Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 7, с. 457 – 462

О сегнетоэлектрической поляризации мультиферроика-полупроводника $CuCrO_2$ при различном внешнем давлении

С. А. Пикин[1)]

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 февраля 2014 г.
После переработки 5 марта 2014 г.

Рассмотрен мультиферроик-полупроводник $CuCrO_2$, в котором при наличии свободных носителей заряда возможны встречные домены в сегнетоэлектрической фазе. Изучены немонотонные зависимости его электрической поляризации и коэрцитивного поля от давления и роль топологических дефектов. Хиральность доменов жестко связана с ориентацией их поляризации.

DOI: 10.7868/S0370274X14070078

1. В работе [1] изучалось влияние давления на магнитоэлектрические свойства мультиферроика с треугольной решеткой антиферромагнетика $CuCrO_2$. Было обнаружено, что температура магнитного перехода в спин-спиральную сегнетоэлектрическую упорядоченную фазу резко увеличивается с повышением внешнего давления p. Вместе с тем амплитуда спонтанной поляризации ниже температуры Нееля T_N исчезала при давлении 8 ГПа. Коэрцитивное поле для переполяризации быстро возрастало с повышением давления p. Эти явления были интерпретированы как перестройка доменной магнитоэлектрической структуры. Качественно они могут свидетельствовать о фазовом переходе сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик, температура которого повышается с ростом давления.

С усилением межслоевого взаимодействия (ферромагнитного) из-за уменьшения расстояния между слоями слоистый кристалл становится все более трехмерным в смысле коррелированности треугольных решеток этих слоев вдоль c-оси. Это сопровождается ростом температуры Нееля T_N (с 24 K при $p = 0$ до 45 K при $p = 10.2$ ГПа [1]) и ослаблением аномалии диэлектрической проницаемости от примерно $(T_N - T)^{-1}$ в плоском случае до примерно $(T_N - T)^{-1/2}$ в трехмерном случае. Такое значение T_N В $CuCrO_2$ при больших p характерно для семейства $ACrO_2$ (где A = Ag, Cu, Li, Na) со значительным межслоевым взаимодействием: известно, что $T_N \approx 39$ K для $NaCrO_2$ и $T_N \approx 59$ K для $LiCrO_2$ при $p = 0$.

Кристаллы $A^{1+}Cr^{3+}O_2^{-2}$ обладают некоторыми общими чертами: они являются широкозонными полупроводниками p-типа и обладают антиферромагнитными свойствами. Спины в этих кристаллах расположены в треугольной квазидвумерной решетке антиферромагнетика, причем в таких антиферромагнетиках внутриплоскостные Cr–Cr магнитные взаимодействия много больше межплоскостных взаимодействий Cr–O–A–O–Cr. Это, как правило, приводит к спиновым фрустрациям и мультиферроидному поведению, т.е. к существованию сегнетоэлектричества, вызванного магнитным упорядочением, например в делафосситах мультиферроиках $CuCrO_2$ и $CuFeO_2$ [2, 3]. Сегнетоэлектрическая поляризация в них на два-три порядка меньше, чем в обычных сегнетоэлектриках [1]. Заметим, что в $LiCrO_2$ сегнетоэлектрические свойства отсутствуют.

2. Монокристалл $CuCrO_2$ со структурой делафоссита, имеющий запрещенную зону шириной $E_g \approx 3.1$ эВ, претерпевает сегнетоэлектрический переход ниже $T_N = 24$ K (переход с изменением симметрии $R\bar{3}m \to C_2/m$) [1–3]. Симметрия кристалла запрещает существование оси второго порядка, перпендикулярной волновому вектору геликоида. Электрическая поляризация была измерена после охлаждения в приложенном поле $E = 5$ МВ/м. Как и в случае кристалла $CuFeO_2$, установлено, что хиральность магнитного геликоида и направление электрического поля, приложенного вдоль оси второго порядка (одной из трех), например [110], жестко скоррелированы (рис. 1): знак хиральности изменяется при изменении направления поля на противоположное.

[1)]e-mail: pikin@ns.crys.ras.ru

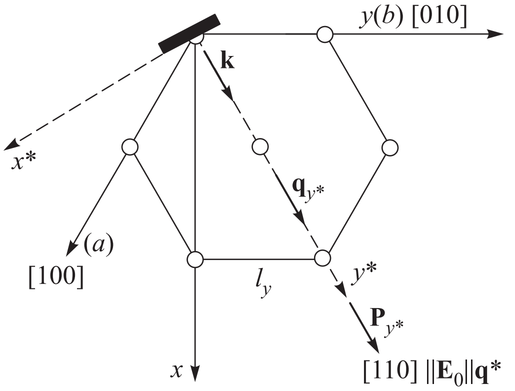

Рис. 1. Проекция на плоскость (xy) (или (ab)) ячейки с группой симметрии $\mathrm{R\bar{3}m}$. Показаны вектор магнитного рассеяния $\mathbf{k}$, волновой вектор q_{y^*}, плоскость вращения спинов (прямоугольник), направление поляризации P_{y^*}. Ионы Cr^{3+} обозначены кружками

Вообще в $CuCrO_2$ имеется 6 доменных структур, отличающихся тремя структурными доменами, каждый из которых соответствует двум хиральным состояниям разного знака [1]. Сегнетоэлектрическая (FE) фаза в каждой из трех структур, повернутых на 120°, разбивается на встречные домены с поляризациями разного знака (рис. 2). Фаза

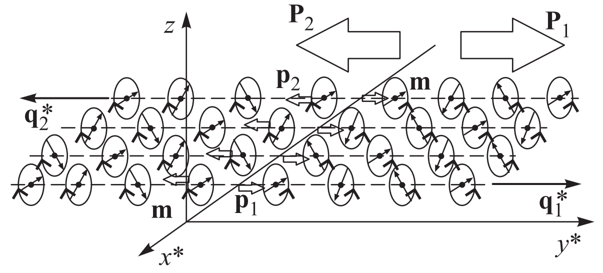

Рис. 2. Встречные *хвост-к-хвосту* домены в плоскости (x^*y^*) слоистого по оси z кристалла мультиферроика-полупроводника со свободными носителями заряда – дырками. Показаны поляризации $\mathbf{P}$ и несоразмерные волновые векторы $\mathbf{q}^*$ в соседних доменах, поляризации $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ и намагниченности $\mathbf{m}$ элементарных ячеек. Ионы Cr^{3+} обозначены темными кружками

FE со встречными доменами (FE_d-фаза) походит на антисегнетоэлектрическую (AFE) фазу (идеализированную картину слоистого кристалла без дефектов см. на рис. 3a) в зависимости от размера слоев по оси y. В трехмерном (объемном) кристалле $CuCrO_2$ возможно появление доменных стенок типа *хвост-к-хвосту* и *голова-к-голове* и топологических дефектов – искривленных ядер-нитей у вихрей, не устраняемых никакими непрерывными деформациями (см. рис.3b). Они наблюдались экспериментально в мультиферроике-полупроводнике h-$REMnO_3$ и формировали заряженные сегнетоэлектрические доменные стенки [4–6]. Из термодинамических соображений следует, что появление пар вихрь–антивихрь и искривленных ядер вихрей более выгодно при высоких температурах из-за энтропийного фактора [4].

Для наблюдения поляризации в объемном кристалле $CuCrO_2$ со встречными доменами требуется приложение коэрцитивного поля, зависящего от концентрации свободных носителей заряда и числа дефектов, создающих пиннинг рассматриваемых доменных стенок. Таким образом, коэрцитивное поле может резко возрастать при повышении давления в трехмерном случае.

Заметим, что коэрцитивное поле E_{coer} очень мало в двумерном случае, т.е. в отсутствие корреляций между слоями, когда спиновая анизотропия в них мала. Направление сегнетоэлектрической поляризации, связанной с геликоидами, имеет в такой треугольной решетке большую свободу.

В кристаллах с большим числом свободных носителей заряда, например в полупроводниковых кристаллах, каковыми являются полупроводники p-типа $CuCrO_2$ и $LiCrO_2$, имеет место изгиб зоны за счет разности потенциалов между доменными стенками *голова-к-голове* и *хвост-к-хвосту*. Последняя составляет порядка E_g/e, где E_g – щель между зонами, e – абсолютное значение заряда электрона. Изгиб зоны создает концентрацию свободных носителей, способствующих экранированию поляризации. В [7] дана оценка поля E^* внутри доменов и давления на стенку. Соответствующее поле E^* в домене толщиной $Y/2$ есть $E^* = 2E_g/eY$. Оно является частично компенсированным деполяризующим полем внутри поперечного домена. Давление, испытываемое доменной стенкой в слабом поле E_0, по порядку величины составляет [7]

$$p = (\varepsilon_f/\varepsilon^*)(2P^* + \sigma_f)E_0 = 4\varepsilon_f(E_g/eY)E_0, \qquad (1)$$

где $\varepsilon^* + \chi = \varepsilon_f$, χ – восприимчивость кристалла при $P = P^*$. Противоположно направленные поляризации в слоях 1 и 2 равны $P_1 = P^* + \chi E_0$ и $P_2 = -P^* + \chi E_0$.

Дефекты, которые всегда существуют в реальных кристаллах, вызывают пиннинг доменных стенок. При малом давлении на стенку из-за такого пиннинга ее положение стабилизируется. Чтобы дать возможность доменной стенке двигаться, давление p из (1) должно стать больше максимума p_{pinn} (стабилизирующего давления). Таким образом, согласно

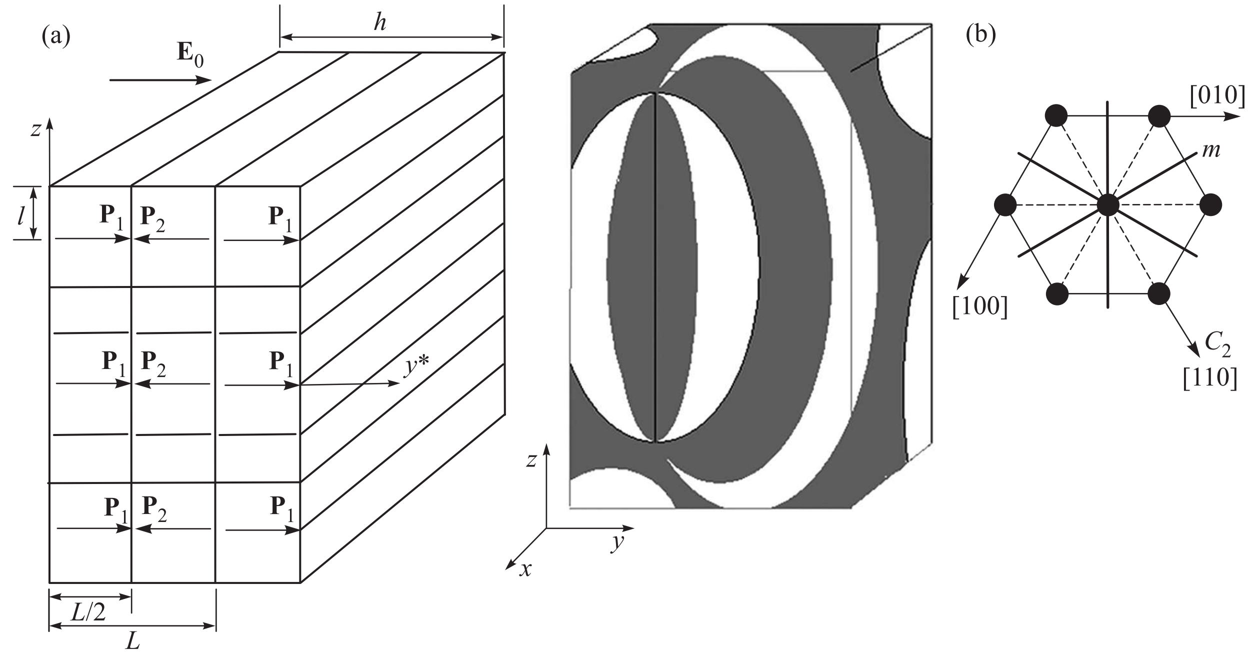

Рис. 3. Структура встречных доменов. (a) – Идеализированная картина без дефектов. Показаны периодическая структура доменов *голова-к-голове* и *хвост-к-хвосту*, период Y, ширина доменов $Y/2$, поляризации встречных доменов $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$, внешнее электрическое поле $\mathbf{E}_0$, поле внутри домена $\mathbf{E}^*$ и толщина слоя (длина элементарной ячейки) l. (b) – Дефект с искривленными областями поляризации разного знака, образующими доменные стенки типа *хвост-к-хвосту* и *голова-к-голове*. В данном случае его ядро (темная нить) не искривлено. Показана симметрия элементарной ячейки с тремя осями C_2 и тремя плоскостями m

(1) периодическая доменная структура в FE_d становится стабильной, когда размер доменов $Y_d/2$ равен

$$Y_d/2 = 2\varepsilon_f(E_g/e)E_0/p_{\mathrm{pinn}}. \qquad (2)$$

Вообще говоря, повышенная концентрация дырок в полупроводнике ведет к стабилизации встречных доменов с противоположно направленной электрической поляризацией [8–10].

В обычных сегнетоэлектриках с системой 180-градусных доменов экранирование уменьшает энергию деполяризующего поля с увеличением концентрации свободных носителей и, соответственно, увеличивает ширину доменов [11] в отличие от ситуации со встречными доменами. Последние существуют в объеме и могут образовывать узкопериодическую систему с поверхностями доменов, перпендикулярными к вектору поляризации.

3. В кристаллических классах 2 возможно появление электрической поляризации P ниже T_{N} благодаря магнитоупругому взаимодействию [1, 12, 13]. Ее наблюдение возможно, если достаточно велики значения пьезоэлектрических коэффициентов и механические деформации, существующие благодаря магнитострикции. Феноменологически этот эффект можно объяснить наличием пьезоэлектрических свойств. Здесь теория Ландау используется с обобщением на взаимодействие спиновой модулированной структуры (ее несоразмерного волнового числа) с поляризацией, обусловленной пьезоэффектом. Особенность данного явления – зависимость волнового вектора $\mathbf{q}$ от ведущего параметра фазового перехода первого рода – намагниченности $\mathbf{M}$. В частности, было показано, что во всем объеме сегнетоэлектрика с заряженными доменными стенками (FE_d) встречные домены существуют в виде слоев, плоскости которых перпендикулярны оси [110] (ось y^*). Поляризация слоистого монокристалла должна наблюдаться в базисной плоскости параллельно осям геликоидов, направленным вдоль [110], т.е. оси y^*. Хиральность геликоидов жестко связана с ориентацией поляризации. Хиральность спинового геликоида меняет свой знак на обратный при смене направления электрической поляризации в этой подрешетке.

Суммирование произведений компонент намагниченности в деформациях u_{ik} по подрешеткам слоя показывает, что деформация, возникающая благодаря магнитоупругому взаимодействию, например $u_{xx} = u_{yy}$, есть следствие перехода в антиферромагнитное состояние с компонентами намагниченности подрешеток слоистого кристалла M_{0x} и M_{0y} ($M^2 = M_{0x}^2 + M_{0y}^2$). В отсутствие внутренних напряжений с учетом всех магнитострикционных эффектов имеем $u_{xx} = u_{yy} = \mu M^2$, где μ – есть эффективная магнитоупругость. Механическое напряжение $\sigma_{xx} = \lambda u_{xx}$, где λ – эффективная жесткость слоя. Таким образом $\sigma_{xx} = \lambda\mu M^2$. Вдоль оси y^* в плоскости (xy) возможно появление объемной поляризации P_{y^*}. Величина $\mathbf{P}$ имеет компоненты

$$P_x = (\sqrt{3}/2)P_{y^*} = d_{xxx}\sigma xx \text{ и } P_y = (1/2)P_{y^*} = d_{yxx}\sigma_{xx}, \quad (3)$$

где d_{xxx} и d_{yxx} – пьезокоэффициенты, меняющие свой знак при инверсии координат, σ_{xx} – механическое напряжение в слое xy. Упоминавшаяся малость поляризации в делафосситах может объясняться слабостью пьезоэффекта.

Благодаря пьезоэффекту и возникновению намагниченности геликоида $\mathbf{L}$ с компонентами

$$L_{x^*} = L\cos(q_{y^*}y^*) \text{ и } Lz^* = L\sin(q_{y^*}y^*) \quad (4)$$

в фазе C_2/m появляется геликоидальная структура спинов S с несоразмерным волновым вектором q_{y^*} вдоль оси y^*. Здесь

$$q_{y^*}L^2 = L_{x^*}\partial L_z/\partial y^* - L_z\partial L_{x^*}/\partial y^*, \quad L^2 = L_{x^*}^2 + L_z^2. \quad (5)$$

В термодинамическом потенциале Φ для фазы FE_d при наличии модуляции спинов и постоянной поляризации должен иметь место инвариант

$$\nu q_{y^*}P_{y^*} = 2\zeta q_{y^*}M^2L^2, \quad (6)$$

где $\langle\mathbf{M}^2\rangle = M_{0x}^2 + M_{0y}^2 + L^2$, ν – скалярный параметр взаимодействия, имеющий спин-орбитальную природу, а псевдоскаляр $\zeta = \nu\lambda\mu d_{yxx}$ есть параметр хиральности.

В выражение для Φ необходимо внести член $P_{y^*}E^* = 2d_{yxx}\lambda\mu M^2E^*$ с учетом того, что векторы $\mathbf{P}_{y^*}$ и $\mathbf{E}^*$ направлены противоположно. Здесь E^* – упомянутое выше частично компенсированное деполяризующее поле внутри поперечного домена. В результате ниже температуры Нееля выражение для Φ как функции q_{y^*}, M^2, L^2 (при нулевом внешнем давлении) записывается в виде

$$\Phi = AM^2 + aL^2 + BL^4 + CM^4 + $$
$$+ bM^2L^2 + tq_{y^*}L^2 + \zeta q_{y^*}M^2L^2. \quad (7)$$

Здесь $A = \alpha_M(T - T_{0M}) + \delta$, $a = \alpha_L(T - T_{0L})$, B, b, C, α_M, α_L и t положительны, T_{0M} и T_{0L} – температуры переходов без учета возмущений, а направление взято в плоскости (xz) (см. рис. 3а). Намагниченности подрешеток $\mathbf{M}$ в рассматриваемой треугольной системе спинов являются одинаковыми по абсолютной величине M, но отличаются своей ориентацией, образуя решетку (рис. 1). Предпоследний и последний вклады в (7) обусловлены наличием инвариантов $\mathbf{L}\partial^2\mathbf{L}/\partial y^2$ и $d_{yxx}(\mathbf{L}\times\mathrm{rot}\mathbf{L})_y$ соответственно.

При фазовом переходе по намагниченности из минимизации (7) по переменным q_{y^*}, L^2 и M^2 в пренебрежении величинами порядка λ^2 и b^2/BC, находим

$$q_{y^*} \approx -(\zeta/2t)M^2. \quad (8)$$

Термодинамические переменные L^2 и M^2 зависят от температуры T и соответствующих температур переходов T_M и T_L, которые могут быть близки к T_N. С точностью до считающихся малыми членов, пропорциональных $1/B$ и $1/C$, температуры T_M и T_L приближенно равны

$$T_M \approx T_{0M} + (b\alpha_L/2B\alpha_M)(T_{0M} - T_{0L} - \delta/\alpha_M), \quad (9)$$

$$T_L \approx T_{0L} - (b\alpha_M/2C\alpha_L)(T_{0M} - T_{0L} - \delta/\alpha_M). \quad (10)$$

Температуры T_M и T_L в (9) и (10) для фазы FE_d, вообще говоря, могут различаться. При этом $T_M > T_L$, если L рассматривается как возмущение, а магнитострикционный переход в антиферромагнитную фазу происходит по переменной M. Если разность $T_{0M} - T_{0L}$ мала, то T_M и T_L близки. На опыте [14] наблюдается разница порядка 1 К между точками T_2 и T_1 переходов в хиральную мультиферроидную ($q_{y^*} \neq 0$, $M^2 \neq 0$, $L^2 \neq 0$) и в нехиральную антиферромагнитную ($\langle q_{y^*}\rangle = 0$, $M^2 \neq 0$, $L^2 = 0$) фазы соответственно. Разность $T_M - T_L$ зависит от ширины встречных доменов Y_d. Она положительна, если

$$(T_{0M} - T_{0L})[1 + (b\alpha_L/2B\alpha_M) + (b\alpha_M/2C\alpha_L)] \geq$$
$$\geq [(b\alpha_L/2B\alpha_M) + (b\alpha_M/2C\alpha_L)](\delta/\alpha_M), \quad (11)$$

где в поперечных доменах $\delta \sim E^* = 2E_g/eY_d$. Чем больше число свободных носителей и меньше ширина запрещенной зоны E_g, тем согласно (1) уже поперечные домены и больше разность $(T_M - T_L) \sim Y_d^{-1}$. Таким образом, эта поправка возрастает с уменьшением ширины поперечных доменов. Из (11) видно, что при конечных Y_d разность $T_{0M} - T_{0L}$ не может быть равна нулю. Равенство $T_M = T_L$ выполняется при достаточно больших значениях ширины Y_d (малых величинах δ) и малой разности $T_{0M} - T_{0L}$.

Если $\mathbf{L} = 0$, то мы имеем дело с двумерным случаем, когда ферромагнитная связь между соседними слоями очень мала и можно говорить лишь о флуктуациях компонент спинов S_z с соответствующими q_y. При $\mathbf{L} \neq 0$ можно говорить о трехмерном случае, когда имеется ферромагнитная связь между соседними слоями и образец в среднем обладает геликоидальной намагниченностью. Когда образец состоит из несвязанных двумерных слоев, направления $\pm y$ равноправны и средняя электрическая поляризация $P_{y^*} = 0$. При $\mathbf{L} \neq 0$ трехмерная магнитная структура приводит к несоразмерному волновому вектору геликоида q_{y^*}. Это подтверждает рассуждения [14] о природе температур T_1 и T_2 обнаруженных в $CuCrO_2$ фазовых переходов.

4. В отсутствие внешнего давления p можно говорить о сегнетоэлектрической фазе с поляризацией P из (3), чей термодинамический потенциал Φ_0 есть $\Phi_0 = \alpha_F(T-T_{0F})P^2+B_F P^4$ с положительными феноменологическими постоянными α_F и B_F. Здесь удобно представить Φ_0 как функцию поляризации P, индуцированной намагниченностью. Для простоты полагается, что $T_{0F} = T_N = T_M = T_L$. Если p мало, то величина Φ записывается в виде

$$\Phi = [\alpha_F(T - T_{0F}) - \beta p + \gamma p^2]P^2 + B_F P^4, \qquad (12)$$

где феноменологические константы β и γ положительны.

Положительность коэффициента β связана с тем, что при возрастающем давлении во всем семействе $ACrO_2$ межслоевое взаимодействие и температура Нееля увеличиваются за счет сжатия ячеек вдоль оси c. Соответственно растет и температура сегнетоэлектрического перехода, а при фиксированной температуре увеличивается поляризация, пока член вида p^2P^2 не ограничит рост величины P. В кристалле $CuCrO_2$ сегнетоэлектричество сопровождает магнитный спиральный порядок. Это объясняется моделью p–d-гибридизации, согласно которой оно индуцируется орбиталями $3d$-металла и $2p$-лиганда, зависящими от спина [5]. Тогда из (12) следует, что при очень малых давлениях p температура перехода в сегнетофазу $T_F = T_{0F}+\beta p-\gamma p^2$. Эта температура достигает максимума при $p = \beta/2\gamma$ и становится меньше фиксированного значения T при

$$p_{\rm cr} = (2\gamma)^{-1}\{\beta + [\beta^2 - 4\gamma\alpha_F(T - T_{0F})]^{1/2}\}. \qquad (13)$$

Согласно экспериментальным данным [1] при $T_{\rm N} - T = 5\,$К спонтанная поляризация и петля гистерезиса, в отличие от диэлектрической константы, исчезают при $p \approx 10\,$ГПа. При этом спонтанная поляризация $P \approx P^*$ достигает максимума при $p \approx \beta/2\gamma \sim (2–4)\,$ГПа. Поле $E_{\rm coer}$ начинает сильно возрастать с давлением при $p > 4\,$ГПа, когда поляризация P стремится к нулю, особенно сильно уменьшаясь при $p > 8\,$ГПа. Формулы (12) и (13) объясняют это явление. Известно [11], что коэрцитивное поле $E_{\rm coer}$ обратно пропорционально значению поляризации P. Число n_d растет с увеличением приложенного давления p, что приводит к росту $E_{\rm coer}$. В частности, возможно увеличение числа топологических дефектов (упомянутых вихрей, см. рис. 3b), что вызывает уменьшение поляризации P и рост $E_{\rm coer}$.

Предположим, что термодинамический потенциал Φ зависит от относительно больших значений p как

$$\Phi = [\alpha_F(T - T_{0F}) - \beta p + \gamma p^2]P^2 - n_d W P^2 + B_F P^4 + n_d(\Psi_0 - \Psi_1 p) + n_d^2\Psi_2, \qquad (14)$$

где W, Ψ_1 и Ψ_2 – положительные коэффициенты. Выражение (14) показывает, что число топологических дефектов n_d увеличивается с давлением. Положительность коэффициента W, характеризующего взаимодействие дефектов с поляризацией, объясняется тем, что заряженные доменные стенки “защищаются” образованием упомянутых вихрей, заставляющих связанные с ними доменные стенки удерживать нужные направления поляризации [6]. Слагаемые с константами Ψ в (14) отражают убывание спонтанной поляризации при растущем давлении p при наличии в системе топологических дефектов с концентрацией n_d. Член с $\Psi_0 = u-TS$ учитывает энтропийный фактор (здесь u – энергия образования таких дефектов, S – энтропия этих дефектов, принимающих разнообразные формы). При малых давлениях и температурах фактор Ψ_0 положителен, поэтому $n_d = 0$. Член с Ψ_2 в (14) описывает взаимодействие топологических дефектов, когда их в системе становится много. При возрастании значений p и P из (14) находим

$$n_d = (p\Psi_1 - \Psi_0 + WP^2)/2\Psi_2. \qquad (15)$$

Можно предположить, что значение $p_{\rm cr}$, выше которого невозможно существование поляризации, $p_{\rm cr} > 10\,$ГПа. Однако на самом деле она уменьшается уже при $p > 8\,$ГПа, если топологических дефектов еще немного. В их присутствии температура перехода достигает максимума при

$$p_m = (\beta + W\Psi_1/2\Psi_2)/2\gamma, \qquad (16)$$

причем

$$p_{\rm cr} = (2\gamma)^{-1}((\beta + W\Psi_1/2\Psi_2) + \{(\beta+W\Psi_1/2\Psi_2)^2+4\gamma[\alpha_F(T_{0F}-T)-W\Psi_0/2\Psi_2]\}^{1/2}). \qquad (17)$$

Согласно (16) и (17) при росте n_d величины p_m и $p_{\rm cr}$ становятся больше значений $\beta/2\gamma$ и (13) соответственно. Отсутствие поляризации при более высоком давлении можно также объяснить превращением сегнетоэлектрика (FE) в антисегнетоэлектрик (AFE) в этом интервале значений p [1]. Вероятно, в $LiCrO_2$ может наблюдаться такая AFE-фаза.

Свободные носители заряда существенно влияют на протекание фазовых переходов по намагниченности в мультиферроиках-полупроводниках при появлении как сегнетоэлектрического, так и антисегнетоэлектрического состояний с геликоидальной спиновой несоразмерностью. Внешнее давление усиливает стабилизирующую роль дефектов с искривленными доменными стенками типа *хвост-к-хвосту* и *голова-к-голове*, расширяя область существования сегнетоэлектричества.

Работа поддержана грантом # 14-02-00268 РФФИ.

1. T. Aoyama, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, and T. Kimura, Phys. Rev. B **87**, 094401 (2013).
2. K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, and T. Kimura, Phys. Rev. Lett. **103**, 107201 (2009).
3. M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, and K. Hirota, J. Phys. Soc. Japan **78**, 124703 (2009).
4. D. I. Khomskii, J. Mag. Mag. Mat. **306**, 1 (2006).
5. T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).
6. W. Wu, Y. Horibe, N. Lee, S.-W. Cheong and J. R. Guest, Phys. Rev. Lett. **108**, 077203 (2012).
7. P. Mokr'y, A. K. Tagantsev, and J. Fousek, Phys. Rev. B **75**, 094110 (2007).
8. M. Y. Gureev, A. K. Tagantsev, and N. Setter, Phys. Rev. B **83**, 184104 (2011).
9. X. Wu and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **73**, 020103 (2006).
10. E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, G. S. Svechnikov, V. Gopalan, and V. Ya. Shur, Phys. Rev. B **83**, 235313 (2011).
11. A. S. Sidorkin, *Domain Structure In Ferroelectrics and Related Materials*, Cambridge International Science Publishing, Great Abington, Cambridge, UK (2010), 233 p.
12. K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, and T. Kimura, Phys. Rev. B **78**, 140401 (2008).
13. S. A. Pikin and I. S. Lyubutin, Phys. Rev. B **86**(6), 064414 (2012).
14. M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, H. Cao, M. Matsuda, O. Zaharko, N. Aliouane, S. Barilo, and S. V. Shiryaev, arXiv.org > cond-mat >, arXiv:1109.1747.