УДК 537.61

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И H-E ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА СО СПИН-МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

А. К. Звездин

Исследовано влияние магнитоэлектрических взаимодействий: однородного – типа ($\vec{P}[\vec{L},\vec{M}]$), где $\vec{P}$ – вектор электрического момента, $\vec{M},\vec{L}$ – векторы намагниченности и антиферромагнетизма, и неоднородного – типа Лифшица, на магнитные фазовые переходы в сегнетомагнетиках типа $BiFeO_3$. Построены H-E фазовые диаграммы материала при различных значениях параметров. Предсказаны и исследованы теоретически новые типы магнитных фазовых переходов, индуцированных электрическим полем или совместным действием электрического и магнитного полей.

В последнее время оживился интерес к магнитоэлектрическим эффектам и соответствующим материалам – сегнетомагнетикам, которые по существующей терминологии называют мультиферроиками (см. [1 – 5] и цитируемую там литературу). В частности, были получены материалы с гигантским (порядка 3 $В/см \cdot Э$) магнитоэлектрическим эффектом при комнатных температурах [4, 5].

Среди различных сегнетомагнитных материалов одним из самых привлекательных является феррит висмута $BiFeO_3$, который рассматривают в качестве основы для создания новых магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с его высокими температурами электрического ($T_c = 1083\,K$) и магнитного ($T_N = 643\,K$) упорядочения.

В магнитоэлектриках интересен не только магнитоэлектрический эффект сам по себе, но также и возможность более глубокого изменения "перекрестных" свойств материалов под влиянием электрического и магнитного полей, вплоть до индуцирования "перекрестных" фазовых превращений. Прилагательное "перекрестный" здесь используется для обозначения влияния электрического поля на магнитную подсистему и наоборот, магнитного поля на электрическую подсистему рассматриваемого мультиферроика (сегнетомагнетика).

В данном сообщении рассмотрена возможность индуцирования электрическим полем магнитных фазовых переходов (в первую очередь переходов из спин-модулированной (несоразмерной) фазы в однородные) в магнитной подсистеме антиферромагнитного сегнетоэлектрика типа $BiFeO_3$.

Кристаллическая структура феррита висмута характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой с параметрами (в гексагональной установке) $a_{hex} = 5.58\,\mathring{A}$, $c_{hex} = 13.9\,\mathring{A}$. Ранние нейтронографические исследования [6] показали, что в феррите висмута существует антиферромагнитное упорядочение G-типа. Более точные измерения, проведенные на времяпролетном нейтронном дифрактометре [7] и теоретический анализ [8, 9], выявили наличие более сложной пространственно модулированной структуры с большим периодом $\lambda = (620 \pm 20)\,\mathring{A}$, несоразмерным периоду кристаллической решетки. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально взаимную антиферромагнитную ориентацию G-типа, поворачиваются вдоль направления распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости. Наличие пространственно модулированной спиновой структуры является важным свойством феррита висмута. В работах [9, 10] обнаружен и исследован различными методами фазовый переход, индуцированный магнитным полем, из спин-модулированной структуры в однородную антиферромагнитную фазу. В настоящей работе решается более общая задача о совместном влиянии электрического и магнитного полей на токовые фазовые переходы, при этом предполагается, что направление электрического поля совпадает с направлением спонтанной электрической поляризации или противоположно ему.

Рассмотрим систему (мультиферроик), состоящую из взаимодействующих антиферромагнитной и сегнетоэлектрической подсистем с параметром порядка, включающим в себя векторы электрической поляризации $\vec{P}$ и магнитные моменты двух подрешеток антиферромагнитной подсистемы $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$. Вместо последних удобно использовать приведенные векторы антиферромагнетизма и намагниченности:

$$\vec{l} = \frac{\vec{M}_1 - \vec{M}_2}{2M_0}, \quad \vec{m} = \frac{\vec{M}_1 + \vec{M}_2}{2M_0}. \tag{1}$$

Будем для упрощения формул полагать также, что $|\vec{M}_1| = |\vec{M}_2| = \mathrm{const}$, откуда следует, что $m^2 + l^2 = 1$ и $(\vec{m}\vec{l}) = 0$, что обычно хорошо выполняется при $T \ll T_N$, где T_N – температура Нееля антиферромагнитной подсистемы.

Рассматриваемый мультиферроик обладает двумя типами магнитоэлектрических взаимодействий. Первое, однородное, можно представить в виде [11]:

$$V_{ml} = 2M_0 c(\vec{P}[\vec{l}, \vec{m}]), \tag{2}$$

где c – константа.

Вообще говоря, магнитоэлектрическое взаимодействие типа (2) следует записать в более общем виде [1, 12]:

$$V_{ml} = 2M_0 c_{ijk} P_i l_j m_k, \tag{3}$$

где c_{ijk} – магнитоэлектрический тензор третьего ранга. В случае $BiFeO_3$ он определяется 4 произвольными константами [9, 2, 3]. Формула (2) с одной константой c реализуется в кристаллах кубической симметрии, в частности, принадлежащих к классам 432, $\bar{4}3m, m3m$, а также к $\infty\infty, \infty\infty m$. Известно [2, 3], что кристаллическая структура $BiFeO_3$ незначительно отличается от кубической (соответствующие углы при вершинах граней отличаются от прямых на величину меньшую градуса). Пренебрегая в первом приближении этими малыми деформациями, будем использовать ниже для магнитоэлектрического взаимодействия формулу (2).

Важным проявлением этого магнитоэлектрического взаимодействия V_{ml} является возникновение в материале внутреннего поля $\hat{c}[\vec{l}\vec{P}]$, действующего на антиферромагнитную подрешетку и стремящегося ее "скосить", т.е. создать слабоферромагнитный момент.

Второе магнитоэлектрическое взаимодействие, описываемое инвариантом типа Лифшица группы симметрии кристалла, можно представить в виде [8, 9]:

$$V_L = \alpha P_z (L_x \partial_x L_z + L_y \partial_y L_z - L_z(\partial_x L_x + \partial_y L_y)), \tag{4}$$

где α – константа неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия. В случае кубической симметрии это взаимодействие может быть записано в компактном векторном виде:

$$V_L = \alpha(\vec{L}[\vec{\nabla}[\vec{P}, \vec{L}]]). \tag{5}$$

Формулы (4) и (5) отличаются тем, что в (4) направление вектора $\vec{P}$ фиксировано, оно совпадает с осью c кристалла, а в (5) является произвольным.

Полный термодинамический потенциал, включающий в себя потенциалы электрической и магнитной подсистем с учетом взаимодействий V_{ml} и V_L, может быть представлен в следующем виде:

$$\mathcal{F}(\vec{l},\vec{P}) = -\frac{\chi_\perp}{2}\left(H_{eff}^2 - (\vec{H}_{eff}\vec{n})^2\right) + \frac{a_1 P_z^2}{2} + \frac{a_2 P_z^4}{4} + \frac{d}{2}P_\perp^2 - \vec{P}\vec{E} + E_A(\vec{n}) + V_L + V_{exch}, \quad (6)$$

где $\vec{n} = \frac{\vec{l}}{l}$ – единичный вектор, направленный вдоль $\vec{l}$; $a_1 < 0$, $a_2 > 0$, $d > 0$ – феноменологические константы, характеризующие электрическую подсистему; их знаки выбраны таким образом, чтобы обеспечить наличие спонтанной электрической поляризации P_0, направленной вдоль оси $z(\vec{z}||\vec{c})$; $E_A(\vec{n}) = -K_1\cos^2\theta$ – энергия анизотропии магнитной подсистемы; θ – полярный угол, отсчитываемый от оси c, определяющий ориентацию вектора $\vec{n}$; K_1 – константа одноосной анизотропии; ($\chi_\perp \sim 10^{-5}$), $V_{exch} = A(\nabla\theta)^2$ – энергия неоднородного обмена; A – константа неоднородного обмена (обменная жесткость). Эффективное поле H_{eff} равно

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H} + c[\vec{l}\vec{P}], \quad (7)$$

где $\vec{H}$ – внешнее магнитное поле.

Первое слагаемое в (6) представляет собой энергию намагничивания антиферромагнетика эффективным полем. Подобное выражение для этой энергии известно в теории антиферромагнетизма (например, см. [13]). Его характерная зависимость от $\vec{n}$ отображает сильную анизотропию восприимчивости антиферромагнитной подсистемы, она "хорошо намагничивается" в поперечном направлении ($\vec{H}_{eff} \perp \vec{n}$) и не намагничивается в продольном направлении. Все слагаемые в термодинамическом потенциале (6) имеют вполне очевидный физический смысл, и поэтому формула (6) представляется физически очевидной. В [11] (Приложение В) приводится более подробный анализ ситуации с выводом (6) из более общих положений и обсуждение условий его применимости.

При $H = 0$, $E = 0$ минимизация (6) относительно угла θ определяет следующие решения (магнитные фазы), равновесные в соответствующих областях параметров системы.

IC (спин-модулированная (incommensurate) фаза): $\theta = qx$. Это уравнение гармонической циклоиды, q – ее волновой вектор. Заметим, что это приближенное уравнение для такой несоразмерной фазы, справедливое при достаточно малой константе анизотропии по сравнению с энергией неоднородного обмена и энергией V_L [2, 3].

Однородные фазы: $||: \theta = 0$ и $\perp$: $\theta = \pi/2$.

Рассмотрим сначала частный случай, а именно $\vec{E}||\vec{c}$, $H = 0$. Фактически здесь речь идет об индуцировании фазовых переходов электрическим полем. Минимизируя (6) по $\vec{m}$ и $\vec{P}$, получим:

$$\vec{P} = (0, 0, P), \ P_z = P_s + \kappa_{||} E_z, \tag{8}$$

где P_s – спонтанная поляризация, $\kappa_{||}$ – продольная поляризуемость. Здесь опущены малые магнитоэлектрические поправки (см. (2) и (5)) к величине P_z.

Решая уравнение Лагранжа–Эйлера для вариационной задачи с плотностью энергии, определяемой уравнением (6), и подставляя полученное решение (циклоиду) снова в энергию (6), производя после чего ее интегрирование по пространству, занимаемому образцом, получим его полную энергию (в приближении гармонической циклоиды; подробнее см. [8, 14, 2, 3]):

$$f_{IC} = -(1 - \beta/2)(1 + e_z)^2 - k/2, \tag{9}$$

где используются следующие обозначения:

$$f_{IC} = F_{IC}/Aq_0^2$$

– приведенная энергия модулированной фазы, A – обменная жесткость, $q_0 = \alpha P_s/2A$ – волновой вектор циклоиды, $\beta = M_s^2/2\chi_\perp A q_0^2$, $k = 2K_1\chi_\perp/M_s^2$, $e_z = \kappa_{||}E_z/P_s$, $M_s = \chi_\perp c P_s l$ – спонтанная намагниченность рассматриваемого сегнетомагнетика (измеряемая при $\theta = \pi/2$, см. (7)).

Аналогично для однородных фаз в тех же обозначениях получим:

$$f_{||} = -\kappa + \beta(1 + e_z)^2, \tag{10}$$

$$f_\perp = 0,$$

где символы $||$ и $\perp$ означают, как отмечено выше, фазы с вектором антиферромагнетизма, ориентированным параллельно и перпендикулярно оси c. Сравнивая энергии фаз, определяемые уравнениями (10), получим критические поля фазовых переходов (фазовую диаграмму) на плоскости (k, e_z). Они определяются уравнениями (при $\beta < 2$):

$$(1+e_z)^2 = k/(2+\beta), \tag{11}$$

$$(1+e_z)^2 = -\kappa/(2-\beta), \tag{12}$$

первое из которых является границей перехода между фазами IC и $||$ и реализуется при $k > 0$, второе разграничивает фазы IC и $\perp$ при $k < 0$. Между ними равновесной является спин-модулированная фаза.

Рассмотрим противоположный случай $\vec{H}||\vec{c}, E = 0$. Используя уравнение (6), в тех же обозначениях, что и выше, получим следующие энергии фаз:

$$\begin{gathered} f_{IC} = -1 - k/2 - h^2/2, \\ f_{||} = -k, \\ f_{\perp} = -h^2, \end{gathered} \tag{13}$$

где $h = H/H_d$, $H_d = (2Aq_0^2/\chi_\perp)^{1/2}$. Из (13) следуют линии фазовых переходов на полуплоскости $h^2 - k$:

$$\begin{gathered} h_1^2 = k + 2, \\ h_1^2 = k - 2, \end{gathered} \tag{14}$$

первое из которых соответствует границе между фазами IC, $\perp$, второе – IC, $||$. Спин-модулированная фаза находится между этими линиями. Интересным свойством здесь является то, что спин-флоп переход между фазами $||, \perp$ при $E = 0$ происходит через промежуточную IC фазу, в отличие от того, как это происходит в "обычных" антиферромагнетиках, не являющихся сегнетоэлектриками [1, 13].

Перейдем к общему случаю неравных 0 обоих E- и H-полей: $\vec{H}||\vec{c}, \vec{E}||\vec{c}$. Энергии фаз в тех же обозначениях равны:

$$\begin{gathered} f_{IC} = -(1+e_z)^2(1-\beta/2) - k/2 - h^2/2, \\ f_{||} = -k + \beta(1+e_z)^2, \\ f_{\perp} = -h^2, \end{gathered} \tag{15}$$

где $h = H/H_d$, $H_d = (2Aq_0^2/\chi_\perp)^{1/2}$.

Сравнивая энергии фаз (15), получим линии фазовых переходов на полуплоскости $h^2 - e_z$:

$$h_1^2 = k + 2(1+e_z)^2(1-\beta/2),$$
$$h_1^2 = k - 2(1+e_z)^2(1+\beta/2), \tag{16}$$

первое из которых соответствует границе между фазами IC и $\perp$, второе – IC и $\|$. Спин-модулированная фаза IC находится между этими линиями. Особый интерес представляет точка O фазовых диаграмм, в которых сходятся все три фазы. Она имеет координаты: $h_0 = (k)^{1/2}$, $e_{z0} = -1$.

Из (16) следует зависимость критического поля перехода $IC \to\perp$ от E для случая сравнительно слабых полей:

$$H_c^2/H_{c0}^2 = 1 + e_z(2+e_z)(1-\beta/2),$$

где H_{c0} – критическое поле перехода $IC \to\perp$ при $E = 0$ (в $BiFeO_3$, $H_{c0} \approx 2\cdot 10^5$ Э [2, 9, 10]).

При $H = 0$ критическое электрическое поле e_c перехода $IC \to \|$ равно:

$$e_c = -1 + (k/(2+\beta))^{1/2}.$$

Приведем численные оценки основных параметров модели, используя для этого следующие параметры феррита висмута [2, 3]: $P_s = 0.061\, Кул/м^2$, $\kappa_{\|} \approx 10^2$, $A \approx 6\cdot 10^{-7}\, эрг/см$, $M_s \approx 3 Гс$, $q_0 = 10^6\, см^{-1}$, $\chi_\perp = 4.7\cdot 10^{-5}$, $K = 6\cdot 10^5\, эрг/см^3$ (хотя константа анизотропии может изменяться в широких пределах в зависимости от качества и состава образца). Используя эти значения, получим: "масштабное" поле $E_{sc} = P_s/\kappa = 6\cdot 10^7\, В/м$, $H_d \approx 1.7\cdot 10^5$ Э, $k \approx 1$, $\beta \approx 0.045$. Эти значения полностью определяют фазовую диаграмму материала.

Следует заметить, что в настоящей работе для упрощения формул использовано гармоническое приближение для описания спин-модулированной структуры. Это приближение хорошо описывает основные закономерности фазовых диаграмм качественно, но для их количественного описания нужно использовать более громоздкий аппарат эллиптических функций, чему будет посвящена специальная работа.

Важной и интересной задачей является изучение рассмотренных в статье фазовых переходов в ограниченных образцах и низкоразмерных системах: тонких пленках, малых частицах, наноструктурах. Основная проблема здесь – исследование роли поверхностной энергии и влияние граничных условий на поведение спин-модулированной фазы и на границы фазовых переходов.

Другая интересная задача возникает при рассмотрении вопроса о том, как изменяются H-E фазовые диаграммы в зависимости от температуры, и о границах упорядоченных фаз IC, $\perp$, $||$ с неупорядоченной парамагнитной фазой Pm. Характерным элементом соответствующих H-T и E-T фазовых диаграмм является наличие на них точек Лифшица (их в данном случае может быть две), где "встречаются" фазы IC, $\perp$, Pm и IC, $||$, Pm. В трехмерном фазовом пространстве H-E-T точки Лифшица, очевидно, превращаются в линии Лифшица. Для анализа этих вопросов термодинамический потенциал (6) следует переписать несколько иначе, учитывая зависимость параметров и, в первую очередь, модуля вектора $\vec{l}$ от температуры (см. по этому поводу Приложение В в [11]).

Таким образом, в работе показано, что электрическое поле само по себе или в комбинации с магнитным полем может индуцировать в антиферромагнитном сегнетоэлектрике магнитный фазовый переход из спин-модулированной (несоразмерной) фазы в однородные антиферромагнитные. Полагается, что и электрическое и магнитное поля направлены вдоль вектора спонтанной электрической поляризации или против него.

Работа поддержана проектами РФФИ (02–02–17389), БФФИ-РФФИ (02–04–81046) и Интеграция (Б–0056).

Автор благодарен А. П. Пятакову за внимательное прочтение рукописи и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Туров Е. А., Колчанов А. В., Меньшов В. В. и др. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков, М., 2001.

[2] Zvezdin A. K. and Pyatakov A. P. Physics-Uspekhi, **47**, n. 4, 8 (2004).

[3] Kadomtseva A. M., Zvezdin A. K., Popov Yu. F., et al. JETP Letters, **79**, No. 11, 571 (2004).

[4] Wang J., Zheng H., Nagarajan V., et al. Science, **299**, 1719 (2003).

[5] Cheng J., Ruette B., Dong S., et al. J. Appl. Phys., (Submitted).

[6] Киселев С. В., Озеров Р. П., Жданов Г. С. ДАН СССР, **7**, 742 (1963).

[7] Sosnowska I., Peterlin–Neumaier T., and Steichele E. J. Phys. C, Solid State Phys., **15**, 4835 (1982).

[8] Sosnowska I. and Zvezdin A. J. Magnetism and Magnetic Materials, **167**, 140 (1995).

[9] Попов Ю. Ф., Звездин А. К., Воробьев Г. П. и др. Письма в ЖЭТФ, **57**, 65 (1993); Popov Yu. F., Kadomtseva A. M., Vorob'ev G. P., et al. Ferroelectrics, **162**, 135 (1994).

[10] Ruette B., Zvyagin S., Pyatakov A. P., et al. Phys. Rev., B, **69**, 64114 (2004).

[11] Звездин А. К. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 3 (2004).

[12] Туров Е. А. УФН, **164**(3), 325 (1994).

[13] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнетиках, М., 1979.

[14] Tehranchi M.-M., Kubrakov N. F., and Zvezdin A. K. Ferroelectrics, **204**, 181 (1997).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 7 сентября 2004 г.