Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 3, с. 202 – 208

Спектроскопическое исследование мультиферроика $LiCoPO_4$: магнитоструктурный фазовый переход

С. А. Климин[+1)], *А. Д. Молчанова*[+], *В. А. Чернышев*[*], *В. Н. Денисов*[+×], *Н. Н. Новикова*[+], *В. А. Яковлев*[+]

[+]*Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

[*]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620062 Екатеринбург, Россия*

[×]*НИЦ "Курчатовский институт" – ТИСНУМ, 108840 Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 ноября 2024 г.
После переработки 28 ноября 2024 г.
Принята к публикации 9 декабря 2024 г.

Проведено исследование низкочастотных возбуждений мультиферроика $LiCoPO_4$. При температурах ниже температуры антиферромагнитного упорядочения, сопровождающегося появлением спонтанной электрической поляризации, в спектрах пропускания появляются новые линии различной природы. Большинство таких линий соответствуют магнитным возбуждениям. Впервые обнаружено появление новых фононов в антиферромагнитном состоянии, что позволяет классифицировать фазовый переход как магнитоструктурный. Впервые получена информация о частотах ИК-активных фононов $LiCoPO_4$ симметрии B_{1u} и B_{2u}, эти данные находятся в хорошем согласии с рассчитанными из первых принципов.

DOI: 10.31857/S0370274X25020051, EDN: FSZCZE

1. Введение. Двойной литий-кобальтовый ортофосфат $LiCoPO_4$ обладает интересными магнитными свойствами [1–20], включая магнитный и метамагнитные фазовые переходы, слабый ферромагнетизм, ферротороидальные домены, а также сильный магнитоэлектрический (МЭ) и пьезомагнитоэлектрический эффекты, позволившие отнести кристалл к классу мультиферроиков. $LiCoPO_4$ принадлежит семейству оливинов с химической формулой $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Mn и Fe). Как и все другие представители семейства, $LiCoPO_4$ имеет ромбическую кристаллическую структуру (пространственная группа $Pnma$, $z = 4$, $a = 10.20$ Å, $b = 5.92$ Å, $c = 4.70$ Å) [18, 21, 22] и при низких температурах испытывает спонтанный фазовый переход в антиферромагнитное (АФМ) состояние. Значение температуры Неéля T_N для $LiCoPO_4$ составляет ≈ 21.8 K. Все члены семейства представляют также большой интерес для их использования в литиевых батареях [23–26].

Кристаллическая структура $LiCoPO_4$ изображена на рис. 1. Характерная особенность структуры – это наличие чередующихся слоев *bc*: идеальных плоскостей лития и "гофрированных" магнитных плоскостей кобальта. Ранее предполагалось, что кристаллическая структура $LiCoPO_4$ должна понижаться при переходе в АФМ фазу. Так, в работе [7] по рассеянию нейтронов на магнитных моментах кобальта в АФМ фазе $LiCoPO_4$ предполагается, что магнитная структура имеет моноклинные искажения. В работе [27] утверждается, что наблюдаемая экспериментально ориентация магнитных моментов в АФМ фазах в $LiCoPO_4$ [7] и $LiFePO_4$ [28] возможна только при понижении кристаллической симметрии соединений при низких температурах. В работе [12] в спектре неупругого рассеяния нейтронов наблюдался пик при 1.2 мэВ, который появляется только ниже T_N. Его температурная динамика не характерна для пиков магнитной природы: энергетическое положение его не зависит от температуры, в то время как интенсивность его растет при охлаждении образца ниже T_N. Авторы не смогли объяснить природу данного пика. Мы считаем, что он может быть обусловлен именно магнитоструктурным фазовым переходом. Однако до сих пор не было подтверждений изменения кристаллической структуры кристалла при температурах ниже T_N.

Исследование фононных спектров позволяет получить уникальную информацию об изменении кристаллической структуры при фазовых переходах [29–31]. Кристалл $LiCoPO_4$ ранее был исследован методом терагерцовой (дальняя ИК-область) спектроскопии [20], – при температуре 4 K наблюдались новые линии поглощения. Все они были отнесены к магнитным возбуждениям различной природы (магноны, электромагноны и магнитоэлектрические резонансы). Отнесение, сделанное только по поляризационной активности при одной температуре [20], содер-

[1)]e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

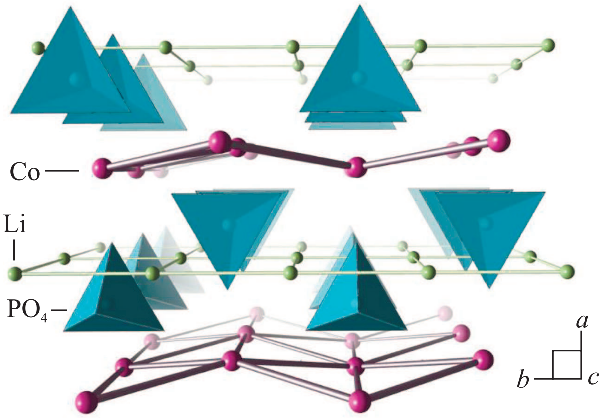

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фрагмент кристаллической структуры $LiCoPO_4$. Малые и большие шарики обозначают атомы лития и кобальта соответственно, тетраэдры – молекулярные группы PO_4

жит определенную неоднозначность, в то время как температурные зависимости позволяют получить дополнительную информацию о природе наблюдаемых возбуждений.

В данной работе мы исследовали низкочастотные возбуждения в кристалле $LiCoPO_4$, в том числе по спектрам пропускания в дальней ИК-области с целью анализа пиков поглощения и поиска возможных указаний на магнитоструктурный переход в исследуемом соединении.

2. Методы исследований. Образец представлял собой плоскопараллельную пластину, ориентированную относительно кристаллографических осей. Отполированная плоскость bc имела размер $\sim 1.4 \times \times 1\,\text{мм}^2$, толщина образца составляла ~ 0.9 мм. Для характеризации образца и получения информации о фононах мы исследовали спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-отражения.

Спектры ИК-отражения были измерены в s-поляризации при комнатной температуре на Фурье-спектрометре Bruker IFS66 с отражательной приставкой при угле падения, близком к нормали (13°) с разрешением $2\,\text{см}^{-1}$. Спектры КРС возбуждались излучением аргонового лазера Stellar-Pro Select 150 с длиной волны 514.5 нм и были измерены на спектрометре TRIAX-552 со спектральным разрешением $\sim 1\,\text{см}^{-1}$. Измерение спектров пропускания в диапазоне температур 5–300 К проводилось на Фурье-спектрометре BRUKER IFS125HR с разрешением $1\,\text{см}^{-1}$ при помощи германиевого болометра, работающего при гелиевых температурах, и криостата замкнутого цикла Sumitomo SHI SRP092.

Для расчета диэлектрических проницаемостей использовался дисперсионный анализ спектров отражения [32]. При этом комплексная диэлектрическая проницаемость была представлена как сумма вкладов N затухающих осцилляторов:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{N} \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_{TOj}^2}{\nu_{TOj}^2 - \nu^2 + i\gamma_j\nu}. \qquad (1)$$

Здесь ν_{TOj}, $\Delta\varepsilon_j$ и γ_j – частота поперечных колебаний (TO), сила осциллятора и затухание j-го фонона; ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Расчеты выполнены с использованием программ SCOUT [33] и RefFIT [34].

Расчеты из первых принципов были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3PW, учитывающего вклад нелокального обмена в формализме Хартри–Фока. Была использована программа CRYSTAL17 [35], предназначенная для моделирования периодических структур в рамках подхода МО ЛКАО.

3. Результаты и обсуждения. Спектры ИК-отражения, измеренные при комнатной температуре в двух ориентациях, $E\|b$ (колебательные моды B_{2u}) и $E\|c$ (моды B_{1u}), где E – вектор электрической поляризации падающей световой волны, представлены на рис. 2a, b для кристалла $LiCoPO_4$ в сравнении с $LiNiPO_4$ [36]. Схожесть спектров отражения для кобальтового и никелевого фосфатов обусловлена изоструктурностью двух соединений и близостью атомных масс кобальта и никеля. Спектры ИК-отражения $LiCoPO_4$ и параметры соответствующих фононных мод не были ранее опубликованы, насколько нам известно. В рамках дисперсионного анализа спектров отражения мы смогли найти параметры ИК-активных фононов симметрии B_{1u} и B_{2u}, см. табл. 1. Там же приведены соответствующие частоты, вычисленные методом *ab initio*. Наблюдается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных. На рисунке 2c представлен спектр КРС-активных колебательных мод симметрии A_{1g}. Он получен усреднением трех спектров в поляризационных конфигурациях (xx), (yy) и (zz). На рисунке стрелками показано положение частот мод A_{1g} при температуре 10 К по данным работ [37, 38]. Наблюдается хорошее согласие наших результатов по спектроскопии КРС с результатами литературных работ. Отметим, что колебательный спектр (КРС- и ИК-активные моды) $LiCoPO_4$ согласуется с результатами теоретико-группового анализа для соединений $LiMPO_4$ из семейства оливинов со структурой $Pnma$ [37, 39]:

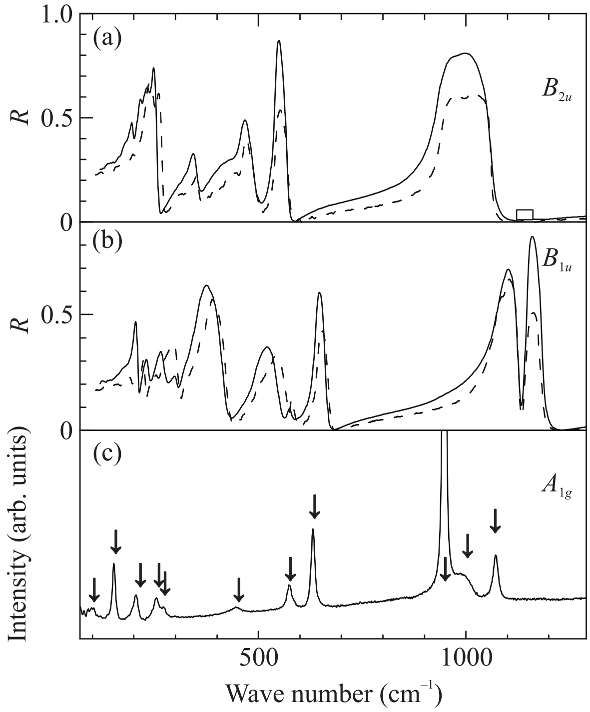

Рис. 2. Спектры отражения $LiCoPO_4$ (сплошные линии) в сравнении с $LiNiPO_4$ [39] (штриховые линии): (a) – в поляризациях $E\|c$, моды симметрии B_{2u}, и (b) – $E\|b$, моды симметрии B_{1u}. (c) – Спектр КРС-активных колебательных мод симметри A_{1g}. Стрелками показаны значения частот при температуре 10 K по данным [37]. Все спектры измерены при $T = 300$ K

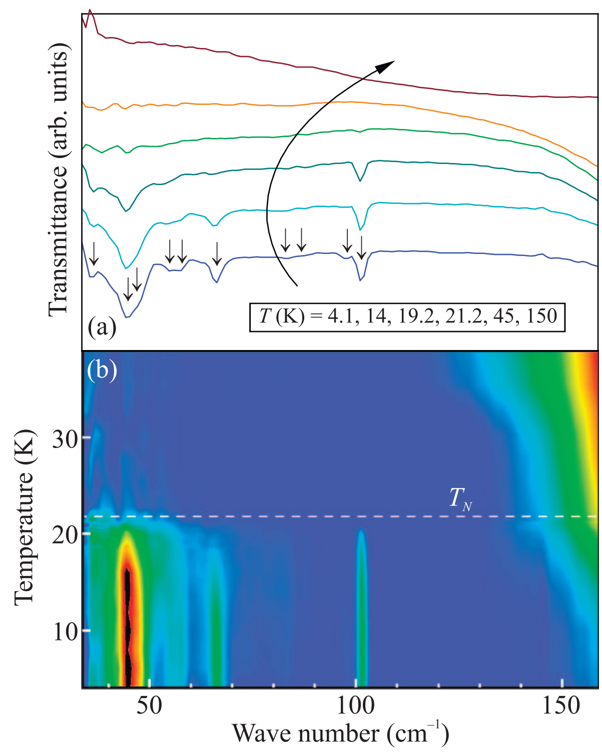

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектры пропускания кристалла $LiCoPO_4$ при различных температурах и (b) – цветовые карты интенсивностей в координатах температура/волновое число для поляризации падающего света $E\|b$, $H\|c$. Спектры (a) для наглядности сдвинуты по оси ординат. Стрелки (a) показывают положение новых линий

$$\Gamma^{\mathrm{opt}} = 11A_g(xx+yy+zz) + 10A_u(\mathrm{silent}) + 7B_{1g}(xy) + \\ + 13B_{1u}(E\|z) + 11B_{2g}(xz) + 9B_{2u}(E\|y) + \\ + 7B_{3g}(yz) + 13B_{3u}(E\|x). \quad (2)$$

В скобках указаны стандартные обозначения поляризационной конфигурации для мод B_{1u}, B_{2u} и B_{3u}, активных в ИК-спектроскопии, мод Ag, B_{1g}, B_{2g} и B_{3g}, активных в КРС, и неактивных мод A_u. Обозначения x, y, z соответствуют кристаллографическим осям a, b, c соответственно.

На рисунках 3 и 4 представлены спектры пропускания кристалла $LiCoPO_4$ при различных температурах, а также цветовые карты интенсивностей в координатах температура/волновое число для поляризации падающего света $E\|b$, $H\|c$ и $E\|c$, $H\|b$ соответственно. При комнатной температуре кристалл практически непрозрачен в спектральной области 30–180 см$^{-1}$. При охлаждении затухание фононов уменьшается, что приводит к появлению окна прозрачности в обозначенной спектральной области. Если при температуре 150 K граница непрозрачности лежит примерно на частоте 100 см$^{-1}$, то при температуре 45 K граница смещается до 160 см$^{-1}$. Такое поведение обусловлено уменьшением затухания ИК-активных фононов при охлаждении кристалла, самые низкочастотные из которых имеют частоты около 200 см$^{-1}$ (196 см$^{-1}$ для поляризации $E\|b$ и 204.8 см$^{-1}$ – в случае $E\|c$, см. табл. 1). При температурах выше T_N, спектр пропускания представляет собой плато, простирающееся от самых низких частот до границы непрозрачности. Понижение температуры ниже T_N приводит к появлению в спектре ряда полос поглощения. Также наблюдается достаточно резкий сдвиг границы окна прозрачности в более высокочастотную область при температурах ниже T_N. Все новые линии становятся интенсивнее по мере охлаждения. Однако видно, что линии имеют разный характер температурной зависимости. Некоторые линии исчезают в спектре при приближении к T_N снизу в диапазоне 18–20 K, т.е. до достижения температуры АФМ перехода, другие – видны вплоть до температуры T_N.

В поляризации $E\|b$, $H\|c$ (см. рис. 3) наблюдаются линии поглощения с частотами 38, 45, 47 (плечо), 55, 58, 66, 83 (слабая), 87 (слабая), 98 и 102 см$^{-1}$.

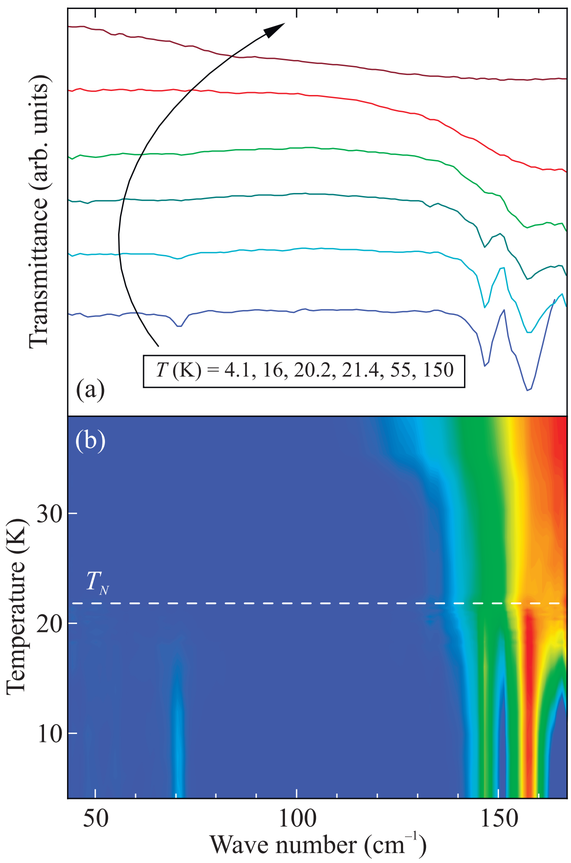

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Спектры пропускания кристалла $LiCoPO_4$ при различных температурах и (b) цветовые карты интенсивностей в координатах температура/волновое число для поляризации падающего света $E|c$, $H\|b$. Спектры (a) для наглядности сдвинуты по оси ординат

Все пики, зарегистрированные в работе [20], наблюдаются и в полученных нами спектрах. Подчеркнем, что нам удалось получить новую информацию. Во-первых, частотный диапазон 52–62 см$^{-1}$ по необъясненными авторами [20] причинам в их работе не приведен. В этом диапазоне мы обнаружили новый дублетный пик с максимумами на частотах 55 и 58 см$^{-1}$, который появляется в спектре только при температурах ниже T_N и имеет магнитную природу. Отнесение пика к определенному типу возбуждения (магнон, электромагнон или электромагнитный резонанс [20]) требует дополнительных экспериментов. Во-вторых, полосы 83 и 87 см$^{-1}$, присутствующие в спектрах как очень слабые линии (см. рис. 3), по данным работы [20] не чувствительны к поляризации света, и авторы не смогли определить их природу. Мы предполагаем, что эти полосы поглощения обусловлены присутствием либо примесной фазы, либо дефектов неизвестной природы. На это указывает то, что в спек-

Таблица 1. Экспериментальные ($\nu_{\rm exp}$) и вычисленные из первых принципов ($\nu_{\rm calc}$) ТО-частоты, силы осцилляторов $\Delta\varepsilon$ и затухания γ ИК-активных фононов симметрии B_{1u} и B_{2u} кристалла $LiCoPO_4$

B_{1u} $(E\|b)$				B_{2u} $(E\|c)$			
$\nu_{\rm exp}$	$\nu_{\rm calc}$	$\Delta\varepsilon$	γ	$\nu_{\rm exp}$	$\nu_{\rm calc}$	$\Delta\varepsilon$	γ
	181			196	161	0.47	6.4
204.8	213	0.51	5.7	215.2	187	1.37	8
232.7	255	0.2	8.8	226.2	216	0.89	8.5
268	273	0.51	17.5	238.8	246	0.15	5.8
298	306	0,07	9.2	343.4	336	0.38	17
362.6	363	1,.78	24	428.6	417	0.73	56
	474			459.2	445	0.46	22
512	494	0,.55	34	540	522	0.25	3
576.4	562	0,.03	14.8	937	941	0.81	17
639	628	0,19	7.9				
	924						
1077	1061	0.47	17.6				
1146	1137	0.05	3.6				

трах нашего образца интенсивность данных полос существенно меньше, чем в спектрах образца из работы [20]. В-третьих, мы предлагаем альтернативное отнесение полосы вблизи частоты 102 см$^{-1}$, в сравнении с работой [20], см. ниже.

В поляризации $E\|c$, $H\|b$ также наблюдается появление новых полос при понижении температуры ниже T_N (см. рис. 4). Частоты этих полос составляют 71, 147 и 158 см$^{-1}$. Первая из этих полос наблюдалась также в работе [20] и была отнесена к электромагнону. Оставшиеся две полосы не были зарегистрированы в работе [20], так как они находились вне доступного в эксперименте частотного диапазона. Однако они представляют отдельный интерес.

Температурное поведение этих полос, а также полосы с частотой вблизи 102 см$^{-1}$ (см. рис. 3) имеет иной характер, чем у полос, относящихся к возбуждениям магнитной природы. Последние связаны с колебаниями магнитных моментов, величины которых при магнитном упорядочении (фазовый переход второго рода), стремятся к нулю при стремлении температуры к T_N. Частоты магнитных возбуждений имеют такую же динамику, как и магнитные моменты и, в дополнение, при приближении к T_N растет их затухание. Именно такое поведение демонстрируют полосы 38, 45, 47, 55, 58, 66, 98 в поляризации $E\|b$, $H\|c$, а также полоса 71 см$^{-1}$ в поляризации $E\|c$, $H\|b$ (см. рис. 3 и 4). В диапазоне температур 18–20 K эти линии уширяются настолько, что их уже не видно ни в спектрах, ни на картах интенсивностей. На рисунке 5 показана температурная зависимость частот и интегральных интенсивностей некоторых появляющихся

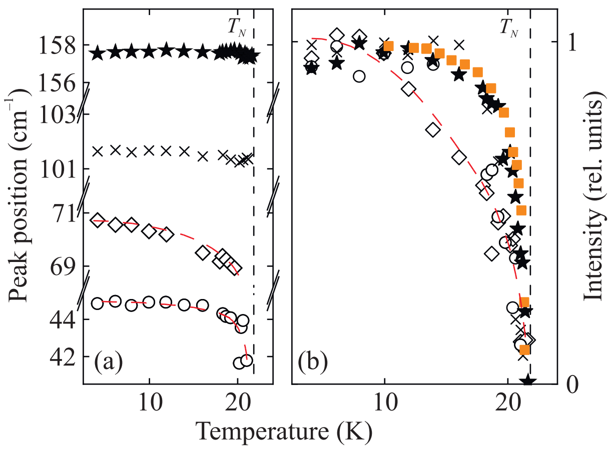

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости частот (a) и интегральных интенсивностей (b) полос поглощения, возникающих при $T < T_N$, с частотой вблизи 45 см$^{-1}$ (кружки), 71 см$^{-1}$ (ромбики), 102 см$^{-1}$ (крестики) и 158 см$^{-1}$ (звездочки). Оранжевые квадраты (b) отображают магнитный параметр порядка [7]. Вертикальные штриховые линии соответствуют температуре Нееля

при понижении температуры ниже T_N спектральных линий. Линии 45 и 71 см$^{-1}$, относящиеся к магнитным возбуждениям, испытывают явное смещение, а спектральные линии 102 и 158 см$^{-1}$ не сдвигаются с температурой (такое же поведение демонстрирует линия 147 см$^{-1}$). Зависимости интенсивностей последней пары линий также имеют совершенно другой характер, чем у магнитных линий, см. рис. 5b. Линии 102 и 158 см$^{-1}$ очень быстро набирают интенсивность при охлаждении ниже T_N, при температуре порядка 18 К зависимость интенсивности от температуры практически выходит на "плато" и при дальнейшем охлаждении интенсивность не меняется. Напротив, интенсивности линий 45 и 71 см$^{-1}$ при понижении температуры растут плавно, рост наблюдается даже при температуре порядка 10 К.

Отсутствие какого-либо уширения или сдвига наблюдаемых линий поглощения 102 и 158 см$^{-1}$ при приближении снизу к T_N исключает магнитную природу соответствующих возбуждений. По нашему мнению, эти линии обусловлены появлением новых фононов, возникающих как следствие кратного увеличения примитивной ячейки и складывания зоны Бриллюэна. Альтернативной интерпретацией линий поглощения 147 и 158 см$^{-1}$ могло бы быть отнесение их к электронным переходам в ионе кобальта. Такие линии сильно уширены флуктуирующим внутренним магнитным полем при температурах выше T_N и заметно сужаются в магнитноупорядоченном состоянии. Действительно, подобное поведение наблюдается для электронных переходов при магнитном упорядочении [40–42]. Однако, как правило, в окрестности T_N происходят заметные изменения как положения, так и полуширины спектральных линий, что не соответствует поведению линий 102 и 158 см$^{-1}$ в спектрах рассматриваемого кристалла.

При складывании зоны Бриллюэна структуры *Pnma* фононы с края зоны переходят в центр зоны новой структуры и становятся оптически активными. Складывание зоны Бриллюэна также является причиной появления пика 1.2 мэВ в спектрах неупругого рассеяния нейтронов, при этом с края в центр зоны Бриллюэна переходят акустические фононы.

Резкий сдвиг границы окна прозрачности в более высокочастотную область при температурах ниже T_N (см. рис. 3, 4) также свидетельствует в пользу магнитоструктурного перехода. Такой сдвиг обусловлен резким изменением фононного спектра при фазовом переходе.

Появление новых фононов при температурах ниже T_N наблюдалось ранее и в других магнитных соединениях, например, в $NaVO_4$ [29], $CuGeO_3$ [30], $Ni_3(BO_3)_2$ [31]. Во всех перечисленных случаях частота новых фононов не менялась, а интенсивность росла с момента появления при дальнейшем охлаждения кристалла. В работе [30] сообщалось, что интенсивность новых фононных мод в зависимости от температуры менялась так же, как структурный параметр порядка, измеренный в нейтронных экспериментах. В случае исследуемого нами кристалла мы можем сравнить поведение интенсивностей новых мод только с параметром порядка АФМ структуры, известным из литературы [7]. Мы приводим эти данные на рис. 5b. Температурная зависимость интенсивности полос, обусловленных появлением новых фононов, имеет такой же характер, как и зависимость магнитного параметра порядка. Это может подразумевать определенную связь этих двух величин. Наиболее вероятной причиной появления структурных искажений при температурах ниже T_N является магнитострикция, обусловленная внутренним магнитным полем. Такая магнитострикция наблюдалась и в родственном соединении, $LiNiPO_4$ [39]. Заметим, что в кристалле $LiCoPO_4$ обнаружен линейный МЭ эффект [2]. Это означает, что электрическая поляризация линейно зависит от магнитного поля. Внутреннее магнитное поле в магнитноупорядоченном состоянии пропорционально магнитному моменту, который и является параметром порядка. Электрическая поляризация, в свою очередь, связана со смещением атомов. Интенсивность новых фононных мод в силу непрерывности фазового перехода второго рода будет расти с увеличением смещений атомов. Ожидается линейная зависимость, однако доказательство требует серьезного теоретического анализа.

4. Выводы. Проведены спектральные исследования ориентированного монокристалла мультиферроика $LiCoPO_4$ в области низкочастотных возбуждений. Получены новые данные о частотах ИК-активных фононов симметрии B_{1u} и B_{2u}. В спектрах пропускания обнаружены линии, относящиеся к новым фононным модам, возникающим только при температурах ниже температуры АФМ упорядочения $T_N \approx 21.8$ K. Это позволяет по-новому классифицировать фазовый переход и найти новый подход для объяснения литературных данных. В частности, мы считаем, что пик 1.2 мэВ, обнаруженный в экспериментах по рассеянию нейтронов [12], связан со складыванием зоны Бриллюэна и переходом акустических фононов в центр зоны Бриллюэна новой кристаллической структуры.

Авторы благодарят А. В. Песчанского за предоставленные образцы и М. Н. Попову за ценные обсуждения.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках госзадания института спектроскопии Российской академии наук (# FFUU-2024-0003 и # FFUU-2024-0004 – А. Д. Молчанова, в части низкотемпературных измерений), первопринципные вычисления проведены в рамках госзадания Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина (# FEUZ-2023-0017).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. R. P. Santoro, D. J. Segal, and R. E.Newnham, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1192 (1966).
2. J.-P. Rivera, Ferroelectrics **161**, 147 (1994).
3. J.-P. Rivera and H. Schmid, Ferroelectrics **161**, 91 (1994).
4. I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, Phys. Rev. B **62**, 12247 (2000).
5. N. F. Kharchenko, Yu. N. Kharchenko, R. Szymczak, M. Baran, and H. Schmid, Low Temp. Phys. **27**, 895 (2001).
6. N. F. Kharchenko, V. A. Desnenko, Yu. N. Kharchenko, R. Szymczak, and M. Baran, Low Temp. Phys. **28**, 646 (2002).
7. D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Phys. Rev. B **65**, 224414 (2002).
8. D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, in *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, ed. by M. Fiebig, V. V. Eremenko, and I. E. Chupis, Springer Netherlands (2004), p. 203.
9. B. B. van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, Nature **449**, 702 (2007).
10. K. M. Rabe, Nature **449**, 674 (2007).
11. N. F. Kharchenko, Yu. N. Kharchenko, and O. V. Miloslavskaya, Low Temp. Phys. **34**, 1015 (2008).
12. W. Tian, J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **78**, 184429 (2008).
13. W. Tian, J. Li, H. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, and D. Vaknin, J. Phys.: Conf. Ser. **251**, 012005 (2010).
14. N. F. Kharchenko, V. M. Khrustalev, and V. N. Savitskii, Low Temp. Phys. **36**, 558 (2010).
15. A. Szewczyk, M. U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Diduszko, Yu. Kharchenko, M. F. Kharchenko, and H. Schmid, Phys. Rev. B **84**, 104419 (2011).
16. M. P. Kolodyazhnaya, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, N. F. Kharchenko, and V. D. Fil, Low Temp. Phys. **43**, 1240 (2017).
17. V. M. Khrustalyov, V. N. Savytsky, and M. F. Kharchenko, Low Temp. Phys. **43**, 1332 (2017).
18. E. Fogh, R. Toft-Petersen, E. Ressouche, C. Niedermayer, S. L. Holm, M. Bartkowiak, O. Prokhnenko, S. Sloth, F. W. Isaksen, D. Vaknin, and N. B. Christensen, Phys. Rev. B **96**, 104420 (2017).
19. V. D. Fil, M. P. Kolodyazhnaya, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, and K. R. Zhekov, Phys. Rev. B **96**, 180407 (2017).
20. V. Kocsis, S. Bordács, Y. Tokunaga, J. Viirok, L. Peedu, T. Rõõm, U. Nagel, Y. Taguchi, Y. Tokura, and I. Kézsmárki, Phys. Rev. B **100**, 155124 (2019).
21. R. E. Newnham and M. J. Redman, J. Am. Ceram. Soc. **48**, 547 (1965).
22. F. Kubel (editor), Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **209**, 755 (1994).
23. K. Amine, Electrochem. Solid-State Lett. **3**, 178 (1999).
24. M. Minakshi, P. Singh, N. Sharma, M. Blackford, and M. Ionescu, Ind. Eng. Chem. Res. **50**, 1899 (2011).
25. D. Choi, X. Li, W. A. Henderson, Q. Huang, S. K. Nune, J. P. Lemmon, and V. L. Sprenkle, Heliyon **2**, e00081 (2016).
26. X. Lu, H. He, W. Jiang, H. Qiu, X. Sun, Y. Zhang, and W. He, J. Alloys Compd. **1004**, 175853 (2024).
27. R. Toft-Petersen, M. Reehuis, T. B. S. Jensen, N. H. Andersen, J. Li, M. D. Le, M. Laver, C. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **92**, 024404 (2015).
28. J. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **73**, 024410 (2006).
29. M. N. Popova, A. B. Sushkov, A. N. Vasil'ev, M. Isobe, and Yu. Ueda, JETP Lett. **65**, 743 (1997).

30. M. N. Popova, A. B. Sushkov, S. A. Golubchik, A. N. Vasil'ev, and L. I. Leonyuk, Phys. Rev. B **57**, 5040 (1998).
31. R. V. Pisarev, M. A. Prosnikov, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, E. M. Roginskii, K. N. Boldyrev, A. D. Molchanova, M. N. Popova, M. B. Smirnov, and V. Yu. Kazimirov, Phys. Rev. B **93**, 134306 (2016).
32. A. S. Barker, Phys. Rev. **132**, 1474 (1963).
33. M. Krüger, S. Hilbrich, M. Thönissen, D. Scheyen, W. Theiß, and H. Lüth, Opt. Commun. **146**, 309 (1998).
34. A. B. Kuzmenko, Rev. Sci. Instrum. **76**, 083108 (2005).
35. R. Dovesi, https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf (2018).
36. S. A. Klimin, M. S. Radionov, V. A. Yakovlev, N. N. Novikova, and A. V. Peschanskii, Opt. Spectrosc. **129**, 42 (2021).
37. V. I. Fomin, V. P. Gnezdilov, V. S. Kumosov, A. V. Peschanskii, V. V. Eremenko, S. Gentil, and J.-P. Rivera, Low Temp. Phys. **25**, 829 (1999).
38. V. V. Eremenko, V. I. Fomin, V. P. Gnezdilov, V. S. Kurnosov, and A. V. Peschanskii, in *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, ed. by M. Fiebig, V. V. Eremenko, and I. E. Chupis, Springer Netherlands (2004), p. 219.
39. M. S. Radionov, S. A. Klimin, A. Yu. Glamazda, and A. V. Peschanskii, Low Temp. Phys. **48**, 246 (2022).
40. S. Klimin, P. Berdonosov, and E. Kuznetsova, Phys. Status Sol. Rapid Res. Lett. **17**, 2200460 (2023).
41. M. A. Kashchenko and S. A. Klimin, Opt. Spectrosc. **116**, 836 (2014).
42. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, Phys. Rev. Lett. **114**, 247210 (2015).