

05

## Обменная симметрия в описании магнитоэлектриков

© В.П. Сахненко, Н.В. Тер-Оганесян

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: nikita.teroganessian@gmail.com

(Поступила в Редакцию 19 июля 2011 г.)

Нейтроннографические исследования многих магнитоэлектриков и соответствующий симметричный анализ указывают на то, что описание наблюдаемых в них магнитных структур требует привлечения двух и более параметров порядка, температурную близость „конденсации“ которых приходится постулировать при построении последовательной термодинамической теории. В данной работе магнитоэлектрики  $MnWO_4$ ,  $CuO$  и  $CuCl_2$  анализируются с точки зрения симметрии обменного гамильтониана. Показано, что наблюдаемые в них магнитоупорядоченные состояния индуцированы одним неприводимым представлением группы симметрии обменного гамильтониана. Это обуславливает близость соответствующих неустойчивостей на термодинамическом пути и некоторые особенности магнитоэлектриков.

### 1. Введение

Магнитоэлектрические кристаллы, характеризующиеся возникновением несобственной электрической поляризации при антиферромагнитных (АФ) фазовых переходах, демонстрируют сложные последовательности магнитоупорядоченных, несоразмерных и магнитоэлектрических фаз. В последние два десятилетия открыты целые классы подобных соединений, к числу которых, например, относятся редкоземельные манганиты  $RMnO_3$  ( $R = Eu, Gd, Dy, Tb$ ) [1],  $RMn_2O_5$  ( $R$  — редкоземельный элемент,  $Y$  и  $Bi$ ) [2] и др.

Нейтроннографические исследования многих магнитоэлектриков и соответствующий симметричный анализ указывают на то, что описание наблюдаемых магнитных структур требует привлечения двух и более параметров порядка (ПП) [3–6], температурную близость „конденсации“ которых приходится постулировать при построении последовательной термодинамической теории [7,8]. Ранее для некоторых магнитоэлектриков нами была отмечена [4,9] близость их кристаллических структур к более симметричным структурам, которые могут быть достигнуты малыми относительными смещениями составляющих их атомов. Рассматривая эти гипотетические (или существующие) более симметричные структуры как прафазы, нами показано, что разные магнитные ПП в действительности возникают в результате „расщепления“ одного многокомпонентного ПП при переходе от прафазы к наблюдаемой исходной фазе, в которой происходит АФ упорядочение. Таким образом, в согласии с концепцией одного неприводимого представления, предложенной Ландау [10], наблюдающиеся магнитоупорядоченные состояния некоторых магнитоэлектриков индуцированы одним неприводимым представлением (НП) пространственной группы (ПГ) симметрии прафазы.

Однако не для всех магнитоэлектриков даже при максимальной симметризации кристаллической структу-

ры удастся объяснить наблюдаемые магнитоупорядоченные фазы при помощи одного НП ПГ прафазы. Такая ситуация наблюдается, например, в магнитоэлектрике  $TbMnO_3$  [3], в котором последовательно конденсируются два НП ПГ прафазы, а также в  $CuCl_2$  [11], где два различных НП конденсируются одновременно. В данной работе на примере магнитных фазовых переходов в магнитоэлектриках  $MnWO_4$ ,  $CuO$  и  $CuCl_2$  мы анализируем симметрию обменного гамильтониана и показываем, что даже при отсутствии объединения НП в прафазе (как в  $CuCl_2$ ) магнитоупорядоченные состояния также индуцируются одним НП, но не ПГ прафазы, а группы симметрии обменного гамильтониана.

### 2. Обменная симметрия

Обменное взаимодействие является определяющим в формировании магнитной структуры большинства магнитоупорядоченных кристаллов. В простейшем случае обменный гамильтониан может быть записан в виде

$$H = - \sum_{nimj} J_{nimj} (\mathbf{S}_{ni} \cdot \mathbf{S}_{mj}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}_{ni}$  — спиновый оператор атома  $i$  в  $n$ -й примитивной ячейке кристалла, а  $J_{nimj}$  — обменный интеграл между атомами  $ni$  и  $mj$ . В системе спинов, превышающих  $1/2$ , в гамильтониане (1) появляются члены более высокой степени по  $(\mathbf{S}_{ni} \cdot \mathbf{S}_{mj})$ . Кроме того, возможно появление многоспинового обмена [12].

Обменный гамильтониан (1) зависит только от взаимной ориентации спинов и, следовательно, инвариантен относительно одновременного поворота всех спинов на любой угол вокруг некоторой оси. Ориентация магнитной структуры относительно осей кристалла определяется релятивистскими взаимодействиями (например, спин-орбитальное и диполь-дипольное взаимодействия), которые во многих магнетиках слабее обменных.

При построении феноменологической теории магнитных фазовых переходов в кристаллах в основном исходят из симметрии парамагнитной неупорядоченной фазы. При этом наблюдающиеся магнитные фазовые состояния классифицируют по НП ПГ симметрии парамагнитной фазы. Таким образом, учитывается точная симметрия как обменных, так и релятивистских взаимодействий. Однако симметрия обменных взаимодействий выше, чем релятивистских, и в случае, когда определяющими в возникновении магнитной структуры являются обменные силы, полностью теряется информация о симметрии обменного взаимодействия. Дополнительная симметрия обменных взаимодействий должна приводить к дополнительному вырождению состояний по обменной энергии по сравнению с вырождением, отвечающим симметрии ПГ [13]. Таким образом, необходимо сначала рассмотреть симметрию обменного гамильтониана, а затем учесть точную пространственную симметрию кристалла.

Группа симметрии обменного гамильтониана (обменная группа) является прямым произведением групп  $G_a \otimes O_s \otimes I_s$ , где  $G_a$  — ПГ кристалла, действующая только на координаты атомов,  $O_s$  — группа вращений в спиновом пространстве и  $I_s$  — инверсионная группа, содержащая два элемента — единичный и инверсию спина. Можно показать [13], что каждое НП ПГ кристалла  $d^{\{\mathbf{k}\}v}$ , характеризуемое звездой волнового вектора  $\{\mathbf{k}\}$  и входящее в перестановочное представление образующих магнитную структуру атомов, порождает НП  $d^{\{\mathbf{k}\}v} \otimes V'$  обменной группы, где  $V'$  — представление, по которому преобразуется псевдовектор. Для выяснения связи НП обменной группы с НП ПГ кристалла следует разложить ограничение представления  $d^{\{\mathbf{k}\}v} \otimes V'$  на ПГ по ее НП

$$d^{\{\mathbf{k}\}v} \otimes V' = \sum_{\mu} r_{\mu}^v d^{\{\mathbf{k}\}\mu}, \quad (2)$$

где  $r_{\mu}^v$  — коэффициенты разложения. Входящие в это разложение НП, являющиеся вырожденными с точки зрения обменной энергии, образуют обменный мультиплет. Расщепление состояний в обменном мультиплете, отвечающих различным НП ПГ, обусловлено релятивистскими анизотропными взаимодействиями и вследствие их малости по сравнению с обменной энергией мало. Поэтому магнитная структура может описываться совокупностью НП ПГ, образующих обменный мультиплет. Далее мы анализируем магнитные фазовые переходы в  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{CuCl}_2$  с точки зрения обменной симметрии.

### 3. Магнитные фазовые переходы в $\text{MnWO}_4$

Вольфрамит обладает моноклинной кристаллической структурой при комнатной температуре, описываемой ПГ  $C_{2h}^4 (P2/c)$ , и содержит два иона  $\text{Mn}^{2+}$  в элементарной ячейке. С понижением температуры  $\text{MnWO}_4$

испытывает последовательность АФ фазовых переходов при  $T_N = 13.5 \text{ K}$ ,  $T_2 = 12.7 \text{ K}$  и  $T_1 = 7.6 \text{ K}$ , приводящих к магнитоупорядоченным состояниям AF3, AF2 и AF1 соответственно [14]. Согласно нейтронографическим данным [15] структура низкотемпературной фазы AF1 описывается волновым вектором  $(\pm 1/4, 1/2, 1.2)$ , в то время как структура несоразмерных фаз AF2 и AF3 — волновым вектором  $(-0.214, 1/2, 0.457)$ . Электрическая поляризация  $P_b$  в  $\text{MnWO}_4$  возникает в фазе AF2 вдоль оси  $b$  кристалла.

Последовательность магнитных фазовых переходов в  $\text{MnWO}_4$  можно описать, исходя из точки  $(1/4, 1/2, 1/2)$  зоны Бриллюэна [4]. Это предположение основывается на том, что низкотемпературная соразмерная фаза имеет именно такой волновой вектор, в то время как несоразмерные фазы имеют близкие к нему значения волнового вектора. В этой точке зоны Бриллюэна ПГ  $C_{2h}^4$  обладает двумя НП  $G_1$  и  $G_2$ . Нейтронографические исследования [15] показывают, что фазовый переход при  $T_N$  связан с неустойчивостью по  $G_1$ , тогда как при  $T_1 < T < T_2$  дополнительно конденсируется НП  $G_2$ . Таким образом, фаза AF2 характеризуется НП  $G_1$  и  $G_2$ , а фазы AF1 и AF3 — НП  $G_1$ .

Для построения обменных мультиплетов необходимо построить перестановочное представление на атомах Mn для звезды вектора  $\mathbf{k} = (1/4, 1/2, 1/2)$ . Примитивная ячейка вольфрамита содержит два атома Mn с координатами  $\text{Mn}_1 = (1/2, 0.6853, 1/4)$  и  $\text{Mn}_2 = (1/2, 0.3147, 3/4)$  [15]. Звезда волнового вектора содержит два луча  $\mathbf{k}_1 = (1/4, 1/2, 1/2)$  и  $\mathbf{k}_2 = (-1.4/, 1/2, 1/2)$ . Скалярные функции на атомах  $\text{Mn}_1$  и  $\text{Mn}_2$  можно представить в виде

$$\varphi_1 = \varphi_1^1 \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{t}) + \varphi_1^2 \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{t}),$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^1 \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{t}) + \varphi_2^2 \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{t}),$$

где  $\mathbf{t}$  — вектор трансляции. Четырехмерный вектор состояния  $(\varphi_1^1, \varphi_1^2, \varphi_2^1, \varphi_2^2)$  преобразуется под действием элементов ПГ по представлению, разбивающемуся на сумму НП  $G_1 \oplus G_2$ .

Каждое из НП, входящих в перестановочное представление, образует обменный мультиплет. НП обменной группы, соответствующими этим двум мультиплетам, являются  $G_1 \otimes V'$  и  $G_2 \otimes V'$ , а индуцируемые ими магнитные структуры имеют относительную ориентацию спинов соответственно скалярным структурам порождающих их перестановочных представлений. Разложение ограничения НП полученных мультиплетов на ПГ по ее НП имеет вид  $G_1 \otimes V' = G_1 \oplus 2G_2$  и  $G_2 \otimes V' = 2G_1 \oplus G_2$ . Нейтронографические данные [15] свидетельствуют о том, что наблюдающиеся в отсутствии внешних полей магнитные структуры индуцированы мультиплетом  $G_2 \otimes V'$ . В магнитоупорядоченных фазах конденсируются следующие НП ПГ: AF3 —  $G_1$ , AF2 —  $G_1 \oplus G_2$ , AF1 —  $G_1$ .

Ранее [4] нами было показано, что моноклинную структуру  $\text{MnWO}_4$  можно рассматривать как слабо

искаженную орторомбическую решетку, описываемую ПГ  $D_{2h}^5$  ( $Pmcm$ ),  $Z = 2$ . Такая симметризация сохраняет объем элементарной ячейки и, следовательно, вектор модуляции  $\mathbf{k} = (1/4, 1/2, 1/2)$ . В этой точке зоны Бриллюэна ПГ  $D_{2h}^5$  имеет одно четырехмерное НП  $P_1$ , входящее один раз в перестановочное представление ионов  $Mn^{2+}$ . Таким образом, мультиплеты  $G_1 \otimes V'$  и  $G_2 \otimes V'$  при симметризации объединяются в один мультиплет  $P_1 \otimes V'$ , ограничение которого на ПГ представляется в виде  $P_1 \otimes V' = 3P_1$ .

#### 4. Магнитные фазовые переходы в CuO

Недавно обнаруженное возникновение электрической поляризации при антиферромагнитном фазовом переходе в оксиде меди CuO открывает новые перспективы создания магнитоэлектриков со значительно более высокими температурами Кюри [16]. При комнатной температуре CuO обладает моноклинной решеткой, описываемой ПГ  $C_{2h}^6$  ( $C2/c$ ), с моноклинным углом  $\beta \sim 99^\circ$  [17]. С понижением температуры CuO испытывает два магнитных фазовых перехода при  $T_{N2} = 230$  К и  $T_{N1} = 213$  К, приводящих к магнитоупорядоченным состояниям AF2 и AF1 соответственно. Фаза AF2 является длиннопериодически модулированной с волновым вектором  $(0.506, 0, -0.483)$  (здесь мы используем элементарную ячейку для определения зоны Бриллюэна), в то время как фаза AF1 является соразмерной и характеризуется вектором  $\mathbf{k} = (1/2, 0, -1/2)$  [16,18]. Электрическая поляризация  $P_b$  вдоль оси  $b$  возникает в фазе AF2.

В точке  $\mathbf{k} = (1/2, 0, -1/2)$  ПГ  $C_{2h}^6$  имеет два двумерных НП  $B_1$  и  $B_2$  и перестановочное представление для ионов  $Cu^{2+}$  распадается на прямую сумму  $B_1 \oplus B_2$ . Ограничения соответствующих обменных мультиплетов распадаются на прямые суммы  $B_1 \otimes V' = B_1 \oplus 2B_2$  и  $B_2 \otimes V' = 2B_1 \oplus B_2$ . В магнитоупорядоченных фазах конденсируются следующие НП ПГ: AF2 —  $B_1 \oplus B_2$ , AF1 —  $B_2$  [16].

Аналогично  $MnWO_4$  кристаллическую структуру CuO можно представить как слабо искаженную структуру, описываемую ПГ  $D_{2h}^{20}$  ( $Cccm$ ) [9]. Точка  $\mathbf{k} = (1/2, 0, -1/2)$  сохраняет свое положение в ромбической решетке. В этой точке зоны Бриллюэна ПГ  $D_{2h}^{20}$  обладает одним четырехмерным НП  $A_1$ , входящим один раз в перестановочное представление ионов  $Cu^{2+}$  и генерирующим обменный мультиплет  $A_1 \otimes V'$ , ограничение которого на ПГ представляется в виде  $A_1 \otimes V' = 3A_1$ .

#### 5. Магнитные фазовые переходы в $CuCl_2$

Хлорид меди  $CuCl_2$  обладает моноклинной решеткой, описываемой ПГ  $C_{2h}^3$  ( $C2/m$ ) [19]. При  $T_N = 24$  К  $CuCl_2$  испытывает фазовый переход в пространственно-модулированное магнитоупорядоченное состояние, характе-

ризующееся волновым вектором  $(1, 0.226, 0.5)$  [20]. Антиферромагнитный фазовый переход сопряжен с возникновением электрической поляризации в плоскости  $ac$  кристалла [11].

В отличие от  $MnWO_4$  и  $CuO$ , демонстрирующих переход в соразмерную фазу, в  $CuCl_2$  модулированный магнитный порядок сохраняется вплоть до самых низких температур. Однако наблюдающийся волновой вектор близок к соразмерному  $(1, 1/4, 1/2)$ , что позволяет строить теорию фазовых переходов именно с этим волновым вектором, а пространственную модуляцию учесть при помощи инвариантов Лифшица [21]. В этой точке зоны Бриллюэна ПГ  $C_{2h}^3$  обладает двумя двумерными НП  $U_1$  и  $U_2$ . Перестановочное представление для ионов  $Cu^{2+}$  также двумерно и соответствует НП  $U_1$ . Таким образом, имеется всего один обменный мультиплет  $U_1 \otimes V'$ , ограничение которого на ПГ распадается на сумму  $U_1 \otimes V' = U_1 \oplus 2U_2$ . Анализ показывает, что по НП  $U_1$  преобразуется  $y$ -компонента магнитного момента, а по  $U_2$  — компоненты  $x$  и  $z$ . Нейтронографические данные показывают, что в возникающей магнитной структуре происходит вращение магнитных моментов в плоскости  $bc$  кристалла. Следовательно, в точке перехода конденсируются оба НП ПГ  $U_1$  и  $U_2$ .

Моноклинная структура  $CuCl_2$  допускает две различных прафазы. Некоторые аналоги  $CuCl_2$  (например,  $NiI_2$  и  $CdCl_2$  [22]) обладают ПГ  $D_{3d}^5$  ( $R\bar{3}m$ ). Симметризация структуры  $CuCl_2$  до  $D_{3d}^5$  требует, однако, достаточно большого изменения параметров решетки (около 10%). Другой возможной прафазой является ромбическая структура  $D_{2h}^{23}$  ( $Fmmm$ ). В обоих случаях симметризация не приводит к объединению НП  $U_1$  и  $U_2$ . Однако анализ показывает, что использование прафазы необходимо для объяснения поведения  $CuCl_2$  в магнитных полях [11]. Преимущество одного из вариантов симметризации относительно другого (наличие или отсутствие псевдоромбоэдрической симметрии) также может быть установлено, например, по изучению поведения  $CuCl_2$  в магнитном поле.

#### 6. Заключение

Выше нами рассмотрены магнитные фазовые переходы в магнитоэлектриках  $MnWO_4$ ,  $CuO$  и  $CuCl_2$  с точки зрения симметрии обменного гамильтониана. Во всех этих случаях в формировании магнитных структур участвуют два различных НП ПГ. В  $MnWO_4$  второе НП конденсируется в промежуточной фазе AF2. В  $CuO$  и  $CuCl_2$  переход из парамагнитной фазы сопряжен с одновременной конденсацией двух НП. Анализ симметрии обменного гамильтониана показывает, что магнитоупорядоченные состояния в рассмотренных мультиферроиках индуцированы одним НП обменной группы. Релятивистские анизотропные взаимодействия обуславливают расщепление обменных мультиплетов по НП пространственной группы, однако их малость приводит к близости соответствующих неустойчивостей на термодинамическом пути.

Показано, что для рассмотренных магнитоэлектриков удается ввести в рассмотрение прафазу. Такой подход обладает рядом преимуществ. Для  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{CuO}$  обнаруживается, что последовательность фазовых переходов в них может быть описана при помощи одного НП ПГ прафазы, что отражает наличие в прафазе более высокой симметрии анизотропных взаимодействий по сравнению с парамагнитной фазой. Для  $\text{CuCl}_2$  симметризация не приводит к объединению представлений, а одновременная конденсация двух различных НП может быть объяснена только обменным вырождением. Несмотря на это, использование прафазы для  $\text{CuCl}_2$ , как и для  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{CuO}$ , позволяет более точно учесть влияние на картину фазовых переходов внешних воздействий (например, внешнее магнитное поле). Так, например, как показано нами ранее [4] для  $\text{MnWO}_4$ , расщепление четырехмерного НП  $P_1$  орторомбической прафазы пропорционально произведению компонент магнитного поля  $H_x H_z$ .

Во всех рассмотренных магнитоэлектриках электрическая поляризация возникает вследствие наличия взаимодействия типа  $(a_1 a_2 + b_1 b_2) P_\alpha$ , где магнитные ПП  $(a_1, b_1)$  и  $(a_2, b_2)$  преобразуются по двум различным НП парамагнитной ПГ, а  $P_\alpha$  — компонента электрической поляризации ( $\alpha = y$  для  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{CuO}$  и  $\alpha = x, z$  для  $\text{CuCl}_2$ ). В  $\text{MnWO}_4$  фазовый переход AF3–AF2 является собственно сегнетоэлектрическим и характеризуется расходимостью температурной зависимости диэлектрической восприимчивости, так как в фазе AF3 конденсируется ПП  $(a_1, b_1)$  и возникает билинейная связь между  $(a_2, b_2)$  и  $P_y$ . Следовательно, температурная зависимость электрической поляризации имеет вид  $P_y \sim \sqrt{T_c - T}$ , где  $T_c$  — температура возникновения поляризации. В то же время в  $\text{CuO}$  и  $\text{CuCl}_2$  фазовый переход из парамагнитной фазы, связанный с одновременной конденсацией двух различных НП ПГ, является несобственным сегнетоэлектрическим переходом и характеризуется скачком диэлектрической восприимчивости.

Необходимо также отметить наличие других магнитоэлектрических взаимодействий, возникающих вместе с инвариантами Лифшица [21]. Для  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{CuO}$  такие инварианты имеют вид  $a_i b_i (a_i^2 - b_i^2) P_\alpha$ , в то время как для  $\text{CuCl}_2$  —  $a_i b_i (a_i^6 - 7a_i^4 b_i^2 + 7a_i^2 b_i^4 - b_i^6) P_y$  ( $i = 1, 2, \alpha = x, z$ ). Эти взаимодействия имеют более высокую степень по магнитному ПП и, следовательно, индуцируемая поляризация будет иметь более высокий порядок малости. Однако в этих случаях для возникновения поляризации необходима конденсация только одного НП ПГ, и такой механизм может проявляться в низкотемпературных фазах  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{CuO}$ .

## Список литературы

- [1] T. Kimura, G. Lawers, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez. Phys. Rev. B **71**, 224 425 (2005).
- [2] H. Kimura, S. Kobayashi, S. Wakimoto, Y. Noda, K. Kohn. Ferroelectrics **354**, 77 (2007).
- [3] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, J.W. Lynn. Phys. Rev. Lett. **95**, 087 206 (2005).
- [4] V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 226 002 (2010).
- [5] B. Mettout, P. Tolédano, M. Fiebig. Phys. Rev. B **81**, 214 417 (2010).
- [6] P. Tolédano, N. Leo, D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, T. Hoffmann, D. Meier, M. Fiebig. Phys. Rev. Lett. **106**, 257 601 (2011).
- [7] A.B. Harris. Phys. Rev. B **76**, 054 447 (2007).
- [8] P. Tolédano, B. Mettout, W. Schranz, G. Krexner. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 065 901 (2010).
- [9] В.П. Сахненко, Н.В. Тер-Оганесян. Кристаллография **56**, 1149 (2011).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [11] S. Seki, T. Kurumaji, S. Ishiwata, H. Matsui, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, T. Hasegawa, Y. Tokuta. Phys. Rev. B **82**, 064 424 (2010).
- [12] Э.Л. Нагаев. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. Наука, М. (1988). 232 с.
- [13] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтроннография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). Т. 2. 312 с.
- [14] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima. Phys. Rev. Lett. **97**, 097 203 (2006).
- [15] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet, H. Fuess. Phys. Rev. B **48**, 6087 (1993).
- [16] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez. Nature Mat. **7**, 291 (2008).
- [17] B.X. Yang, T.R. Thurston, J.M. Tranquada, G. Shirane. Phys. Rev. B **39**, 4343 (1989).
- [18] M. Aïn, A. Menelle, B.M. Wanklyn, E.F. Bertaut. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 5327 (1992).
- [19] P.C. Burns, F.C. Hawthorne. Am. Miner. **78**, 187 (1993).
- [20] M.G. Banks, R.K. Kremer, C. Hoch, A. Simon, B. Ouladiaz, J.-M. Broto, H. Rakoto, C. Lee, M.-H. Whangbo. Phys. Rev. B **80**, 024 404 (2009).
- [21] V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian. Ferroelectrics **400**, 12 (2010).
- [22] S.R. Kuindersma, J.P. Sanchez, C. Haas. Physica **111B**, 231 (1981).