

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

### МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© 2022 г. А. К. Звездин<sup>a, b</sup>, З. В. Гареева<sup>c, d, \*</sup>, С. М. Чен<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Высшая школа экономики, ул. Мясницкая, 20, Москва, 100000 Россия

<sup>c</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра Российской академии наук,  
просп. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

<sup>d</sup>Физико-технический институт, Башкирский государственный университет,  
ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

<sup>e</sup>Laboratory of Dielectric Materials, Zhejiang University, Hangzhou, 310027 People's Republic of China

\*e-mail: zukhrazv@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Исследованы механизмы магнитоэлектрических эффектов в мультиферроиках с прафазой перовскита, акцентируя внимание на взаимосвязи кристаллографических дисторсий с магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами. Показано, что кристаллографические дисторсии приводят к формированию системы электрических дипольных моментов, упорядоченных по антисегнетоэлектрической **D**-моду в мультиферроике RCrO<sub>3</sub>. Определены полярные и аксиальные структурные параметры порядка RCrO<sub>3</sub> и проведена их классификация по неприводимым представлениям пространственной группы симметрии  $D_{2h}^{16}$ . Рассмотрены магнитные и сегнетоэлектрические свойства структур Раддлесдена–Поппера.

*Ключевые слова:* мультиферроики, магнитоэлектрический эффект, перовскиты, симметрия

**DOI:** 10.31857/S001532302207021X

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики, многофункциональные материалы с несколькими видами упорядочения, открывают широкие перспективы для развития инновационных энергосберегающих технологий для нанoeлектроники, что связано с возможностью переключения магнитного порядка за счет электрического поля и эффективного преобразования магнитной энергии в электрическую и наоборот. На основе мультиферроиков проектируются элементы магнитной памяти (MRAM), высокочувствительные сенсоры и датчики магнитного поля, разрабатываются логические устройства нового поколения (MESO) и элементы нейросетевых технологий [1–3].

Несмотря на большое число известных на сегодняшний день материалов, в той или иной степени обладающих магнитоэлектрическими свойствами, вопрос о физических механизмах и природе магнитоэлектрических эффектов остается открытым. Большой интерес для исследований представляют однофазные мультиферроики, в которых магнитные и сегнетоэлектрические свойства реализу-

ются в одной кристаллической фазе. В этом отношении перспективными материалами являются мультиферроидные структуры, полученные на основе ABO<sub>3</sub> – перовскитов. К наиболее известным соединениям такого типа относятся феррит висмута (BiFeO<sub>3</sub>), манганиты (AMnO<sub>3</sub>, A = Bi, Y, Lu, R – редкоземельный элемент), редкоземельные ортоферриты (RFeO<sub>3</sub>) [4]. Исследования последних лет продемонстрировали наличие магнитоэлектрических свойств у топологических изоляторов Bi<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Te<sub>2</sub> с прафазой перовскита [5]; все больший интерес исследователей привлекают слоистые структуры типа Раддлесдена–Поппера (РП) [6–9], представляющие собой гомологический ряд  $A_nB_nO_{3n-2}$  перовскитов, в которых электрическая поляризация может достигать величин  $P_s \sim 20$  мкС/см<sup>2</sup>, а сегнетоэлектрическое упорядочение устанавливаться при высоких температурах  $T_C \sim 1100$  К (Ca<sub>3</sub>Ti<sub>1.8</sub>Al<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>7</sub>) [10]. Структуры РП, содержащие магнитные катионы (вида Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), рассматриваются в качестве перспективных кандидатов на высокотемпературные мультиферроики.

На основе перовскитов возможно формирование кристаллических структур различной симметрии, кардинально различающихся своими магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами. В то время как в мультиферроиках типа  $\text{BiFeO}_3$  с пространственной группой симметрии  $R3c$  реализуется значительная спонтанная электрическая поляризация ( $P_s \sim 50\text{--}100$  мкС/см<sup>2</sup>) [10], в мультиферроиках  $\text{RFe/CrO}_3$  с пространственной группой симметрии  $D_{2h}^{16}$ , спонтанная электрическая поляризация практически отсутствует ( $P_s \sim 0.04$  мкС/см<sup>2</sup>) [11].

Различие модификаций перовскитных структур связано с внутренней структурной неустойчивостью исходной кубической фазы  $\text{ABO}_3$ , чувствительной к замещениям А и В – катионов, приводящим к кристаллографическим искажениям – дисторсиям. Степень искажения кристаллической структуры сказывается на магнитных и сегнетоэлектрических свойствах мультиферроиков. В связи с этим выявление механизмов, отвечающих за взаимодействие кристаллографической, сегнетоэлектрической и магнитной подсистем мультиферроиков  $\text{ABO}_3$ -типа является важной задачей, решение которой необходимо для успешной реализации магнитоэлектрических эффектов.

В работе исследована связь кристаллографических дисторсий с магнитоэлектрическими эффектами в редкоземельных ортохромитах  $\text{RCrO}_3$ , а также рассмотрена кристаллическая структура, сегнетоэлектрические и магнитные свойства структур РР.

## 2. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ОРТОХРОМИТЫ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, МАГНИТНАЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Кристаллическая структура  $\text{RCrO}_3$  определяется пространственной группой симметрии  $D_{2h}^{16}$ . Элементарная ячейка  $\text{RCrO}_3$  содержит четыре формульные единицы  $\text{RCrO}_3$ , ионы  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d$ -ионы) занимают  $4b$ -позиции (в Вайкофф нотации) в элементарной ячейке, ионы  $\text{R}^{3+}$  занимают  $4c$ -позиции, ионы  $\text{O}^{2-}$  занимают  $4c$ - и  $8d$ -позиции, формируя октаэдры  $\text{CrO}_6$  вокруг катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Для характеристики структурных искажений мы введем структурные параметры порядка: полярные вектора  $\mathbf{d}_i$ , связанные со смещениями ионов  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в структуре  $\text{RCrO}_3$  относительно их положения в высокосимметричной прафазе перовскита с пространственной группой симметрии  $Pm\bar{3}m$  и аксиальные вектора  $\mathbf{\Omega}_i$ , связанные с вращением октаэдров  $\text{CrO}_6$  вокруг катионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Магнитная элементарная ячейка  $\text{RCrO}_3$  совпадает с кристаллической, магнитную структуру можно характеризовать четырьмя магнитными подрешетками  $d$ -подсистемы  $\mathbf{M}_i$  ( $i = 1\text{--}4$ ) и четырьмя

редкоземельными подрешетками  $\mathbf{m}_j$  ( $j = 1\text{--}4$ ). Из этих векторов формируются базисные магнитные параметры порядка  $\text{Cr}^{3+}$  подрешетки и  $\text{R}^{3+}$  подрешетки [12–15] соответственно:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{A} &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{C} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{f} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4, \\ \mathbf{a} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4, \\ \mathbf{g} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4, \\ \mathbf{c} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4. \end{aligned} \quad (2)$$

Температуры магнитного упорядочения  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{R}^{3+}$  подрешеток существенно различны  $T_N(\text{Cr}) \sim 110\text{--}280$  К,  $T_N(\text{R}) \sim 4$  К, причем  $T_N(\text{R})$  зависит от радиуса редкоземельного иона (РЗИ), увеличиваясь при увеличении его радиуса. В  $\text{RCrO}_3$ , как было показано в 1967 г. Bertau, Mareschal [16], возможна реализация трех типов магнитных обменно-связанных структур  $\Gamma_1(A_x, G_y, C_z)$ ,  $\Gamma_2(F_x, G_z, C_y)$ ,  $\Gamma_3(F_z, A_y, G_x)$ , между которыми при определенных условиях происходят фазовые переходы.

Сегнетоэлектрические эффекты, как было показано в работе [17], определяются электродипольными моментами, индуцированными в окрестности ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{R}^{3+}$ , расположенных на ближайших к  $\text{Cr}^{3+}$  координационных сферах. В рамках модели точечных зарядов дипольные моменты могут быть рассчитаны по формуле:

$$\mathbf{d}_q = q\mathbf{r}_q, \quad (3)$$

где  $q$  – заряд иона,

$$\mathbf{r}_q = \frac{\left(+\frac{3}{8}e\right) \sum_{i=1}^8 \mathbf{r}_{R_i} + \left(-\frac{2}{2}e\right) \sum_{i=1}^6 \mathbf{r}_{O_i}}{\left|8 \times \left(+\frac{3}{8}e\right) + 6 \times \left(-\frac{2}{2}e\right)\right|}, \quad (4)$$

где  $e$  – элементарный заряд электрона,  $\mathbf{r}_{R_i}$  – радиус-вектор, определяющий положение  $i$ -го РЗИ относительно центрального иона ( $\text{Cr}^{3+}$ ),  $\mathbf{r}_{O_i}$  – радиус-вектор, определяющий положение  $i$ -го иона  $\text{O}^{2-}$  в октаэдре  $\text{CrO}_6$  относительно  $\text{Cr}^{3+}$ . Таким образом, в сегнетоэлектрической элементарной ячейке, совпадающей с кристаллографической, мы имеем 4 сегнетоэлектрические подрешетки с векторами дипольных моментов  $\mathbf{d}_i$  ( $i = 1\text{--}4$ ). Используя полученные векторы  $\mathbf{d}_i$ , сконструируем дисторсионные полярные параметры порядка:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3 + \mathbf{d}_4, \\ \mathbf{Q}_2 &= \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3 + \mathbf{d}_4, \\ \mathbf{Q}_3 &= \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3 - \mathbf{d}_4, \\ \mathbf{D} &= \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3 - \mathbf{d}_4. \end{aligned} \quad (5)$$

Расчеты, выполненные в [17], показали, что дипольные моменты в  $\text{RCrO}_3$  упорядочены по  $\mathbf{D}$ -моду (3) и образуют антисегнетоэлектрическую структуру (рис. 1).

Повороты октаэдров  $\text{CrO}_6$  вокруг катионов  $\text{Cr}^{3+}$  можно описать посредством аксиальных векторов  $\omega_i \parallel \mathbf{n}_{oi}$ , где  $\mathbf{n}_{oi}$  где  $i$  – ось октаэдра,  $i$  – число ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в элементарной ячейке ( $i = 1-4$ ). Аксиальный параметр порядка имеет вид:

$$\Omega_b = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_4. \quad (6)$$

Проведем анализ магнитных и сегнетоэлектрических структур в  $\text{RCrO}_3$ , а также классификацию параметров порядка по неприводимым представлениям группы симметрии  $D_{2h}^{16}$ , основываясь на фазово–переходной идеологии, представленной в классических работах Турова и Найша [18–20]. Более подробное и обширное развитие этого подхода приведено в работе [21]. В табл. 1 представлена классификация магнитных, сегнетоэлектрических и структурных параметров порядка редкоземельных ортохромитов  $\text{RCrO}_3$  по неприводимым представлениям пространственной группы симметрии  $D_{2h}^{16}$ . Данная классификация позволяет выделить возможные типы электростатически связанных сегнетоэлектрических структур  $\Gamma_5(Q_{2z}, D_y, Q_{3x})$ ,  $\Gamma_6(P_z, D_x, Q_{3y})$ ,  $\Gamma_8(P_x, D_z, Q_{2y})$ , а также сконструировать инвариантные комбинации параметров порядка, связанные с магнитоэлектрическими:

$$\mathbf{P} = \mathbf{i}(\alpha_{xxz}G_zg_x - \alpha_{xyy}G_yg_y + \alpha_{xxz}G_xg_z) + \mathbf{j}(\alpha_{yyx}G_yg_x + \alpha_{yzy}G_zg_y) + \mathbf{k}(\alpha_{zzz}G_zg_z - \alpha_{zxy}G_xg_y) + \dots,$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{i}(\chi_1H_x + \gamma_{zz}a_yE_x + (\gamma_{xzy}g_z + \gamma_{xy}a_x)E_y + (\gamma_{xxz}g_x + \gamma_{zz}a_z)E_z) + \mathbf{j}(\chi_2H_y + (\gamma_{yzx}g_z + \gamma_{yxx}a_x)E_x + \gamma_{yyy}a_yE_y + (\gamma_{yxz}g_x + \gamma_{yzz}a_z)E_z) + \mathbf{k}(\chi_3H_z + (\gamma_{zxx}g_x + \gamma_{zxx}a_x)E_x + \gamma_{zyy}g_yE_y + (\gamma_{zzz}g_z + \gamma_{zxx}a_x)E_z),$$

магнитоэлектрическими:

$$\mathbf{F} = \mathbf{i}(\chi_1H_x + \alpha_{xxz}\Omega_{bx}G_z + b_{xyx}D_yg_x + b_{xxy}D_xg_y + \dots) + \mathbf{j}(\chi_2H_y + \alpha_{yyx}\Omega_{by}G_x + b_{yyy}D_yg_y + b_{yxx}D_xg_x + \dots) + \mathbf{k}(\chi_3H_z + \alpha_{zyz}\Omega_{bz}G_z + b_{zxx}D_xg_z + \dots)$$

и электрострикционными эффектами:

$$\mathbf{P} = \mathbf{i}(\kappa_xE_x + \eta_{xz}D_z + v_{xy}Q_{2y} + \beta_{xyz}H_yg_z + \beta_{xzx}H_zg_x) + \mathbf{j}(\kappa_yE_y + v_{yx}Q_{2x} + \beta_{xyx}H_xg_z + \beta_{xzx}H_zg_y) + \mathbf{k}(\kappa_zE_z + \eta_{zx}D_x + v_{zy}Q_{3y} + \beta_{zxy}H_xg_y + \beta_{zyx}H_yg_x + \beta_{zzz}H_zg_z) + \dots$$

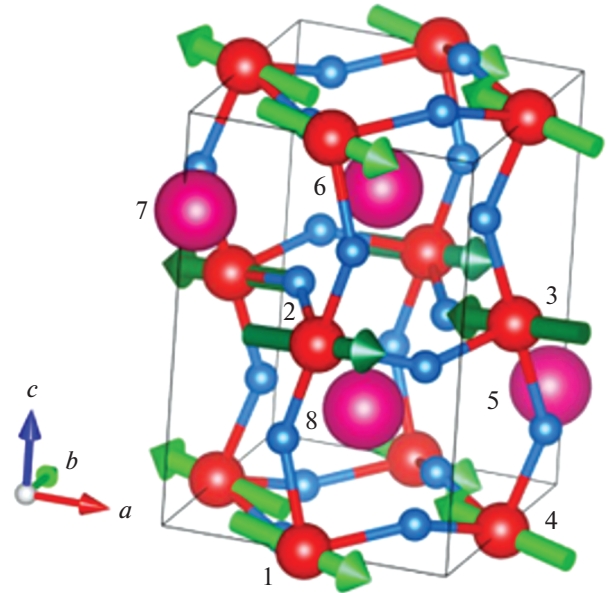


Рис. 1. Структура электродипольных моментов в элементарной ячейке  $\text{RCrO}_3$ .

### 3. СТРУКТУРЫ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

К структурам Раддлесдена–Поппера (СРП) относятся соединения вида  $A_{n+1}B_nC_{3n+1}$ , в которых в А и В позициях расположены  $A^{2+}$  и  $B^{4+}$  – валентные катионы, а в позициях С – анионы  $C^{2-}$ , преимущественно анионы кислорода ( $O^{2-}$ ). Данная структура представляет собой гомологический ряд перовскитов, в котором блоки  $\text{ABO}_3$  перовскитов чередуются с блоками со структурой АО, так что общую

Таблица 1. Неприводимые представления группы симметрии  $D_{2h}^{16}$

$\Gamma_i$	Компоненты основных параметров магнитного порядка и магнитного поля		Компоненты параметров структурного порядка и электрического поля
	4b	4c	
$\Gamma_1$	$A_x, G_y, C_z$	$c_z$	$\Omega_{by}$
$\Gamma_2$	$F_x, G_z, C_y, H_x$	$f_x, c_y$	$\Omega_{bz}$
$\Gamma_3$	$F_y, A_z, C_x, H_y$	$f_y, c_x$	–
$\Gamma_4$	$F_z, A_y, G_x, H_z$	$f_z$	$\Omega_{bx}$
$\Gamma_5$		$g_z, a_x$	$D_y, Q_{2z}, Q_{3x}$
$\Gamma_6$		$a_y$	$D_x, P_z, E_z, Q_{3y}$
$\Gamma_7$		$a_z, g_x$	$P_y, E_y, Q_{2x}, Q_{3z}$
$\Gamma_8$		$g_y$	$D_z, P_x, Q_{2y}, E_x$

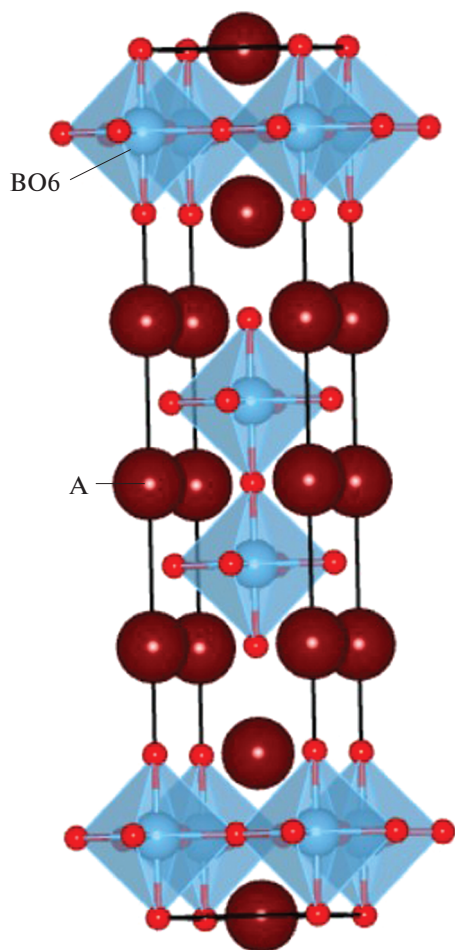


Рис. 2. Структура Раддлесдена–Поппера  $A_3V_2C_7$ .

формулу этих соединений можно переписать в виде  $AO + nABO_3$ , где  $n$  – число октаэдрических перовскитных слоев. Ситуации с  $n = 1$  и  $n = \infty$  являются предельными случаями СРП. При  $n = 1$  реализуется 2D структура вида  $A_2BO_4$ , состоящая из ячеек перовскитов  $ABO_3$ , разделенных слоями  $AO$ , при  $n = \infty$  СРП представляет собой бесконечный ряд перовскитных ячеек.

Для определенности мы рассмотрим СРП с  $n = 2$  (рис. 2) с химической формулой  $Ca_3Mn_2O_7$ . При высоких температурах  $T > T_{RT}$  ( $T_{RT}$  – комнатные температуры)  $Ca_3Mn_2O_7$  кристаллизуется в фазе тетрагональной симметрии  $I4/mmm$ , при  $T < T_{RT}$  группа симметрии понижается до ромбической  $Cmc2_1$  в связи с тем, что  $Cmc2_1$  не является подгруппой  $I4/mmm$ , при понижении температуры система претерпевает структурный фазовый переход, протекающий через промежуточные фазы  $I4/mmm \rightarrow Cmc1/Cmca/F2mm \rightarrow Cmc2_1$  [6]. Такая же ситуация наблюдается в СРП другого химического состава: переход из высокосимметричной тетрагональной фазы  $I4/mmm$  в другую низкосимметричную

фазу при понижении температуры осуществляется через серию промежуточных фаз [22, 23].

В пространственной группе симметрии  $Cmc2_1$  отсутствует операция пространственной инверсии ( $I$ ), это означает, что существование спонтанной поляризации в области температур  $T < T_C < T_{RT}$  (для  $Cmc2_1$  температура Кюри  $T_C \sim 280$  К) разрешено симметрией кристалла. В то же время операция  $I$  является одним из элементов симметрии групп  $Cmcm/Cmca/F2mm$ , формирующихся в промежуточном интервале температур  $[T_C; T_{RT}]$ . Физическая природа сегнетоэлектрического фазового перехода, который наблюдается в этих соединениях при  $T_C \sim 280$  К остается дискуссионным вопросом, отметим, что при обсуждении связи структурных искажений и сегнетоэлектрических свойств СРП большая роль отводится кристаллографическим дисторсиям, связанным с разворотом кислородных октаэдров [7–9, 22, 23].

Относительно магнитных свойств структур вида  $Ca_3Mn_2O_7$  известно, что в определенном диапазоне температур  $T < T_N < T_{RT}$  ( $T_N \sim 134$  К) в них реализуется антиферромагнитное (АФМ) упорядочение, причем при температурах  $T < 110$  К возникает ферромагнитный момент, величина которого составляет  $0.18\mu_B$  на элементарную ячейку, содержащую 4 иона  $Mn$  [24]. В соответствии с тем, что симметрия СРП вида  $Ca_3Mn_2O_7$  разрешает существование магнитных фаз  $m'c2'_1, mc'2'_1, m'c2'_1$ , в  $Ca_3Mn_2O_7$  могут быть реализованы магнитные обменно-связанные структуры  $(G_xF_yC_z), (F_xG_yA_z), (A_xC_yF_z)$  [8]. Результаты ab-initio расчетов для СРП  $Ca_3Mn_2O_7$  указывают на то, что обменное взаимодействие осуществляется через  $180^\circ$  антиферромагнитно-связанные цепочки  $Mn-O-Mn$ , магнитные моменты ориентированы перпендикулярно плоскости  $MnO$  слоев, в отдельном слое устанавливается АФМ упорядочение G-типа, а магнитные моменты ближайших слоев могут быть упорядочены по G- и C-типу [8].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние кристаллографических дисторсий на магнитные и сегнетоэлектрические свойства редкоземельных ортохромитов ( $RCrO_3$ ), рассмотрены кристаллографические особенности структур Раддлесдена–Поппера (СРП).

Структурные искажения прафазы перовскита приводят к кристаллографическим дисторсиям, которые влияют на проявление магнитных и сегнетоэлектрических свойств. Определены структурные параметры порядка: полярные параметры ( $D, Q_2, Q_3, P$ ), отвечающие за сегнетоэлектрические свойства  $RCrO_3$ , и аксиальный параметр ( $\Omega$ ), отвечающий за магнитные свойства  $RCrO_3$ . Показано, что в отсутствие внешних воздействий в

$\text{RCrO}_3$  реализуется анитисегнетоэлектрическая структура дипольных моментов. Представлена классификация структурных, магнитных и сегнетоэлектрических параметров порядка по неприводимым представлениям  $Pnma$  группы симметрии  $\text{RCrO}_3$ , что позволяет провести анализ магнитоэлектрических эффектов, определить возможные типы электростатически связанных сегнетоэлектрических структур в  $\text{RCrO}_3$  и фазовые переходы между ними. Отметим, что несмотря на значительный интерес к изучению магнитоэлектрических свойств  $\text{RCrO}_3$ , низкие температуры магнитоэлектрического упорядочения несколько ограничивают область применения реализуемых в них эффектов.

Одной из важнейших задач для внедрения мультиферроидных материалов в технологический процесс является повышение температур, при которых проявляются магнитные и электрические свойства мультиферроидных материалов, в этом отношении исследовательский интерес представляют гибридные структуры Раддлсдена–Поппера, составными блоками которых могут служить перовскитные мультиферроики.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-52-80024, National Natural Science Foundation of China (Grant № 51961145105), государственным заданием на выполнение научных исследований лабораториями (приказ МН-8/1356 от 20.09.2021).

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manipatruni S., Nikonov D.E., Lin C.-C., Gosavi T.A., Liu H., Prasad B., Huang Y.-L., Bonturim E., Ramesh R., and Young I.A. Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic // *Nature*. 2019. V. 565. P. 35.
2. Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 504002.
3. Roy K. Energy-efficient multiferroic spin-devices and spin-circuits // *Spin*. 2020. V. 10. P. 2030001.
4. Rao C.N.R., Sundaresan A., Saha R. Multiferroic and magnetoelectric oxides: the emerging scenario // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 2237.
5. Shikin A.M., Estyunin D.A., Zaitsev N.L., Glazkova D., Klimovskikh I.I., Filnov S.O., Rybkin A.G., Schwier E.F., Kumar S., Kimura A., Mamedov N., Aliev Z., Babanly M.B., Kokh K., Tereshchenko O.E., Otrikov M.M., Chulkov E.V., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K. Sample-dependent Dirac-point gap in  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  and its response to applied surface charge: A combined photoemission and ab initio study // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 104. P. 115168.
6. Harris A.B. Symmetry analysis for the Ruddlesden-Popper systems  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 064116.
7. Sahlot P., Jana A., Awasthi A.M. Exchange bias in multiferroic  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  effected by Dzyaloshinskii-Moriya interaction // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 1942. P. 130009.
8. Lobanov M.V., Greenblatt M., Caspi E. ad N., Jorgensen J.D., Sheptyakov D.V., Toby B.H., Botez C.E., Stephens P.W. Crystal and magnetic structure of the  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  Ruddlesden–Popper phase: neutron and synchrotron X-ray diffraction study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 5339.
9. Zhang B.H., Hu Z.Z., Chen B.H., Liu X.Q., Chen X.M. Improved hybrid improper ferroelectricity in B-site substituted  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics with a Ruddlesden–Popper structure // *J. Applied Physics*. 2020. V. 128. P. 054102.
10. Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., Bonville P., Marucco J.F., Fusil S. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in  $\text{BiFeO}_3$  single crystals // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P. 024116.
11. Sanina V.A., Khannanov B.Kh., Golovenchits E.I., Shcheglov M.P. Electric polarization in  $\text{ErCrO}_3$  induced by restricted polar domains // *Physics of the Solid State*. 2019. V. 61. P. 370.
12. Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньиенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: Физматлит, 2001. 559 с.
13. Белов К.П., Зvezdin A.K., Кадомцева А.М., Левитин П.З. Спин-переориентационные переходы в редкоземельных магнетиках // *Успехи физ. наук*. 1976. Т. 119. С. 447.
14. Белов К.П., Зvezdin A.K., Кадомцева А.М., Левитин П.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 317 с.
15. Зорин И.А., Кадомцева А.М., Крынецкий И.Б., Лукина М.М., Мухин А.А. Ориентационные переходы в ортохромите диспрозия с магнитными вакансиями // *ФТТ*. 1988. Т. 30. С. 76–81
16. Bertaut E.F., Mareschal J. Etude de la structure magnetique des chromites d'erbium et de neodyme par diffraction neutronique // *Solid State Commun.* 1967. V. 5. P. 93.
17. Zvezdin A.K., Gareeva Z.V., Chen X.M. Multiferroic order parameters in rhombic antiferromagnets  $\text{RCrO}_3$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2021. V. 33. P. 385801.
18. Туров Е.А., Найш В.Е. К теории слабого ферромагнетизма в редкоземельных ортоферритах // *ФММ*. 1960. Т. 9. С. 10.
19. Найш В.Е., Туров Е.А. К теории неколлинеарного ферромагнетизма и антиферромагнетизма в ромбических кристаллах. I // *ФММ*. 1961. Т. 11. С. 161.
20. Найш В.Е., Туров Е.А. К теории неколлинеарного ферромагнетизма и антиферромагнетизма в ромбических кристаллах. II // *ФММ*. 1961. Т. 11. С. 321.
21. Изюмов Ю.М., Найш В.Е., Озеров П.П. Нейтроннография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 313 с.
22. Perez-Mato J.M., Aroyo M., Garcia A., Blaha P., Schwarz K., Schweifer J., Parlinski K. Competing structural instabilities in the ferroelectric Aurivillius compound  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 214111.
23. Markov M., Alaerts L., Miranda H.P.C., Petretto G., Chen W., George J., Bousquet E., Ghosez P., Rignanes G.-M., Hautier G. Ferroelectricity and multiferroicity in anti-Ruddlesden–Popper structures // *PNAS*. 2021. V. 118.
24. Benedek N.A., Fennie C.J. Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 107204.