

СТЕКольНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕЛАКСАТОРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ В СЛАБОМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н. Н. Колпакова *

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 2002 г.

На примере релаксаторной системы $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ исследовано температурное поведение диэлектрического отклика $\varepsilon_{his}(T)$ на частоте 1 кГц ($110 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$), $\delta\varepsilon(T) = [\varepsilon_{his}(T) - \varepsilon_{ZFC}(T)]$ и параметра порядка $q(T)$, характеризующего $\varepsilon(T)$ в релаксаторном сегнетоэлектрике, для образцов с разными термическими и электрическими историями в постоянном электрическом поле, значительно меньшем поля насыщения поляризации. В слабом поле ($E_{dc} = 0.95 \text{ кВ/см}$) в области $T_f = 184 \text{ K}$ поведение $\delta\varepsilon(T) \propto \chi_{nl}$ изменяется, а при более низких температурах кривые $\varepsilon_{his}(T)$ монотонно расходятся, что указывает на развитие стекольного состояния в системе. Анализ поведения $q(T)$ в рамках моделей спиновых и дипольных стекол показал, что в фазе, развивающейся ниже T_f , при ZFC- и FH/ZFC-режимах доминирующую роль играют случайные взаимодействия полярных микрообластей в присутствии случайных полей. Относительный вклад случайных полей возрастает при FC-режиме в слабом поле и проявляется при ZFH/FC-режиме как ниже, так и выше T_f .

PACS: 77.22.-d, 61.43.-j, 77.90.+k, 77.84.Dy

1. ВВЕДЕНИЕ

Для объяснения необычного диэлектрического поведения релаксаторных сегнетоэлектриков (релаксационная дисперсия $\varepsilon^*(T)$ в широком диапазоне частот, замедление динамики полярных микрообластей, сопровождающееся замораживанием времен релаксации при $T \rightarrow T_f^+$, неэргодичное поведение при низких температурах) в последние десятилетия были предложены разные модели: система реориентируемых полярных кластеров [1, 2], суперпараэлектрик [3, 4], фрустрированный (неоднородный) сегнетоэлектрик, разбитый на нанодомены под действием случайных полей [5, 6], дипольное стекло со случайно взаимодействующими полярными микрообластями в присутствии случайных полей [7–10]. Несмотря на интенсивные исследования, остаются открытыми следующие вопросы: 1) является ли релаксаторная система в нулевом внешнем электрическом поле дипольным стеклом или фрустрированным сегнетоэлектриком; 2) какое состояние разви-

вается в системе ниже T_f (стекольное или сегнетоэлектрическое); 3) какую роль играет при этом постоянное электрическое поле E_{dc} . Для прояснения ситуации в PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) и PLZT ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$) была исследована температурная зависимость а) статической диэлектрической нелинейности $\alpha_3 = \varepsilon_3/\varepsilon_1^4$ в поле E_{dc} и без поля (ε_1 и ε_3 — первая и третья гармоники диэлектрического отклика) [9, 10] и б) квазистатической нелинейной восприимчивости $\chi_{nl} = [\varepsilon(E_{dc}) - \varepsilon(0)]/3E_{dc}^2\varepsilon_s^4$ в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц, определяемой из диэлектрического отклика системы как функции поля при фиксированных значениях температуры (ε — диэлектрическая проницаемость в поле E_{dc} и без поля, ε_s — статическая проницаемость) [6, 11]. Измерения показали, что в области T_f в нулевом и слабом полях E_{dc} происходит переход из эргодичного в неэргодичное (стекольное) релаксаторное состояние, а в достаточно сильном поле формируется сегнетоэлектрическая фаза. Однако в диапазоне частот релаксационной дисперсии (1 Гц–1 МГц), наиболее интересном для понимания

*E-mail: kolpakova@mail.ioffe.ru

природы релаксаторного состояния, развивающегося ниже T_f , диэлектрическая нелинейность системы быстро уменьшается [10]. Нелинейная восприимчивость $\chi_{nl}(T)$, определяемая при сканировании поля, имеет аномалию не при T_f , как предсказывает теория фазовых переходов в стекольное состояние [12], а при $T > T_f$ [6, 11]. В случае, когда $\chi_{nl}(T) \propto [\varepsilon(E_{dc}, T) - \varepsilon(0, T)]$ определялась из измерений диэлектрического отклика как функции температуры при фиксированных значениях поля, аномалия наблюдалась при T_f , но эти измерения были выполнены только в сильном поле, индуцирующем сегнетоэлектрическое состояние [13]. Подобно многим стекольным системам [14], в PMN и PLZT в фазе, развивающейся ниже T_f , диэлектрическая проницаемость при охлаждении в поле $[\varepsilon_{FC}(T) \equiv \varepsilon(E_{dc}, T)]$ не совпадает с проницаемостью при охлаждении без поля $[\varepsilon_{ZFC}(T) \equiv \varepsilon(0, T)]$, что связано с нарушением эргодичности системы [4, 8, 13, 15–17]. Но сами по себе такие измерения не дают ответа на вопрос, что происходит с релаксаторным сегнетоэлектриком в нулевом поле, а также в слабом и достаточно сильном полях E_{dc} .

Для того чтобы выяснить природу релаксаторного состояния, развивающегося ниже T_f , и влияние на релаксаторное поведение системы при низких температурах слабого постоянного электрического поля, в данной работе на примере релаксаторного сегнетоэлектрика $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ исследовано поведение 1) диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{his}(T)$ на частоте 1 кГц в слабом поле E_{dc} для образцов с разными термическими и электрическими историями (как в традиционных режимах ZFC, FC, так и в режимах FH/ZFC — нагревание в поле после охлаждения без поля и ZFH/FC — нагревание без поля после охлаждения в поле), а также 2) разности $\delta\varepsilon(T) = [\varepsilon_{his}(T) - \varepsilon_{ZFC}(T)]$ и параметра порядка $q(T)$, характеризующего отклонение температурной зависимости $\varepsilon(T)$ в релаксаторных сегнетоэлектриках от закона Кюри–Вейсса [7, 18]. В предыдущих работах поведение $q(T)$ для образцов с разными термическими и электрическими историями в релаксаторных сегнетоэлектриках вообще не изучалось. Поскольку в общем случае в стекольных системах $q(T)$ зависит как от случайных взаимодействий, так и от случайных локальных электрических полей и внешнего поля E_{dc} [4, 9, 14, 18], такие исследования представляют непосредственный интерес для понимания природы процесса замораживания эргодичного релаксаторного состояния ниже T_f .

Выбор для исследований релаксаторного сегнетоэлектрика $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора свя-

зан с 1) малой изученностью релаксаторного состояния, развивающегося в нем ниже $T_f \approx 184$ К [19–21], по сравнению с перовскитами PMN и PLZT, 2) высокой симметрией параэлектрической фазы ($Fd\bar{3}m - O_h^7$), подобно перовскитам ($Pm\bar{3}m - O_h^1$), и 3) новым типом структурной неупорядоченности в релаксаторных системах (ориентационная неупорядоченность диполей [22] в отличие от композиционной неупорядоченности в перовскитах [1, 3]). Поскольку пироклоры, как и перовскиты, относятся к centrosymmetric кубической системе, для анализа их необычного диэлектрического поведения могут применяться известные модели спиновых и дипольных стекол [9–11, 14, 18]. В отличие от перовскитов, в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ релаксаторное состояние развивается одновременно с сегнетоэластическим (ниже $T_s = 205$ К) и сегнетоэлектрическим (ниже $T_C = 196$ К) состояниями, причем $\varepsilon_{max}(T)$ на частотах ниже 13 МГц наблюдается при $T_{max} < T_C$ [19–22].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на керамических образцах высокой плотности (94–96 % теоретической величины), приготовленных по стандартной методике [20]. Анализ образцов методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при комнатной температуре подтвердил структуру пироклора, присутствие других фаз в них не обнаружено.

Измерения проводились на образцах, имеющих форму пластин диаметром 10 мм и толщиной около 2 мм; на их параллельные поверхности наносились электроды из серебряной пасты. Диэлектрическая проницаемость образцов $\varepsilon_{his}(T)$ на частоте 1 кГц (в диапазоне релаксационной дисперсии) измерялась с помощью емкостного моста Р5079 в слабом переменном электрическом поле $E_{ac} \approx 12$ В/см и постоянном поле $E_{dc} \approx 0.95$ кВ/см. В $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, как и в других релаксаторных сегнетоэлектриках, петли диэлектрического гистерезиса вытянуты, в результате чего разница между коэрцитивным полем и полем насыщения поляризации оказывается значительной (для данного образца при 120 К имеем соответственно $E_{coer} \sim 1$ кВ/см и $E_{crys} \sim 2.5$ кВ/см). Поэтому поле $E_{dc} \approx 0.95$ кВ/см не может изменить размер доменов фрустрированного сегнетоэлектрика и диэлектрическую проницаемость в области T_C [21, 23–25] и не может индуцировать состояние фрустрированного сегнетоэлектрика в области T_f [10, 13], но способно влиять на взаимодействие между полярными микрообластями [11, 15]. Измерения проводились

при медленном охлаждении и нагревании образца со скоростью 1 К/мин, при этом температура стабилизировалась с точностью ± 0.1 К. Охлаждение образца (ZFC и FC) всегда начиналось от 300 К (т. е. при температуре, где нет дисперсии $\varepsilon(T)$ [19, 20], и достаточно высокой, чтобы «стереть» все эффекты предыдущих измерений). При 110 К (т. е. вдали от T_f) поле E_{dc} прикладывалось либо снималось, и после выдержки при этой температуре в течение примерно 5 мин образец нагревался (FH/ZFC и ZFH/FC). В $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ подобные фундаментальные измерения для тестирования стекольной природы фазы при температуре ниже T_f [14] ранее не проводились, несмотря на большое число исследований $\varepsilon(T)$ в постоянном электрическом поле [21, 23–25].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В интервале $110 \text{ К} < T < T_f$ монотонно расходящиеся кривые $\varepsilon_{his}(T)$ и расщепление между $\varepsilon_{ZFC}(T)$ и $\varepsilon_{FC}(T)$, а также между $\varepsilon_{ZFC}(T)$ и $\varepsilon_{FH/ZFC}(T)$, $\varepsilon_{ZFH/FC}(T)$ в слабом поле (рис. 1) наглядно показывают, что природа состояния в этом соединении аналогична спиновым и дипольным стеклам [14]. При $T \rightarrow T_{max}^-$ (где $T_{max}^- \approx 191 \text{ К}$) расщепление между кривыми $\varepsilon_{his}(T)$ остается значительным и зависит от термической и электрической истории образцов. В области $T > T_{max}$ расщепление постепенно уменьшается и около 270 К исчезает.

Записывая связь между полем E и индуцируемой им поляризацией $P(E, T)$ в виде степенного ряда выражается формулой $P = \varepsilon_0[\varepsilon(0, T)E - \chi_{nl}(T)E^3 + \chi_4(T)E^5 + \dots]$ (для кубической структуры с центром симметрии). Учитывая, что $\varepsilon(0, T) \approx \varepsilon_s$ измеряется в слабом переменном поле E_{ac} , а нелинейные эффекты в области T_f относительно малы по сравнению с $\varepsilon(0, T)$ (так, при T_f величина $\varepsilon(0, T) \sim 2200$ (рис. 1)), вызванное полем E_{dc} изменение диэлектрического отклика ($\varepsilon = 1 + \partial P / \partial E$) можно представить как функцию нелинейной восприимчивости:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon(T) &= \varepsilon_{FC}(E_{dc}, T) - \varepsilon_{ZFC}(0, T) = \\ &= -3\chi_{nl}(T)E_{dc}^2, \quad (1) \end{aligned}$$

где ε_0 — проницаемость вакуума, $\chi_{nl}(T)$ и $\chi_4(T)$ — нелинейности соответственно второго и четвертого порядка. Известно, что при переходе системы в состояние дипольного стекла нелинейная восприимчивость $\chi_{nl}(T)$ в области T_f имеет аномалию [8, 11], а нормированная нелинейная восприимчивость $\chi_{nl}(T)\varepsilon_s^{-4} \rightarrow \infty$ [6, 12, 26]. Для сравнения на рис. 2 приведены экспериментальные кривые

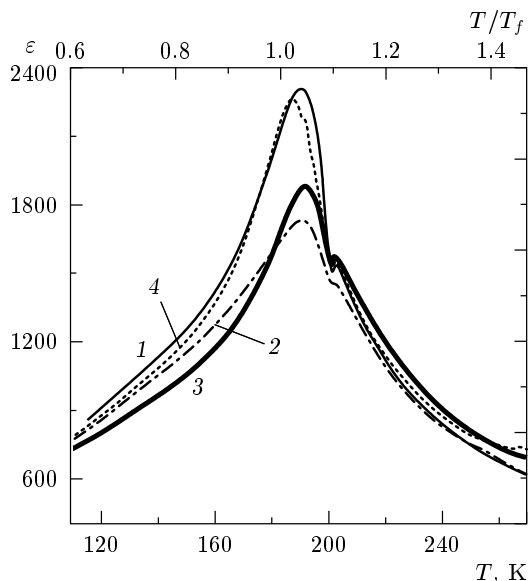


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{his}(T)$ керамики $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ на частоте 1 кГц в слабом электрическом поле $E_{dc} = 0.95 \text{ кВ/см}$ для образцов с разными термическими и электрическими историями: 1 — ZFC, 2 — FH/ZFC, 3 — FC, 4 — ZFH/FC

$\delta\varepsilon(T) = [\varepsilon_{his}(T) - \varepsilon_{ZFC}(T)]$ для случая $\varepsilon_{his} \equiv \varepsilon_{FC}$, описываемого феноменологическим соотношением (1), а также для $\varepsilon_{ZFH/FC}$ и $\varepsilon_{FH/ZFC}$. В интервале $110 \text{ К} < T < 205 \text{ К}$ при FC- и FH/ZFC-режимах величина $\delta\varepsilon(T)$ отрицательна и проходит через минимум, положение которого совпадает с T_f (кривые 1 и 2). При ZFH/FC-режиме вид аномалии резко отличается: $\delta\varepsilon(T)$ проходит через минимум при температуре 195.8 К = ($T_f + 11.8 \text{ К}$), изменяет знак при T_f и проходит через максимум при температуре 181.4 К = ($T_f - 2.6 \text{ К}$) (кривая 3).

Из формулы

$$\varepsilon(T) = C [1 - q(T)] / [T - \Theta(1 - q(T))],$$

описывающей диэлектрический отклик релаксаторных сегнетоэлектриков со стекольным поведением [7, 18], были рассчитаны $q(T)$ для $\varepsilon_{his}(T)$, наблюдаемых при варьировании условий эксперимента (рис. 3). В отличие от магнитных спиновых стекол, в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ во всех случаях параметр порядка $q(T)$ не обращается в нуль выше T_f . В то же время, в отличие от традиционных дипольных стекол, зависимость $q(T)$ в области T_f изменяется не монотонно, а имеет излом. Ниже 160 К параметр $q(T) \propto T^{-1}$, выше температуры 190 К он относительно мал и слабо зависит от температуры, в области перехода

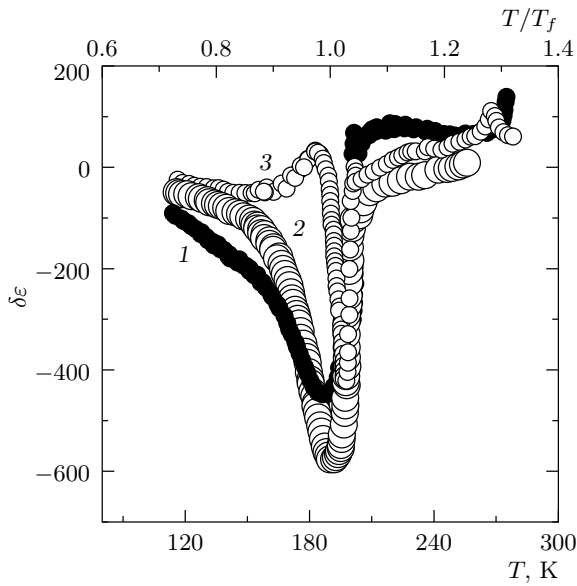


Рис. 2. Температурные зависимости разности $\delta\varepsilon(T)$ между $\varepsilon_{his}(T)$ и $\varepsilon_{ZFC}(T)$, приведенными на рис. 1: 1 — FC, 2 — FH/ZFC, 3 — ZFH/FC

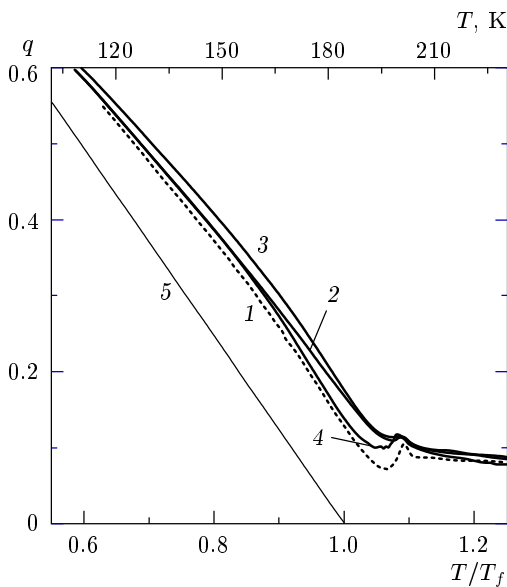


Рис. 3. Температурные зависимости параметра порядка $q(T)$, рассчитанные из формулы $\varepsilon(T) = C[1 - q(T)] / [T - \Theta(1 - q(T))]$ [18] для $\varepsilon_{his}(T)$, приведенных на рис. 1. Значения эффективных параметров для исследуемого образца: константа Кюри $C = 0.67 \cdot 10^5$ К, температура Кюри–Вейсса $\Theta = 181$ К; 1 — ZFC, 2 — FH/ZFC, 3 — FC, 4 — ZFH/FC, 5 — решение системы уравнений (2) для случая $\Delta = 0, P = 0, E_{dc} = 0$ (спиновые стекла)

в стекольное состояние аномалия отсутствует (аномалии в области T_s и T_C связаны с фазовым переходом [22]). Такое поведение $q(T)$ свойственно дипольным стеклам и релаксаторным сегнетоэлектрикам при наличии одновременно случайных взаимодействий и случайных полей [9, 14]. Подобно $\varepsilon_{his}(T)$, между q_{ZFC} и q_{FC} , $q_{FH/ZFC}$, $q_{ZFH/FC}$ наблюдается расщепление в интервале температур от 110 до 270 К. Ниже температуры около 160 К кривые $q_{FH/ZFC}$ и $q_{ZFH/FC}$ практически совпадают, выше температуры 160 К они монотонно расходятся, в области T_f имеем $q_{ZFH/FC} \approx q_{ZFC}$, а $q_{FH/ZFC} \approx q_{FC}$. Эти особенности в поведении $q_{his}(T)$ показывают, что динамика стекольного состояния в слабом постоянном электрическом поле зависит от термической и электрической истории образцов.

С учетом стекольного поведения свободная энергия релаксаторных сегнетоэлектриков определяется двумя параметрами порядка

$$P(T) \equiv \langle\langle P_i \rangle\rangle_J, \quad q(T) \equiv \langle\langle P_i P_j \rangle\rangle_J,$$

где P_i, P_j — локальные поляризации кластеров, причем P и q для изотропной релаксаторной системы удовлетворяют системе двух уравнений [9, 18]

$$q = \beta^2 J^2 (q + \Delta/J^2)(1 - q)^2 + P^2, \quad (2a)$$

$$P = \beta(1 - q)(J_0 P + E_{dc}), \quad (26)$$

где J^2 и Δ — дисперсии соответственно случайных взаимодействий между полярными микрообластями и случайных полей, $\beta = 1/kT$, k — постоянная Больцмана, $kT_f = (J^2 + \Delta)^{1/2}$. Решения уравнений (2) для $q(T)$ в случае формирования стекольной фазы ($J_0 \ll (J^2 + \Delta)^{1/2}$, т.е. $J_0 = 0, \Delta \neq 0$, но $\Delta/J^2 \ll 1, P = 0, E_{dc} = 0$) показывают, что увеличение параметра Δ/J^2 вызывает увеличение $q(T)$ [9, 14, 18]. Экспериментально обнаружено, что $E_{dc} \neq 0$ тоже приводит к увеличению $q(T)$ [7]. Учитывая эти данные, а также тот факт, что в релаксационных сегнетоэлектриках при приложении слабого поля в стекольной фазе $q_{FH/ZFC}$ увеличивается, но остается меньше q_{FC} вплоть до T_f , а при снятии поля $q_{ZFH/FC}$ уменьшается, но остается больше q_{ZFC} (рис. 3), можно предположить, что приложение/снятие поля E_{dc} при низкой температуре вызывает изменение не только величины параметра Δ/J^2 , но и относительного вклада случайных взаимодействий J^2 и случайных полей Δ . В результате при ZFC- и FH/ZFC-режимах в поведении $q(T)$ доминирующую роль играют случайные взаимодействия между полярными микрообластями, ограничивая увеличение $q(T)$ в присут-

ствии случайных полей Δ и внешнего слабого постоянного поля E_{dc} . При FC-режиме относительный вклад случайных полей возрастает, повышая $q(T)$ при ZFH/FC-режиме по сравнению с ZFC-режимом как выше, так и ниже T_f .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выяснения природы и эволюции релаксаторного состояния при переходе в фазу, развивающуюся ниже T_f , на примере релаксаторного сегнетоэлектрика $Cd_2Nb_2O_7$ впервые проведены исследования температурного поведения диэлектрического отклика системы на частоте 1 кГц (диапазон частот релаксационной дисперсии) в слабом постоянном электрическом поле для образцов с разными термическими и электрическими историями. Проведен детальный анализ температурных зависимостей $\varepsilon(E)$, $\delta\varepsilon(T) = [\varepsilon_{his}(T) - \varepsilon_{ZFC}(T)]$ и $q(T)$ с учетом современных представлений об особенностях спиновых и дипольных стекол и релаксаторных сегнетоэлектриков со стекольным поведением. Показано, что поведение релаксаторного сегнетоэлектрика в фазе, развивающейся ниже T_f , определяется как случайными взаимодействиями (вклад которых доминирует), так и случайными полями, причем в слабом постоянном электрическом поле относительный вклад последних возрастает. Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку закладывает основу для понимания поведения релаксаторного сегнетоэлектрика в температурной области ниже T_f в сильном постоянном электрическом поле и причин формирования состояния фрустрированного сегнетоэлектрика (фрустрированного либо нормального) в структурно-неупорядоченной системе.

Автор выражает благодарность П. П. Сырникову за синтезирование керамики $Cd_2Nb_2O_7$ и А. О. Лебедеву за рентгеноструктурный анализ образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-16900).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Smolensky, J. Phys. Soc. Jap. **28**, 26 (1970).
2. B. E. Vugmeister and H. Rabitz, Phys. Rev. B **57**, 7581 (1998).
3. L. E. Cross, Ferroelectrics **76**, 241 (1987); **151**, 305 (1994).
4. Hong Gui, Binglin Gu, and Xiaowen Zhang, Phys. Rev. B **52**, 3135 (1995).
5. V. Westphal, W. Kleemann, and D. Glinchuk, Phys. Rev. Lett. **68**, 847 (1992).
6. A. K. Tagantsev and A. E. Glazounov, Phys. Rev. B **57**, 18 (1998); Appl. Phys. Lett. **74**, 1910 (1999).
7. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, Phys. Rev. B **46**, 8003 (1992); J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
8. E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, and S. B. Vakhrushev, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 3671 (1992); Ferroelectrics **184**, 209 (1996).
9. R. Pirc and R. Blinc, Phys. Rev. B **60**, 13470 (1999).
10. V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5892 (2000).
11. D. Viehland, S. J. Jang, and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **69**, 414 (1991).
12. K. H. Fisher and J. A. Hertz, *Spin Glasses*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1991).
13. R. Sommer, N. K. Yushin, and J. J. Van der Klink, Phys. Rev. B **48**, 13230 (1993).
14. K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
15. D. Viehland, J. F. Li, S. J. Jang et al., Phys. Rev. B **46**, 8013 (1992).
16. Z. Kutnjak, C. Filipic, and A. Levstik, J. Europ. Ceram. Soc. **21**, 1313 (2001).
17. A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, and R. Pirc, Phys. Rev. B **57**, 11204 (1998).
18. D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
19. N. N. Kolpakova, P. Czarnecki, W. Nawrocik et al., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **94**, 395 (2002).
20. N. N. Kolpakova, P. P. Syrnikov, A. O. Lebedev et al., J. Appl. Phys. **90**, 6332 (2001).
21. Ch. Ang, L. E. Cross, R. Guo, and A. S. Bhalla, Appl. Phys. Lett. **77**, 732 (2000).
22. N. N. Kolpakova, M. Wiesner, G. Kugel, P. Bourson, Ferroelectrics **201**, 107 (1997); **190**, 179 (1997).
23. B. A. Исупов, Г. И. Тарасова, ФТТ **25**, 1013 (1983), 1018 (1983).
24. Z. G. Ye, N. N. Kolpakova, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Ferroelectrics **124**, 275 (1991).
25. L. S. Kamzina, F. M. Salaev, N. N. Krainik et al., Fizika Tverd. Tela **25**, 2846 (1983).
26. J. Hemberger, H. Ries, A. Loidl, and R. Böhmer, Phys. Rev. Lett. **76**, 2330 (1996).