2]. Ниже температуры Кюри ($T_C = 1083 \text{ K}$) кристаллическая структура монокристалла феррита висмута описывается пространственной группой $R3c$. Ромбоэдрическая элементарная ячейка ($a = 0.562 \text{ nm}$, $\alpha = 59.35^\circ$) содержит две формульные единицы, а сопряженные кислородные октаэдры антифазно развернуты. Спонтанная поляризация ориентирована вдоль направления типа [111] псевдокубической перовскитной ячейки BFO. Антиферромагнитное упорядочение G -типа возникает ниже $T_N = 643 \text{ K}$ так, что магнитные моменты ионов железа лежат в плоскостях типа (111), перпендикулярных направлению спонтанной поляризации, и, сохраняя локально антипараллельную ориентацию, поворачиваются по спирали, ориентированной вдоль направления [101]. Согласно данным по дифракции нейтронов [3], период этой циклоиды значительно превышает размеры элементарной ячейки и составляет 62 nm. Спиральная модуляция в монокри-

сталлах BFO приводит к тому, что в среднем по объему линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность равны нулю [4].

На протяжении последних десяти лет огромный интерес вызывают пленки BFO, поскольку высокие значения спонтанной поляризации и магнитоэлектрического эффекта [5] указывают на факт разрушения спиральной модуляции в пленках, что обусловлено искажениями их кристаллической структуры. Различия в параметрах элементарных ячеек кристаллических структур пленки и подложки могут приводить как к сжимающим, так и к растягивающим деформациям, что позволяет существенным образом искажать кристаллическую структуру и тем самым влиять на ее физические свойства. В последние годы эпитаксиальные пленки BFO были синтезированы на различных подложках и буферных слоях; кроме ромбоэдрической фазы [6–9] обнаружены весьма разнообразные структурные искажения, не наблюдающиеся в объемном материале: тетрагональные [5,10,11], орторомбические [12–14] и моноклинные [15–18]. Последовательности фазовых переходов, реализующиеся в таких пленках BFO, еще не установлены. Очевидно, что структурное многообразие пленок BFO открывает возможности модификации магнитоэлектрического взаи-

модействия за счет влияния деформаций, обусловленных подложкой. Последовательности фазовых переходов в эпитаксиальных пленках BFO, а также температурные области сосуществования магнитного и полярного порядков могут существенно отличаться от известных для монокристалла. При исследовании температурных зависимостей параметров решетки серии из шести пленок BFO, осажденных на различные подложки, было установлено [19], что температура антиферромагнитного перехода T_N слабо зависит от величины деформации пленки, в то время как температура сегнетоэлектрического перехода T_C существенно понижается с ростом деформации пленки, что объяснялось в [19] взаимодействием полярных и ротационных искажений в решетке BFO.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров комбинационного рассеяния света (КРС) эпитаксиальной пленки BFO в температурном интервале от 295 до 1100 К. Выполнено сравнение наблюдаемых спектров КРС первого порядка пленки со спектрами монокристаллических образцов BFO. В спектрах двухчастичных возбуждений полоса 1250 cm^{-1} отнесена к двухмагнному рассеянию. Исходя из температурной зависимости двухмагнной полосы определена температура антиферромагнитного фазового перехода.

2. Экспериментальные детали

Пленка BFO была получена методом импульсного лазерного осаждения (pulsed laser deposition — PLD) с использованием эксимерного лазера Lambda Physik KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) и высоковакуумной камеры MECA 2000 UHV, оснащенной системой для регистрации дифракции электронов (RHEED), что позволяло контролировать качество осаждаемых слоев в процессе роста пленки. Для обеспечения эпитаксии на подложку (001)MgO ($a_{\text{MgO}} = 0.421 \text{ nm}$) предварительно осаждался буферный слой SrTiO₃ (STO) толщиной 10 nm при давлении кислорода 10^{-5} mbar и температуре 790°C и проводящий SrRuO₃ (SRO) толщиной 20 nm при давлении кислорода 0.3 mbar и температуре 700°C . Пленка BFO толщиной 45 nm осаждалась при давлении кислорода 0.3 mbar и температуре 750°C .

Рентгенограмма пленки, полученная на дифрактометре Siemens D5000 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение), приведена на рис. 1. Наличие рефлексов только типа (00 l) подтверждает эпитаксиальный рост пленки на подложке (001)MgO. Перпендикулярный подложке параметр пленки в кубической установке составляет 0.4 nm. Соответствующий параметр объемного BFO $a_{\text{pc}} = 0.396 \text{ nm}$. Слои SRO и STO имеют близкие параметры решетки, и соответствующие им рефлексы перекрываются.

Поляризованные спектры микро-КРС были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки: $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. Для регистрации спектров использовались геометрия „рассеяния от торца“ (side-view backscattering) [20], когда волновой вектор падающего

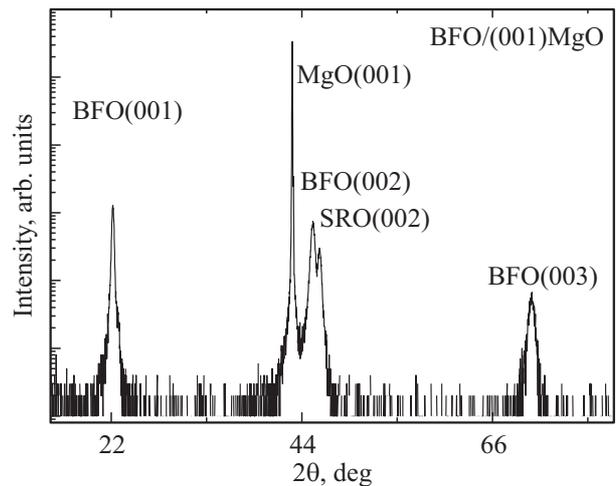


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры BFO/SRO/STO/(001)MgO. Интенсивность приведена в логарифмической шкале.

луча параллелен подложке, а поляризация падающего и рассеянного света параллельна или перпендикулярна оси Z пленки, и геометрия нормального к поверхности обратного рассеяния. Спектры микро-КРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$). Возбуждающее излучение фокусировалось на образце с помощью оптического микроскопа, диаметр сфокусированного пучка составлял $2 \mu\text{m}$. Поляризованные спектры КРС при комнатной температуре регистрировались тройным спектрометром Jobin Yvon T64000. Для температурных исследований использовался однопроходный спектрометр Renishaw. Высокотемпературные измерения были выполнены в печи Linkam TS 1500. Отметим, что проводящий слой SRO полностью отражает видимый свет, поэтому спектр тонкой пленки STO не возбуждается.

3. Результаты и обсуждение

При комнатной температуре структура кристалла BFO описывается ромбоэдрической симметрией $R3c$. Элементарная ячейка, в которой октаэдр FeO_6 антифазно развернуты вокруг оси третьего порядка, содержит две формульные единицы. Согласно фактор-групповому анализу, в спектрах ИК и КРС ромбоэдрического кристалла BFO следует ожидать $4A_1 + 9E$ мод [21,22]. Для кристалла, ориентированного вдоль кристаллографических осей ромбоэдрической ячейки, A_1 -моды наблюдаются в геометриях рассеяния, соответствующих диагональным компонентам тензора поляризуемости, а девять двукратно вырожденных E -мод можно наблюдать как в параллельных, так и в скрещенных геометриях рассеяния. Сравнение поляризованных спектров кристалла BFO, полученных в геометрии обратного рассеяния с плоскости (111)_{cubic} ориентированного монокристалла при 4 К позволило сделать отнесение наблюдавшихся

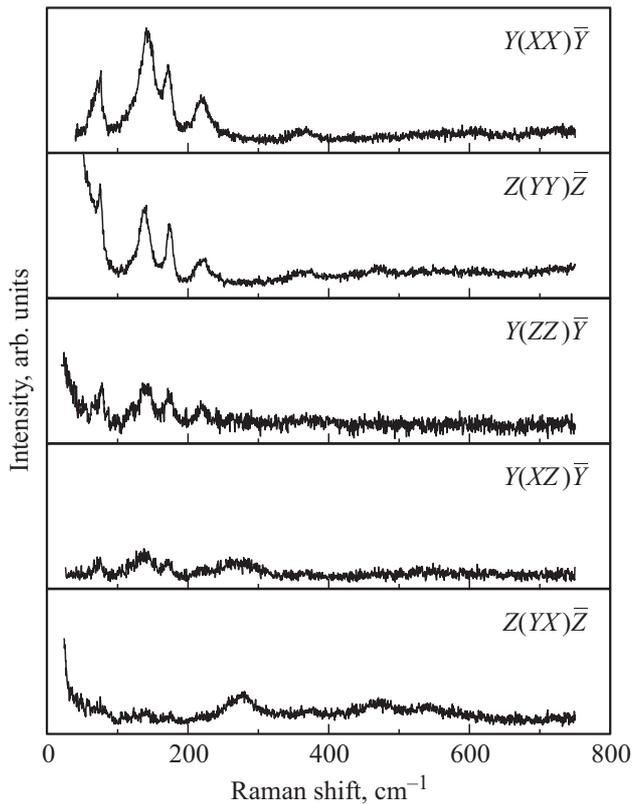


Рис. 2. Спектры КРС пленки BFO, полученные при комнатной температуре в различных геометриях рассеяния.

линий по типам симметрии [21]. Кроме того, дальнедействующие электростатические силы расщепляют все A_1 - и E -моды на поперечные (TO) и продольные (LO) компоненты. Однозначное отнесение мод ромбоэдрического кристалла всегда затруднительно из-за сложной доменной структуры. В последующих исследованиях неоднократно предпринимались попытки выполнить отнесение LO- и TO-фононных мод BFO [23–25], но результаты этих работ несколько различаются.

Спектры КРС пленки BFO/(001)MgO, полученные при комнатной температуре в пяти геометриях рассеяния, приведены на рис. 2. Поляризованные спектры пленки для диагональных геометрий рассеяния очень близки к полученным при рассеянии от (001)_{cubic} кубической грани монокристаллического ромбоэдрического кристалла BFO [23]. Отметим, что интенсивное рэлеевское рассеяние в $Z(YY)\bar{Z}$ -спектре на рис. 2 обусловлено упругим отражением от металлического слоя SRO. Частоты наблюдаемых в пленке BFO/(001)MgO линий (см. таблицу) несколько отличаются от данных, имеющих в литературе [23,25], что может быть обусловлено искажением кристаллической структуры пленки, которая не является ромбоэдрической. В пользу последнего утверждения свидетельствует различие вида спектров в геометриях $Y(XZ)\bar{Y}$ и $Z(YX)\bar{Z}$, которые должны быть идентичны в случае ромбоэдрической симметрии [23]. При осаждении пленки BFO на грань (001) кубического кристалла (в нашем случае MgO предварительно покрывался слоями

перовскитов SRO/STO, что обеспечивало эпитаксиальный рост пленки BFO) следует ожидать искажения структуры до тетрагональной или моноклинной [16,26] с изменением схемы разворотов кислородных октаэдров. В случае тетрагональной симметрии $P4mm$ с одной формульной единицей в элементарной ячейке следует ожидать $4A_1 + B_1 + 5E$ мод в спектрах КРС. В этом случае полярная ось Z направлена перпендикулярно подложке (c -доменная пленка), и в геометрии рассеяния $Z(YX)\bar{Z}$ спектр КРС запрещен правилами отбора [20]. Наличие достаточно интенсивного спектра в геометрии $Z(YX)\bar{Z}$ на рис. 2, который нельзя отнести к нарушениям правил отбора, позволяет однозначно отклонить гипотезу о тетрагональной симметрии исследуемой пленки.

Структура исследуемой пленки BFO, по-видимому, является моноклинной с пространственной группой Cc и четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, что неоднократно предполагалось в ряде работ по пленкам [16,23,26]. В этом случае в спектрах КРС следует ожидать проявления оптических фононов $14A' + 13A''$. Поляризационные характеристики спектров КРС исследуемой пленки согласуются с данным предположением. Отметим, однако, что близость спектров для геометрий рассеяния $Z(YY)\bar{Z}$ и $Y(XX)\bar{Y}$ указывает на псевдотетрагональность структуры пленки, т.е. степень моноклинного искажения весьма невелика, и поэтому частоты наблюдаемых линий в спектрах КРС исследуемой пленки лишь немного отличаются от частот в монокристаллических образцах. В спектре $Y(XX)\bar{Y}$ наиболее интенсивными являются линии 71, 141, 172 и 221 cm^{-1} . Линии с близкими частотами наблюдаются в геометриях $Z(YY)\bar{Z}$, $Y(ZZ)\bar{Y}$ и $Y(XZ)\bar{Y}$, а спектр $Z(YX)\bar{Z}$ значительно отличается от всех предыдущих, что характерно для моноклинных групп симметрии. Кроме того, самая низкочастотная линия, отнесенная ранее [21,24] в спектрах монокристаллов BFO к E -типу симметрии, в исследуемой пленке наблюдается во всех геометриях с частотами от 71 до 74 cm^{-1} , что может быть вызвано расщеплением моды E -типа на компоненты A' и A'' в моноклинной фазе.

Частоты (в cm^{-1}) линий в спектрах КРС пленки BFO, полученные в настоящей работе, и литературные данные [25]

| $Y(XX)\bar{Y}$ | $Z(YY)\bar{Z}$ | $Y(ZZ)\bar{Y}$ | $Y(XZ)\bar{Y}$ | $Z(YX)\bar{Z}$ | Данные [25] |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| 71 | 72 | 74 | 72 | 74 | 77 |
| 141 | 137 | 138 | 137 | 134 | 140 |
| 172 | 173 | 174 | 171 | | 173 |
| 221 | 221 | 220 | 217 | | 220 |
| | | | 271 | 276 | 265 |
| | | | | | 279 |
| | | | | | 288 |
| | | | | | 350 |
| 361 | 363 | | 369 | 370 | 371 |
| 471 | 470 | | | 470 | 471 |
| 520 | | | | | 520 |
| 555 | | | 547 | 544 | 550 |
| 609 | 610 | | | | |

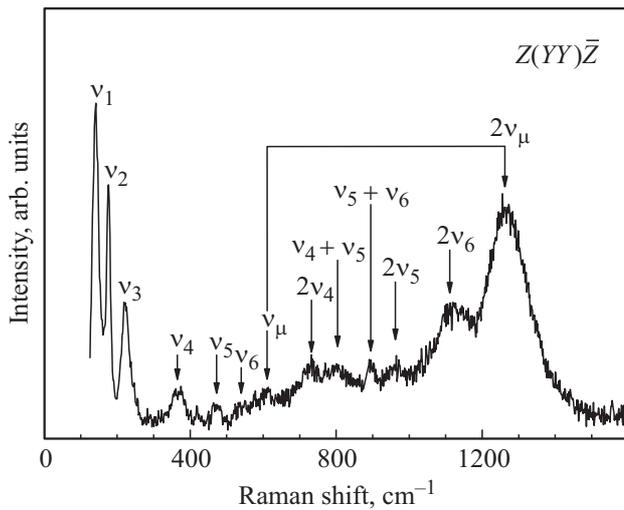


Рис. 3. Спектр КРС пленки ВФО в геометрии рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$. Линии ν_1 – ν_6 соответствуют оптическим фононам первого порядка; ν_μ — линия, отвечающая максимуму плотности состояний магнонной ветви на границе зоны Бриллюэна; полоса $2\nu_\mu$ соответствует плотности состояний двухмагнонных возбуждений; полосы $2\nu_4$ – $2\nu_6$ в интервале частот 700 – 1200 cm^{-1} обусловлены двухфононными возбуждениями.

Согласно многочисленным экспериментальным [21–25] и теоретическим [26,27] исследованиям, спектры КРС монокристаллов ВФО, обусловленные оптическими фононами первого порядка, лежат в области частот ниже 600 cm^{-1} , а наблюдающиеся высокочастотные линии обусловлены двухчастичными процессами. Спектр КРС пленки ВФО в области частот 100 – 1600 cm^{-1} для геометрии рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ приведен на рис. 3, где указаны шесть линий, соответствующих спектру первого порядка с частотами ниже 600 cm^{-1} , и высокочастотные комбинационные полосы. Отметим, что полоса вблизи 610 cm^{-1} отсутствует в спектрах монокристаллов [23,25], но часто наблюдается в спектрах пленок и керамик ВФО. Исследуя угловую зависимость фононов в керамике ВФО, Глинка с соавторами [24] впервые обратили внимание на то, что полоса вблизи 620 cm^{-1} не относится к фононам первого порядка и не имеет угловой зависимости, а удвоенное значение ее частоты соответствует достаточно интенсивной полосе 1250 cm^{-1} , которая наблюдалась ранее и интерпретировалась как двухфононная полоса [22,23,28]. Отсутствие угловой зависимости полосы вблизи 620 cm^{-1} наводит на мысль о том, что она возникает в результате нарушений правил отбора. Мы полагаем, что полоса в районе 610 – 620 cm^{-1} соответствует магнону с границы зоны Бриллюэна и активируется в спектрах КРС из-за нарушений правил отбора по волновому вектору в пленках и керамиках, где высока вероятность нарушений трансляционной симметрии из-за дефектности кристаллической структуры. В этом случае полоса 1250 cm^{-1} соответствует плотности состояний двухмагнонных возбуждений, а не исключительно двух-

фононному рассеянию. Отметим, что гигантское возрастание интенсивности и отсутствие сдвига максимума полосы вблизи 610 – 620 cm^{-1} наблюдались в спектрах КРС пленок твердых растворов BiFeO_3 – 10% RMnO_3 ($R = \text{La, Eu, Gd, Tb, Dy}$) [29], где трансляционная симметрия нарушалась за счет замещений как Fe, так и Bi в структуре ВФО. Такое поведение полосы вблизи 610 – 620 cm^{-1} подтверждает наше предположение о ее происхождении в спектрах КРС за счет беспорядка.

Несмотря на то что исчезновение полосы 1250 cm^{-1} при антиферромагнитном переходе вблизи 650 К в монокристалле ВФО наблюдали еще в 2007 г. [22], авторы последующих работ [28,30,31] „отыскали“ полосу двухмагнонного рассеяния на частотах 1490 – 1530 cm^{-1} , основываясь на оценках из первых принципов [32] константы обменного взаимодействия $J = 7.4$ meV . Поскольку частота максимума двухмагнонного рассеяния и константа обменного взаимодействия связаны простым соотношением $2\nu_\mu = J(2Sz - 1) = 29J$ (где $S = 5/2$ — спин ионов Fe^{3+} , $z = 6$ — число их ближайших соседей в структуре ВФО), то соответствующий двухмагнонный пик искали (и находили!) на частотах существенно выше 1250 cm^{-1} .

Дисперсии магнонных ветвей ВФО вдоль трех выделенных направлений (Γ – A , Γ – K и Γ – M) гексагональной зоны Бриллюэна были экспериментально определены на основе данных по рассеянию нейтронов при комнатной температуре несколько позже [33]. Согласно этим данным, энергия магнонной ветви в точке A на границе гексагональной зоны Бриллюэна превышает энергии фононных ветвей и составляет 72.5 meV (585 cm^{-1}). Определенная в [33] константа обменного взаимодействия оказалась существенно меньше (4.38 meV), что ставит под сомнение сделанное ранее [28,30,31] отнесение полосы в районе 1490 – 1530 cm^{-1} к двухмагнонному пику.

Таким образом, на основании данных [33] появление линии с частотой 610 cm^{-1} выше фононных частот первого порядка в спектре КРС исследуемой пленки мы можем объяснить активацией магнонной ветви с границы зоны Бриллюэна за счет нарушений правил отбора по волновому вектору из-за дефектов (кислородных вакансий и дислокаций) пленки. Частота максимума этой линии на 4% превышает граничную величину магнонной ветви, определенную для монокристалла [33], что может быть вызвано моноклинным искажением кристаллической структуры пленки, в которой схема разворотов кислородных октаэдров (и, возможно, их искаженность) отличается от наблюдаемой для ромбоэдрической фазы монокристалла. Поскольку частота двухмагнонного пика в спектре КРС должна быть близкой к удвоенному значению частоты магнонной ветви на границе зоны Бриллюэна, двухмагнонному рассеянию соответствует полоса 1250 cm^{-1} . При этом ее интенсивность существенно превышает интенсивность двухфононных полос, что может быть обусловлено резонансным процессом [34], поскольку энергия возбуждающего излучения

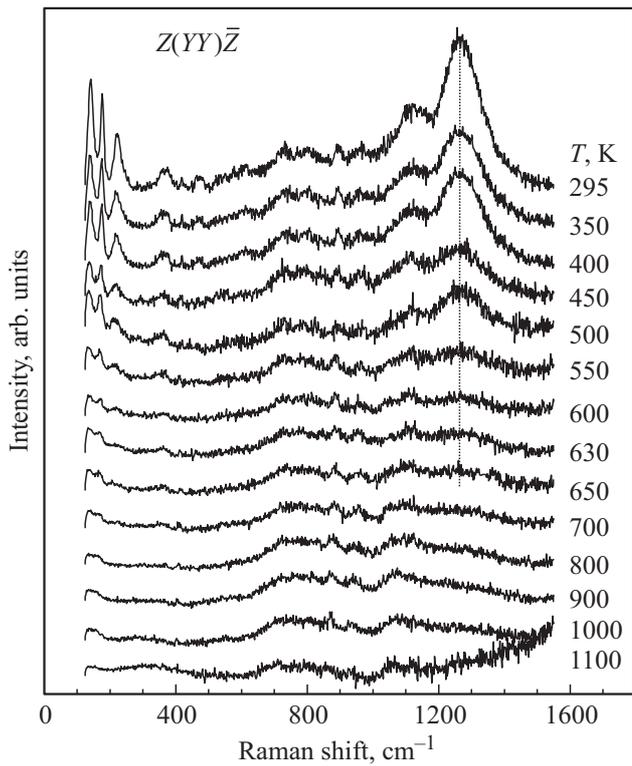


Рис. 4. Температурная зависимость спектров КРС пленки ВФО в геометрии рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$. Произведена коррекция интенсивности на температурный фактор заселенности. Пунктиром показано положение двухмагнонной полосы.

(в нашем случае 2.41 eV) близка к энергии электронного перехода (2–2.5 eV) между e_g - и t_{2g} -орбиталями ионов Fe^{3+} , причем обязательным условием резонанса является обменное взаимодействие между двумя электронами (спинами) ближайших ионов Fe^{3+} в возбужденных состояниях [35].

Далее проанализируем температурную зависимость спектров КРС пленки ВФО/(001)MgO в геометрии рассеяния $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$, приведенную на рис. 4. Антиферромагнитный переход в ВФО не связан со структурным, поэтому в спектрах нет ярких аномалий фоновых мод вблизи $T_N = 643$ К. Из анализа температурных зависимостей частот фоновых мод в пленке ВФО на подложке (111)STO признаки спин-фононного взаимодействия вблизи $T_N = 643$ К были зарегистрированы в [9]. В нашем случае частоты всех мод понижаются (рис. 5), полуширины растут, и с ростом температуры слабые линии все сложнее зарегистрировать из-за малой толщины пленки. Выше 700 К на фоне шумов удается зарегистрировать только две низкочастотные линии, частоты которых постепенно понижаются. Выше 1000 К в спектре КРС пленки визуализируются только полосы второго порядка, а в высокочастотной области (выше 1200 cm^{-1}) появляется люминесцентный фон.

При отсутствии структурного перехода интенсивность фоновых спектров второго порядка определяется квадратом температурного фактора заселенности и не может

уменьшаться с ростом температуры. Как видно из рис. 4, все полосы в интервале частот от 700 до 1200 cm^{-1} несколько уширяются, но не исчезают вплоть до 1100 К. Напротив, интенсивность полосы 1250 cm^{-1} , отнесенной к двухмагнонному рассеянию, линейно понижается с ростом температуры, и выше 650 К она отсутствует. Экстраполяция температурной зависимости интегральной интенсивности полосы 1250 cm^{-1} , приведенная на рис. 6, указывает на антиферромагнитный фазовый переход в пленке при 670 К. Как и в [19], в нашей пленке T_N

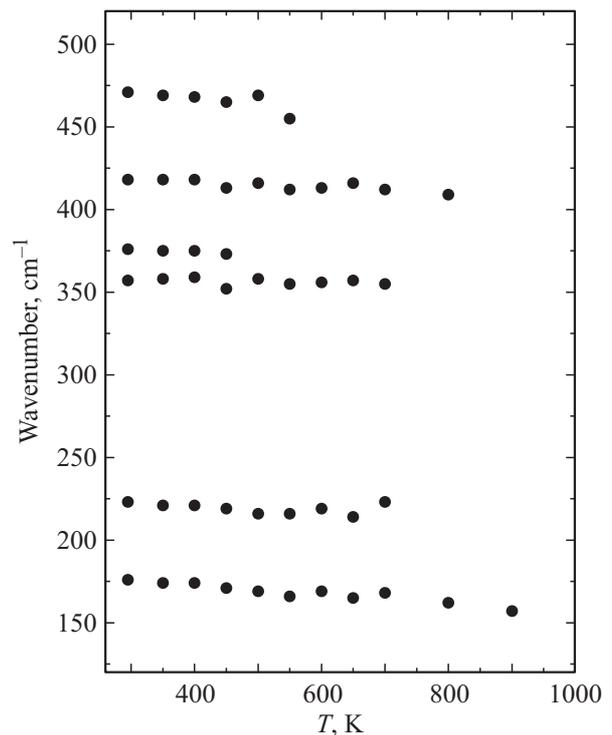


Рис. 5. Температурная зависимость частот линий в спектрах КРС, приведенных на рис. 4.

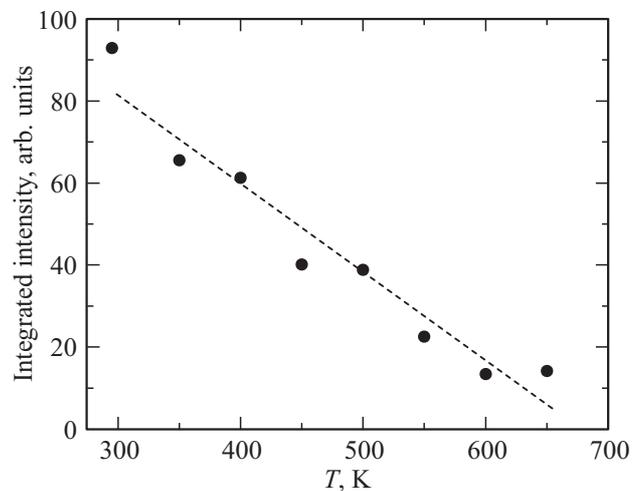


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы 1250 cm^{-1} .

незначительно смещена по сравнению со значением для монокристалла. Заметного сдвига температуры Кюри в исследованной пленке не обнаружено.

4. Заключение

Использование буферных слоев SRO/STO позволило получить эпитаксиальную пленку ВФО на подложке (001)MgO. Полученные при комнатной температуре поляризованные спектры КРС согласуются с моноклинной симметрией пленки ВФО. В спектрах КРС второго порядка наблюдается линия 610 см^{-1} , соответствующая максимуму плотности состояний магنونной ветви на границе зоны Бриллюэна и появляющаяся в спектрах КРС за счет нарушений правил отбора по волновому вектору из-за дефектов пленки. Интенсивная полоса в спектрах второго порядка с максимумом $\sim 1250\text{ см}^{-1}$ соответствует плотности состояний двухмагنونных возбуждений. На основании температурной зависимости спектров КРС первого и второго порядка установлено, что в данной пленке магнитоупорядоченное состояние существует вплоть до $\sim 670\text{ К}$.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [2] А.И. Морозов. ФТТ **56**, 833 (2014).
- [3] I. Sosnovska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichle. J. Phys. C **15**, 4835 (1982).
- [4] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [5] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. Science **299**, 1719 (2003).
- [6] X. Qi, M. Wei, Y. Lin, Q. Jia, D. Zhi, J. Dho, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll. Appl. Phys. Lett. **86**, 071 913 (2005).
- [7] M.K. Singh, H.M. Jang, S. Ryu, M.H. Jo. Appl. Phys. Lett. **88**, 042 907 (2006).
- [8] Y. Yang, J.Y. Sun, K. Zhu, Y.L. Liu, L. Wan. J. Appl. Phys. **103**, 093 532 (2008).
- [9] M.K. Singh, R.S. Katiyar. J. Appl. Phys. Lett. **109**, 07D 916 (2011).
- [10] M.K. Singh, S. Ryu, H.M. Jang. Phys. Rev. B **72**, 132 101 (2005).
- [11] M.N. Iliev, M.V. Abrashev, D. Mazumdar, V. Shelke, A. Gupta. Phys. Rev. B **82**, 014 107 (2010).
- [12] В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, Ю.И. Юзюк. УФН **179**, 909 (2009).
- [13] I.N. Leontyev, Yu.I. Yuzyuk, P.-E. Janolin, M. El-Marssi, D. Chernyshov, V. Dmitriev, Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, B. Dkhil. J. Phys.: Cond. Matter **23**, 332 201 (2011).
- [14] J.C. Yang, Q. He, S.J. Suresha, C.Y. Kuo, C.Y. Peng, R.C. Haislmaier, M.A. Motyka, G. Sheng, C. Adamo, H.J. Lin, Z. Hu, L. Chang, L.H. Tjeng, E. Arenholz, N.J. Podraza, M. Bernhagen, R. Uecker, D.G. Schlom, V. Gopalan, L.Q. Chen, C.T. Chen, R. Ramesh, Y.H. Chu. Phys. Rev. Lett. **109**, 247 606 (2012).
- [15] G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane, J. Li, J. Wang, D. Viehland. Appl. Phys. Lett. **86**, 182 905 (2006).
- [16] Ю.И. Головко, В.М. Мухортов, О.А. Бунина, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк. ФТТ **52**, 1336 (2010).
- [17] H. Liu, P. Yang, K. Yao, J. Wang. Appl. Phys. Lett. **96**, 012 901 (2010).
- [18] H. Toupet, F. Le Marrec, C. Lichtensteiger, B. Dkhil, M.G. Karkut. Phys. Rev. B **81**, 140 191(R) (2010).
- [19] I.C. Infante, S. Lisenkov, B. Dupe, M. Bibes, S. Fusil, E. Jacquet, G. Geneste, S. Petit, A. Courtial, J. Juraszek, L. Bellaiche, A. Barthélémy, B. Dkhil. Phys. Rev. Lett. **105**, 057 601 (2010).
- [20] Ю.И. Юзюк. ФТТ **54**, 963 (2012).
- [21] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. J. Magn. Magn. Mater. **310**, e367 (2007).
- [22] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 365 224 (2007).
- [23] R. Palai, H. Schmid, J.F. Scott, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **81**, 064 110 (2010).
- [24] J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, I.M. Reaney. Phys. Rev. B **83**, 020 101(R) (2011).
- [25] C. Beekman, A.A. Reijnders, Y.S. Oh, S.W. Cheong, K.S. Burch. Phys. Rev. B **86**, 020 403(R) (2012).
- [26] M.N. Iliev, M.V. Abrashev, D. Mazumdar, V. Shelke, A. Gupta. Phys. Rev. B **81**, 014 107 (2010).
- [27] А.Ф. Ревинский, В.В. Тригук, И.И. Макоед. ФТТ **56**, 1740 (2014).
- [28] M. Cazayous, A. Sacuto, D. Lebeugle, D. Colson. Eur. Phys. J. B **67**, 209 (2009).
- [29] A. Lahmar, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni. Appl. Phys. Lett. **94**, 012 903 (2009).
- [30] M.O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.-Y. Yang, Y.-H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A.P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, V. Gopalan. Appl. Phys. Lett. **92**, 022 511 (2008).
- [31] M.O. Ramirez, A. Kumar, S.A. Denev, Y.H. Chu, J. Seidel, L.W. Martin, S.-Y. Yang, R.C. Rai, X.S. Xue, J.F. Ihlefeld, N.J. Podraza, E. Saiz, S. Lee, J. Klug, S.W. Cheong, M.J. Bedzyk, O. Auciello, D.G. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, J.L. Musfeldt, A.P. Litvinchuk, V. Gopalan. Appl. Phys. Lett. **94**, 161 905 (2009).
- [32] P. Baettig, C. Ederer, N.A. Spaldin. Phys. Rev. B **72**, 214 105 (2005).
- [33] J. Jeong, E.A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G.S. Jeon, S.-A. Kim, S. Furukawa, Y.B. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, J.-G. Park. Phys. Rev. Lett. **108**, 077 202 (2012).
- [34] Y. Yang, J.Y. Sun, K. Zhu, Y.L. Liu, J. Chen, X.R. Xing. Physica B **404**, 171 (2009).
- [35] T.P. Martin, R. Merlin, D.R. Huffman, M. Cardona. Solid State Commun. **22**, 565 (1977).