

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики*

А.П. Пятаков, А.К. Звездин

Минувшее десятилетие характеризовалось значительным ростом активности в области исследования материалов, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств. В обзоре рассмотрены основные виды магнитоэлектрических взаимодействий, их механизмы и условия возникновения. Особое внимание уделено средам, магнитоэлектрические свойства которых проявляются при комнатных температурах, поскольку такие материалы являются перспективными для практических применений. На конкретных примерах обсуждаются возможные приложения магнитоэлектрических материалов и мультиферроиков в области информационных и энергосберегающих технологий.

PACS numbers: 75.85.+t, 85.70.-w, 85.75.-d

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593

Содержание

1. Введение (593).
2. Магнитоэлектрические явления в магнитоупорядоченных средах (594).
 - 2.1. Линейный магнитоэлектрический эффект. 2.2. Мультиферроики и магнитоэлектрические явления в них. 2.3. Мультиферроики с пространственно модулированными спиновыми структурами. Спин-флексоелектрический эффект. 2.4. Микроскопические механизмы магнитоиндуцированной электрической поляризации. 2.5. Магнитоэлектрические свойства интерфейсов. 2.6. Доменные границы.
3. Высокотемпературные мультиферроики и магнитоэлектрические материалы, перспективные для приложений (602).
 - 3.1. Перовскитоподобные мультиферроики. Феррит висмута. 3.2. Другие высокотемпературные магнитоэлектрические материалы. 3.3. Электрическая поляризация доменных границ в плёнках ферритов гранатов. 3.4. Магнитные вихри и электрическая поляризация.
4. Возможные практические применения магнитоэлектрических материалов (611).
 - 4.1. Сенсоры магнитного поля. 4.2. Электрически переключаемые постоянные магниты. 4.3. Устройства магнитной памяти и спиновой электроники. 4.4. Устройства сверхвысокочастотной техники, магноники и магнитофотоники. 4.5. Беспроводная передача энергии и энергосберегающие технологии.

5. Заключение (616).

Список литературы (617).

1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается значительный рост интереса к материалам, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1–14]. Результаты исследований, начавшихся сразу после открытия первых магнитоэлектриков, отражены в ранних обзорах и монографиях [15–19]. Вплоть до начала XXI столетия магнитоэлектрики и мультиферроики представляли интерес для сравнительно узкого круга специалистов, так как малые величины магнитоэлектрических (МЭ) эффектов и низкие температуры, при которых они проявлялись, не позволяли говорить о практическом применении этих эффектов. Наблюдающийся в последние годы всплеск исследовательской активности в этой области (рис. 1) связан с открытием материалов, которые при комнатных температурах и умеренных магнитных полях проявляют МЭ-свойства. Годы интенсивных исследований не прошли даром: если 2000-е годы начались с вопроса: "почему так мало магнитных сегнетоэлектриков?" [1], то заканчивается первое десятилетие нынешнего века вопросом: "почему их так много?" [14].

Обзор построен следующим образом. Раздел 2 знакомит читателя с основными МЭ-явлениями. В разделе 3 рассмотрены наиболее интересные с практической точки зрения материалы, проявляющие МЭ-свойства при комнатных температурах: материалы на основе феррита висмута, плёнки ферритов гранатов и др. Раздел 4

А.П. Пятаков. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (495) 939-41-38. Тел./Факс (495) 932-88-20
E-mail: pyatakov@physics.msu.ru
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация
А.К. Звездин. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 503-83-35. Тел./Факс (499) 135-02-47
E-mail: zvezdin@gmail.com

Статья поступила 6 февраля 2012 г.

* Обзор представляет собой расширенное содержание доклада на Научной сессии Отделения физических наук Российской академии наук, посвящённой 50-летию Научного совета РАН по физике конденсированных сред, состоявшейся 9 ноября 2011 г. (см. УФН 182 559 (2012)). (Примеч. ред.)

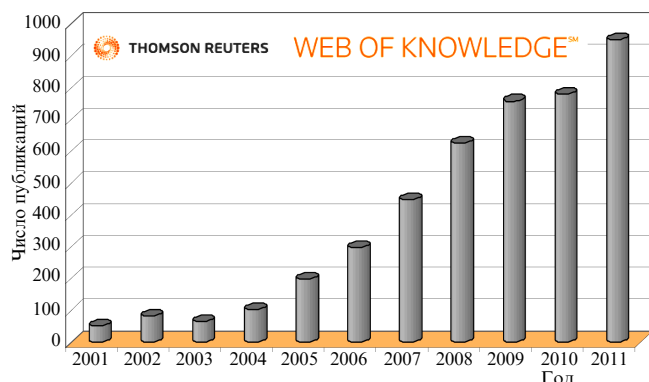


Рис. 1. Количество публикаций по тематике магнитоэлектрических материалов и мультиферроиков в текущем столетии (по данным ISI Web of Knowledge).

посвящён возможностям практического применения магнитоэлектриков.

2. Магнитоэлектрические явления в магнитоупорядоченных средах

2.1. Линейный магнитоэлектрический эффект

Физика магнитоэлектрических явлений, активно развиваемая в наши дни, так же как и электромагнетизм, описываемый уравнениями Максвелла, относится к фундаментальной проблеме взаимосвязи электрических и магнитных явлений. Несмотря на внешнюю схожесть, эти понятия подразумевают разные по своей природе эффекты. Электромагнитные явления тесно связаны с электродинамикой, т.е. возникают только при движении электрических зарядов или при изменении магнитных и электрических полей во времени. Магнитоэлектрические эффекты не ограничиваются динамическими явлениями: даже статическое электрическое поле порождает намагниченность, а статическое магнитное — электрическую поляризацию. С практической точки зрения это может быть большим преимуществом, поскольку позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами. Возникает заманчивая возможность создания магнитов, которые бы включались и выключались подачей не тока, а постоянного электрического напряжения и, подобно постоянным магнитам, не требовали расхода энергии для поддержания намагниченного состояния.

Первые предположения о существовании веществ, молекулы которых намагничиваются под действием электрического поля и электризуются под действием магнитного, высказал ещё Пьер Кюри [20]. Впоследствии эти идеи нашли отражение в работах С.А. Богуславского [21], П. Дебая [22], Л. Нееля. Б. Теллегеном была предложена идея композиционной магнитоэлектрической среды в виде взвеси, в которой плавают намагниченные частицы, сцепленные с кусочками электрета [23]. Однако вплоть до середины XX в. МЭ-материалы ни в форме композитов, ни в виде однофазных сред созданы не были.

В 1956 г. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц [24] конкретизировали понятие МЭ-материалов: так стали называться среды, симметрия которых допускает существование *линейного магнитоэлектрического эффекта*, т.е. возник-

новения электрической поляризации, пропорциональной магнитному полю, и намагниченности, пропорциональной электрическому полю (обратный МЭ-эффект):

$$M_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} E_j, \quad (1a)$$

$$P_i = \frac{\alpha_{ji}}{4\pi} H_j, \quad (16)$$

где $\mathbf{M}$ — намагниченность, $\mathbf{E}$ — электрическое поле, $\mathbf{P}$ — поляризация, $\mathbf{H}$ — магнитное поле, α_{ij} — тензор МЭ-эффекта.

Отметим, что формулы (1) связывают векторы с различными трансформационными свойствами относительно операций инверсии пространства (P) и времени (T): полярные векторы $\mathbf{P}$ и $\mathbf{E}$, меняющие знак при инверсии пространства и остающиеся неизменными при инверсии времени (т.е. P -нечётные, T -чётные), и аксиальные векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{H}$ (T -нечётные, P -чётные). Таким образом, необходимым условием существования линейного МЭ-эффекта в веществе являлось нарушение P - и T -чётности по отдельности, но сохранение комбинированной PT -чётности, что резко сузило круг поиска. И.Е. Дзялошинский в 1959 г. теоретически предсказал существование МЭ-эффекта в Cr_2O_3 [25], и через год Д.Н. Астров зафиксировал намагниченность, наведённую электрическим полем (1a) [26]. Вскоре В. Фолен, Г. Радо и Э. Сталдер [27] измерили в Cr_2O_3 электрическую поляризацию, наведённую магнитным полем (16). В обоих случаях эффект являлся продольным, т.е. векторы наведённых поляризации и намагниченности оказались параллельными. Как было показано позднее [28, 29], в сильных магнитных полях МЭ-эффект в Cr_2O_3 становится поперечным, что связано с фазовым переходом типа спин-флип, при котором спины, первоначально направленные вдоль главной оси c , "опрокидываются" в базисную плоскость, перпендикулярную оси c .

Магнитная структура Cr_2O_3 в обоих ориентационных состояниях представлена на рис. 2а. Обменная структура материала такова, что центр инверсии переводит ионы хрома, принадлежащие одной из двух антиферромагнитных подрешёток, в другую [25, 30]. Такую обменную магнитную структуру называют *центроантисимметричной* [31]. Таким образом, в магнитоупорядоченной фазе

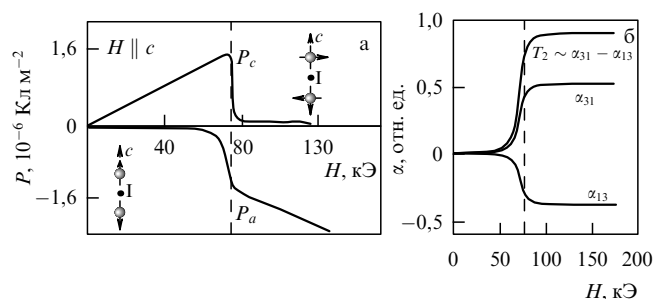


Рис. 2. (а) Зависимости от магнитного поля, направленного параллельно оси c кристалла Cr_2O_3 , поляризаций вдоль осей a и c [29]. В вставке приведено схематическое изображение структуры с центром симметрии I , находящимся между двумя магнитными ионами Cr . (б) Нondiagonalные компоненты α_{13} и α_{31} тензора МЭ-эффекта и соответствующая компонента тороидного момента T_2 . Штриховая прямая разделяет два фазовых состояния: состояние со спинами, параллельными оси c (характеризуется продольным МЭ-эффектом), и состояние, в котором спины перпендикулярны оси c (характеризуется поперечным МЭ-эффектом) [39].

центральная симметрия нарушается и становится возможным существование линейного МЭ-эффекта. Ориентационное состояние определяет структуру магнитоэлектрического тензора: в легкоосном состоянии отличны от нуля диагональные элементы тензора (продольный МЭ-эффект), в легкоплоскостном — недиагональные (поперечный МЭ-эффект).

Поперечный МЭ-эффект в последние годы привлекает большое внимание в связи с концепцией *тороидного*, или *ананольного*, момента, который дуален антисимметричной части тензора МЭ-эффекта. Тороидный момент, соответствующий одному из слагаемых в мультипольном разложении векторного потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, определяется формулой [32]

$$\mathbf{T} = \frac{1}{10c} \int [(\mathbf{j}\mathbf{r}) - 2r^2\mathbf{j}] d^3r, \quad (2)$$

где $\mathbf{j}$ — вектор плотности электрического тока, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, c — скорость света. Простым геометрическим представлением тороидного момента является соленоид в форме тора.

Магнитное упорядочение, которое можно описать вектором тороидного момента, называют *ферротороидным* [33–38]. В случае Cr_2O_3 ферротороидная фаза реализуется в сильных магнитных полях, превышающих величину поля спин-фlop-перехода 80 кЭ [39, 40]. Представление магнитное упорядочение как локализованные магнитные моменты, формулу (2) можно переписать в виде

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} g\mu_B \sum_i \mathbf{r}^i \times \mathbf{S}^i, \quad (3)$$

где g — фактор Ланде иона, μ_B — магнетон Бора, $\mathbf{S}^i$ — вектор магнитного момента ("спин"), $\mathbf{r}^i$ — радиус-векторы магнитных ионов, по которым ведётся суммирование.

Следует отметить, что применение формулы (3) к задачам физики твёрдого тела требует осторожности: без ограничений формулу (3) можно применять только в случае ограниченных образцов с нулевой намагниченностью. В противном случае тороидный момент будет зависеть от выбора начала координат, относительно которого отсчитывается момент, описываемый формулой (3). При рассмотрении неограниченной периодической среды возникает проблема, близкая к той, которая давно известна в теории сегнетоэлектричества [41, 42]: так же как и поляризацию в сегнетоэлектриках, тороидный параметр порядка такой среды следует определять как изменение момента (3), возникающее под влиянием изменяющихся внешних факторов или в результате фазового перехода (см., например, [43, 44]).

С другой стороны, формулы (2), (3) применимы без ограничений в случае магнитоэлектрических наночастиц и мезоскопических объектов, например металлоорганических кластеров [45, 46]. Последние интересны тем, что в них может быть реализована первоначальная идея Пьера Кюри о МЭ-молекулах. Заметим также, что система, обладающая тороидным моментом, не создаёт внешнего поля.

Наиболее наглядно взаимосвязь МЭ-эффекта и тороидного момента поясняет следующая схема (рис. 3). Пусть имеется система ионов с магнитными моментами, упорядоченными по кругу (рис. 3а). Приложение магнитного поля вызывает перераспределение магнитных мо-

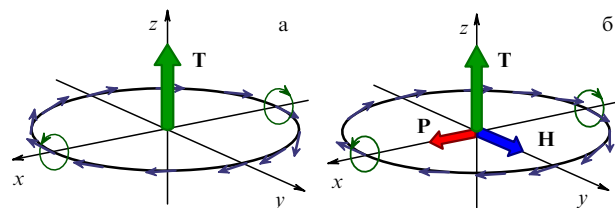


Рис. 3. (а) Тороидное упорядочение спинов. (б) Во внешнем магнитном поле помимо намагниченности наводится электрическая поляризация $\mathbf{P}$.

ментов: число ионов, магнитные моменты которых направлены по вектору поля, возрастает. Перераспределение спиновой плотности вследствие смещения магнитных ионов влечёт за собой перераспределение зарядовой, так что возникает электрическая поляризация (рис. 3б). Векторы поляризации $\mathbf{P}$, намагниченности $\mathbf{M}$ и тороидного момента $\mathbf{T}$ образуют тройку взаимно перпендикулярных векторов.

Существует по меньшей мере пять видов единиц, в которых измеряется линейный МЭ-эффект: в системе СИ единицей служит $[\text{с м}^{-1}]$, в СГС величина МЭ-эффекта ($\alpha = 4\pi P/H$) является безразмерной; применяется также внесистемная единица $[\text{Кл} (\text{м}^2 \text{ Э})^{-1}]$. Часто в литературе используются технические единицы $[\text{В см}^{-1} \text{ Э}^{-1}]$ или $[\text{В А}^{-1}]$ ($1 \text{ В А}^{-1} \approx 0,8 \text{ В см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$), для перевода которых в первые три должна быть известна диэлектрическая проницаемость материала: $1 \text{ Кл} (\text{м}^2 \text{ Э})^{-1} = 0,01\epsilon_0 \text{ В см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$. Кроме того, используют рационализированные единицы СГС, в которых измеряется МЭ-эффект, определяемый как $\alpha^r = \alpha/(4\pi) = P/H$. Такое разнообразие единиц приводит к недоразумениям в литературе по данной тематике и ошибкам в оценке величины эффектов. Далее мы будем в основном использовать наиболее распространённые нерационализированные единицы СГС.

Максимальная величина МЭ-эффекта в классическом магнитоэлектрике хромита Cr_2O_3 при температуре 260 К составляет $\alpha = 10^{-3}$ СГС ($3,7 \text{ пс м}^{-1}$ или $20 \text{ мВ см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$). Значительно большие величины МЭ-эффектов, около 300 пс м^{-1} (10^{-1} в системе СГС), наблюдались в TbPO_4 [47] и $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ [48]. Согласно принятой терминологии такие эффекты называют *гигантскими*. Однако МЭ-эффект в данных соединениях возникает только при низких температурах.

Большие значения МЭ-эффекта при комнатных температурах удастся получать в композитных материалах, т.е. в структурах, состоящих из чередующихся магнитоэлектрических и пьезоэлектрических слоёв [49–53]. Такой составной материал ведёт себя как эффективная магнитоэлектрическая среда, в которой МЭ-взаимодействие осуществляется через механическую подсистему. Величины эффектов здесь достигают $0,1 \text{ В см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$ при постоянном магнитном поле и нескольких десятков или сотен $\text{В см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$ в переменном магнитном поле на частоте электромеханического резонанса, определяемой размерами образца и параметрами композита [49, 53].

2.2. Мультиферроики

и магнитоэлектрические явления в них

Примерно в то же время, когда был обнаружен МЭ-эффект, Г.А. Смоленский и др. синтезировали первый *сегне-*

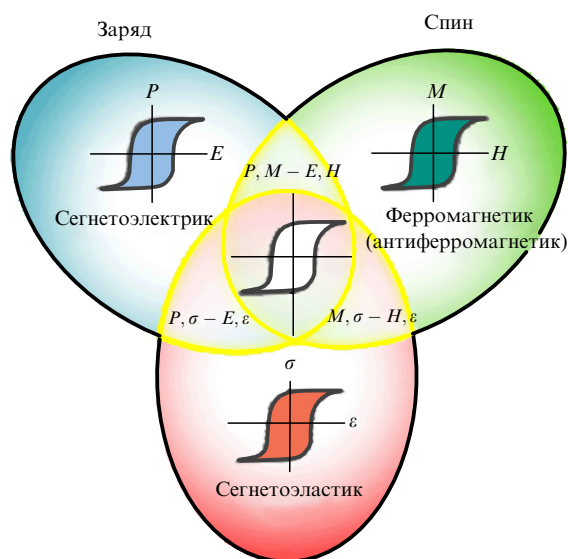


Рис. 4. Три класса "ферроупорядоченных" веществ: сегнетоэлектрики, ферромагнетики (антиферромагнетики), сегнетоэластики. Каждый из классов характеризуется соответствующими петлями гистерезиса: $P(E)$, $M(H)$, $\sigma(\epsilon)$, где σ , ϵ — соответственно механическое напряжение и деформация. Мультиферроики лежат на пересечениях этих множеств: $P, M - E, H$ — область, соответствующая сегнетомагнетикам, $P, \sigma - E, \epsilon$ — сегнетоэлектрикам с сегнетоэластическими свойствами; $M, \sigma - H, \epsilon$ — веществам с магнитным и сегнетоэластическим упорядочениями.

томагнетик $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [54], т.е. среду, в которой сосуществуют два вида упорядочения: магнитное и сегнетоэлектрическое. В настоящее время сегнетомагнетики всё чаще называют по имени более общего класса *мультиферроиками* (рис. 4). Термин "мультиферроик" (multiferroic) первоначально был введен Гансом Шмидом [55] для обозначения среды, в которой одновременно присутствуют хотя бы два из трёх названных видов упорядочения: 1) ферромагнетики (антиферромагнетики) (ferro- (antiferro-) magnetics); 2) сегнетоэлектрики (ferroelectrics); 3) сегнетоэластики (ferroelastics). Далее, следуя сложившейся традиции, мы будем использовать термины "мультиферроик" и "сегнетомагнетик" (seignetomagnetic, ferroelectromagnet) как равнозначные.

Сосуществование сегнетоэлектрической поляризации и магнитного упорядочения возможно только в материалах с нарушенной пространственной и временной инверсией. Это значительно ограничивает число групп симметрии мультиферроиков (например, из 122 шубниковских точечных групп только для тринадцати разрешено одновременное существование намагниченности и электрической поляризации).

Другим обстоятельством, которое, казалось бы, делает магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения несовместимыми, является фундаментальное различие электронной структуры: магнитные свойства атомов обусловлены ионами с частично заполненными d-орбиталями, в то время как электрический дипольный момент в сегнетоэлектриках, как правило, возникает вследствие стереохимической активности ионов с неспаренными s-электронами [1]. Однако данное ограничение не распространяется на вещества, в которых электрическая поляризация обусловлена нарушением Р-чётности в магнитной подсистеме. В таких сегнетоэлектриках электрическая поляризация не просто сосуществует с магнитным упорядочением, но и порождается им, а температура сегнетоэлектрического упорядочения лежит ниже температуры магнитного упорядочения или совпадает с ней. Сегнетоэлектрики с магнитоиндуцированной поляризацией называют также *мультиферроиками второго рода* [11], в отличие от исторически предшествовавших им мультиферроиков *первого рода*, у которых температура сегнетоэлектрического упорядочения превышает температуру магнитного (к таковым относятся, например, первые синтезированные сегнетомагнетики, в том числе монокристаллы BiFeO_3 [15]).

Сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем предполагает взаимодействие между ними. В средах с магнитным и электрическим упорядочением, помимо линейного эффекта, можно ожидать нелинейных эффектов более высокого порядка по электрическому и магнитному полю (квадратичных, кубических), а также переключения электрической поляризации магнитным полем (см., например, [56, 57]) (рис. 5а) и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем [58]. МЭ-эффекты могут проявляться также в виде индуцированных электрическим полем магнитных фазовых переходов [58] и обратных эффектов [59].

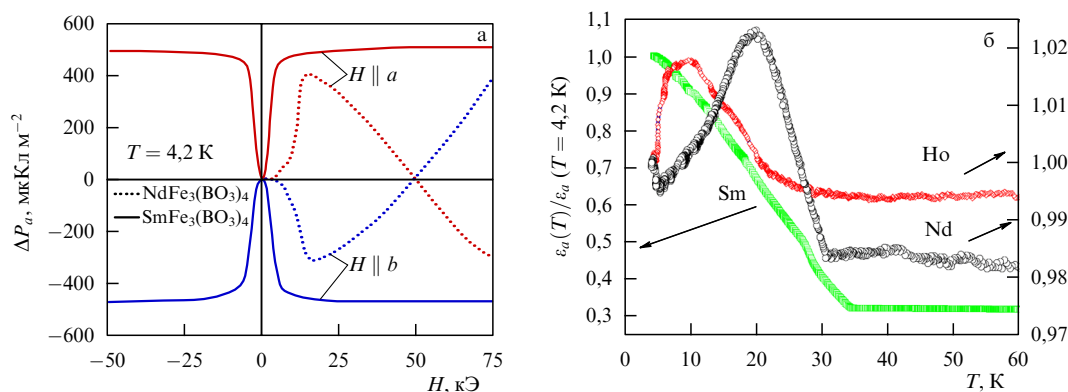


Рис. 5. Магнитоэлектрические и магнитодиэлектрические эффекты в редкоземельных ферроборатах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. (а) Возникновение электрической поляризации в ферроборатах самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (сплошная кривая) и неодима $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (пунктирная кривая) при установлении однородного антиферромагнитного упорядочения (величина поля около 10 кЭ) и переключение знака поляризации при изменении направления вектора антиферромагнетизма от оси a к оси b кристалла [56]. (б) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (нормированной на величину при $T = 4,2$ К) для ферроборатов Sm, Nd, Ho [57].

Подобные МЭ-взаимодействия описываются вкладом в термодинамический потенциал, представляющими собой инвариантные комбинации, которые включают в себя магнитный параметр порядка $\mathbf{M}$ или антиферромагнитный вектор $\mathbf{L}$ и электрическую поляризацию $\mathbf{P}$.

Наиболее очевидной комбинацией, удовлетворяющей условию Р- и Т-чётности, а также инвариантности относительно возможных поворотных и зеркальных элементов симметрии, является биквадратичный вклад вида $P^2 M^2$ [15].

Данное взаимодействие, которое является универсальным и должно присутствовать в любом мультиферроике, вызывает сдвиг температур магнитного или сегнетоэлектрического упорядочения и приводит к перенормировке величин восприимчивостей, однако оно не может вызвать, например, появления магнитоиндуцированной поляризации. Только линейный по вторичному параметру порядка (в данном случае поляризации) вклад может привести к магнитоиндуцированной поляризации и связанным с ней сильным магнитоэлектрическим эффектам. Взаимодействие такого типа естественным образом реализуется в кристалле без центра инверсии, в пьезоэлектрических [60] и неполярных средах без центра симметрии в виде магнитоиндуцированной поляризации. Ярким примером неполярных сред без центра симметрии служит активно изучаемый последнее время новый класс мультиферроиков — редкоземельные ферробораты [61–69] с общей формулой $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (где R — редкоземельный элемент), проявляющие сегнетоэлектрические свойства при температурах, меньших температуры антиферромагнитного упорядочения T_N .

В центросимметричном кристалле комбинация вида PM^2 , казалось бы, запрещена. Однако в магнитоупорядоченных веществах с несколькими подрешётками ситуация оказывается более сложной. В этом случае инвариант может быть записан в виде суммы по различным магнитным подрешёткам:

$$f_{\text{ME}}^{\text{lin}} = -\frac{1}{2} \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^{ijk} P^i M_s^j M_{s'}^k. \quad (4)$$

В инвариант могут входить антиферромагнитные параметры порядка. Простейшим примером может служить антиферромагнетик с двумя магнитными подрешётками, характеризующийся параметром порядка $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$. В случае Cr_2O_3 , рассмотренном выше (см. рис. 2), центр симметрии кристаллохимической ячейки связывает магнитные ионы, принадлежащие различным антиферромагнитным подрешёткам, и вектор $\mathbf{L}$ может быть одновременно Р- и Т-нечётным, т.е. возможны инварианты вида

$$f_{\text{ME}}^{\text{lin1}} \sim E_i H_j L_k, \quad (5)$$

$$f_{\text{ME}}^{\text{lin2}} \sim P_i M_j L_k. \quad (6)$$

Инвариант (5) соответствует рассмотренному выше линейному МЭ-эффекту, а инвариант (6) описывает связь спонтанной намагниченности, вектора антиферромагнетизма и сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках.

При большем числе магнитных подрешёток операция инверсии может трансформировать одну антиферромагнитную моду, L_1 , в другую, L_2 . В этом случае появляется возможность составить Р-нечётные комбинации из анти-

ферромагнитных мод и выражение (4) принимает вид

$$f_{\text{ME}}^{\text{lin3}} \sim P(L_1^2 - L_2^2). \quad (7)$$

Подобным образом объясняется возникновение электрической поляризации в манганитах RMn_2O_5 [70–72], купратах LiCu_2O_2 [73–75] и др.

Характерным свойством мультиферроиков является также *магнитодиэлектрический эффект*, т.е. зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля [76]. Относительные изменения диэлектрической проницаемости при приложении магнитного поля величиной ~ 1 Тл достигают нескольких десятков или сотен процентов в орторомбических редкоземельных манганитах RMnO_3 ($R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$) [77] и редкоземельных ферроборатах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [78]. Магнитодиэлектрический эффект также проявляется как изменение диэлектрической проницаемости при установлении магнитного упорядочения и возникновении сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках второго рода (рис. 5б).

Вышеописанные МЭ-явления имеют место в статических электрических и магнитных полях, однако такие явления наблюдаются и в высокочастотном диапазоне [79, 80]. Открытие элементарных возбуждений нового типа — *электромагнонов* [81, 82], которые в отличие от магнонов реагируют на электрическую, а не на магнитную составляющую электромагнитной волны, обещает новые нетривиальные эффекты на высоких частотах, поскольку величина динамических МЭ-эффектов, в основе которых лежит изотропный гейзенберговский обмен, может даже превысить величину статических эффектов, вызванных спин-орбитальным взаимодействием [83]. В теоретической работе [84] предсказывается возможность переключения электрической поляризации на пикосекундных временных масштабах с помощью импульсов терагерцевого излучения.

Магнитоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства могут также проявляться в магнитооптических свойствах материалов. Так, линейные и квадратичные МЭ-эффекты обнаруживают себя в виде изменения угла вращения поляризации света в эффекте Фарадея (электромагнитооптический эффект) [85–88] (см. раздел 4.4) или зависимости коэффициента поглощения от взаимной ориентации волнового вектора и тороидного момента [89, 90].

Нарушение центральной симметрии в кристалле при магнитном упорядочении, являющееся необходимым условием существования линейного МЭ-эффекта и магнитоиндуцированной электрической поляризации в мультиферроиках второго рода, приводит также к генерации второй оптической гармоники, индуцированной магнитным порядком [91–95]. Впервые такое явление наблюдали в мультиферроике первого рода — феррите висмута BiFeO_3 [91]: обусловленный магнитным упорядочением вклад, возникающий при $T < T_N$, возростал по закону $I_{2\omega} \sim (T - T_N)^2$, достигая при низких температурах величин, на несколько порядков превышающих вклад, обусловленный электрической поляризацией (рис. 6). Такая температурная зависимость объясняется тем, что нелинейный магнитооптический отклик, характеризующийся поляризацией $P_{2\omega}$, пропорционален квадрату антиферромагнитного параметра порядка: $P_{2\omega} \sim L^2$ [96]. Метод генерации второй гармоники зарекомендовал себя как мощный инструмент исследования

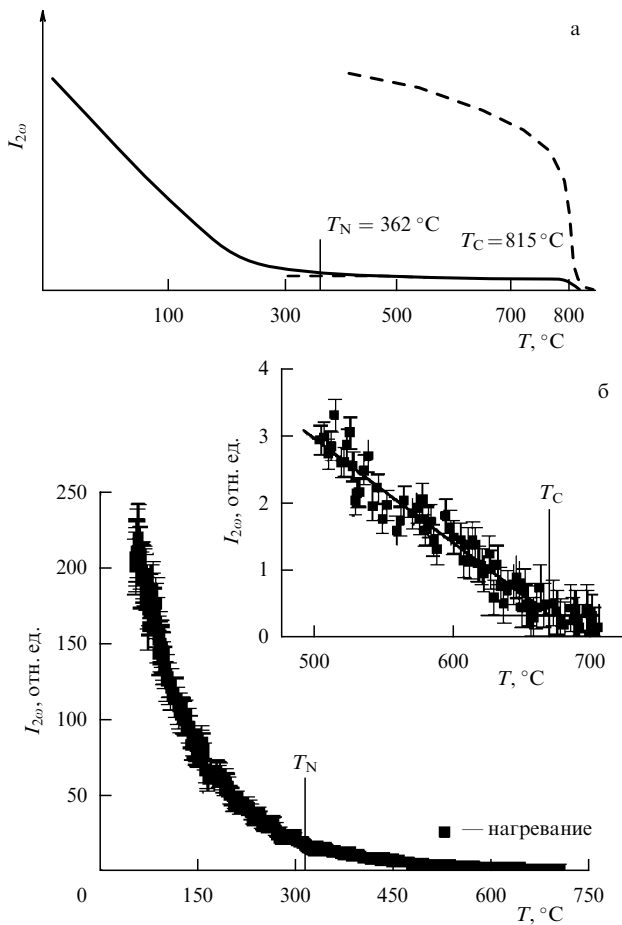


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники $I_{2\omega}$ в феррите висмута BiFeO_3 (сплошная кривая), T_N и T_C — температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения соответственно [91]. Штриховой кривой с десятикратным увеличением показана интенсивность второй гармоники при $T < T_C$. (б) Температурная зависимость для плёнок феррита висмута. На вставке в увеличенном масштабе приведена интенсивность второй гармоники вблизи точки Кюри: температура сегнетоэлектрического упорядочения вследствие механических напряжений в плёнках значительно уменьшается (воспроизведено с любезного разрешения Т.В. Мурзиной [94]).

магнитоэлектриков и мультиферроиков [97–102], позволяющий визуализировать сегнетоэлектрические [2, 103], магнитоэлектрические [104] и ферротороидные [105] домены.

2.3. Мультиферроики с пространственно модулированными спиновыми структурами. Спин-флексозлектрический эффект

Обширную группу мультиферроиков образуют среды с неоднородным распределением магнитного параметра порядка. Период пространственной модуляции намагниченностей подрешёток в таких веществах может на несколько порядков превосходить размер элементарной ячейки. В таких веществах имеют место МЭ-взаимодействия и другого, неоднородного, типа [15, 106], описываемые линейными по электрической поляризации инвариантными комбинациями вида $P_i M_j \nabla_k M_l$. Неоднородное МЭ-взаимодействие проявляется в виде пространственно модулированных спиновых структур, наведённых электрической поляризацией, или в виде обратного

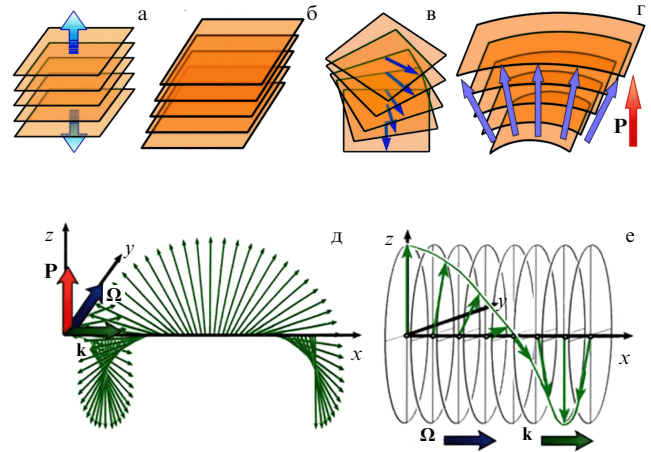


Рис. 7. Среди механических деформаций различных типов: (а) продольных, (б) сдвиговых, (в) кручения и (г) изгиба — только последняя выделяет полярное направление в веществе. Пространственно модулированные структуры в магнитных средах: (д) спиновая циклоида, (е) спиновая геликоида.

эффекта — электрической поляризации, индуцированной такими структурами. Последний сценарий возникновения сегнетоэлектричества настолько распространён среди мультиферроиков, что намечается тенденция делить мультиферроики на два класса не по происхождению электрической поляризации, а по типу доминирующих МЭ-взаимодействий: однородному или неоднородному [107].

Неоднородные МЭ-эффекты, с точки зрения симметрии, подобны *флексозлектрическим* (от лат. *flexus* — изогнутый) явлениям в кристаллах, состоящим в возникновении электрической поляризации, вызванной градиентом деформации [41, 107–111].

Действительно, если рассмотреть кристалл с центром симметрии, подвергнутый внешнему механическому воздействию, то можно заметить, что только при изгибе в кристалле нарушается инверсионная симметрия и выделяется, согласно принципу Кюри, полярное направление вдоль градиента механического напряжения, что создаёт необходимое условие для возникновения электрической поляризации (рис. 7а–г).

В случае сред с магнитным упорядочением тот же результат получается при наличии спиновой циклоиды (рис. 7д), которая в отличие от геликоиды, являющейся аналогом деформации кручения (рис. 7е), выделяет в кристалле полярное направление.

В случае кубической симметрии инвариант, соответствующий неоднородному магнитоэлектрическому (флексомангнитоэлектрическому) взаимодействию, принимает простой вид:

$$F_{ME}^{\text{inh}} = \gamma [\mathbf{P}(\mathbf{m} \operatorname{div} \mathbf{m} + \mathbf{m} \times \operatorname{rot} \mathbf{m})], \quad (8a)$$

где γ — коэффициент неоднородного магнитоэлектрического (флексомангнитоэлектрического) взаимодействия. Для часто встречающегося случая симметрии с осью высшего порядка и базисной плоскостью, перпендикулярной ей (тетрагональная и гексагональная сингония), флексомангнитоэлектрическая энергия записывается в виде

$$F_{ME}^{\text{inh}} = \gamma P_z (m_z (\nabla \mathbf{m}) - (\mathbf{m} \nabla) m_z), \quad (8б)$$

где ось z направлена вдоль главной оси.

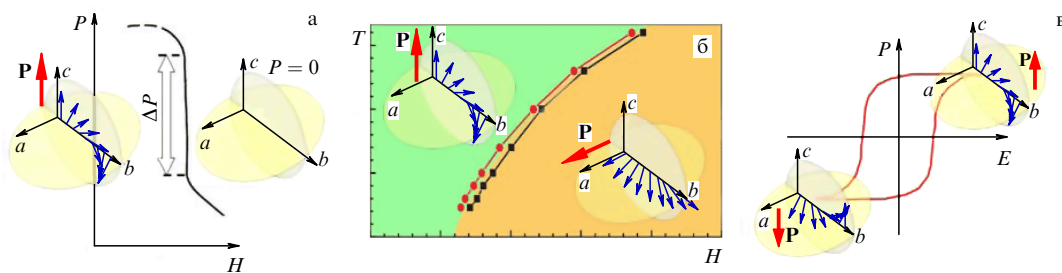


Рис. 8. МЭ-эффекты, связанные со спиновыми циклоидами: (а) скачки поляризации при подавлении (или образовании) циклоиды, (б) изменение плоскости циклоиды при спин-переориентационном переходе, (в) изменение направления вращения циклоиды при переключении электрической поляризации.

Воспользовавшись представлением (8б) и выражая единичный вектор намагниченности в сферических координатах, $\mathbf{m} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, получаем $F_{\text{ME}} = \gamma P_z \partial \theta / \partial \xi$, где ξ — координата вдоль направления модуляции, или $F_{\text{ME}} = \gamma \mathbf{P}[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\Omega}]$, в терминах волнового вектора пространственно модулированной спиновой структуры $\mathbf{k}$ и нормали к плоскости разворота намагниченности $\boldsymbol{\Omega}$. Электрическая поляризация в пространственно модулированных структурах представляется как векторное произведение $\mathbf{k}$ и $\boldsymbol{\Omega}$ [112]:

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial F_{\text{ME}}}{\partial \mathbf{E}} = \gamma \chi_e \mathbf{k} \times \boldsymbol{\Omega}, \quad (9)$$

где χ_e — электрическая поляризуемость. Отсюда следует, что для спиновой геликоиды (рис. 7е) электрическая поляризация равна нулю. Из (9) также следует, что поляризация будет максимальной для спиновой циклоиды, а изменение направления вращения намагниченности в циклоиде, $\boldsymbol{\Omega} \rightarrow -\boldsymbol{\Omega}$, приводит к переключению поляризации, $\mathbf{P} \rightarrow -\mathbf{P}$.

Данный механизм образования поляризации (в литературе часто называемый "спиральным") [112] оказался очень удобной моделью для объяснения и предсказания МЭ-явлений, связанных с несоизмеримыми магнитными структурами [113]. Получили естественное объяснение скачки поляризации в соединениях BiFeO_3 [114] (рис. 8а) и BaMnF_4 [10], а также наблюдаемые эффекты в орторомбических манганитах типа RMnO_3 , такие как поворот электрической поляризации на 90° под действием магнитного поля, опрокидывающего плоскость спирали (рис. 8б) [115, 116], и эффект переключения направления вращения (векторной киральности) спиновой циклоиды под действием электрического поля [117, 118] (рис. 8в).

Спин-флексозлектрический механизм электрической поляризации присущ не только данному узкому классу мультиферроиков. Задолго до его "переоткрытия" в орторомбических манганитах на связь пространственно модулированных спиновых структур и электрической поляризации указывалось при рассмотрении причин возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в Cr_2BeO_4 [15, 119], а также наличия спиновой циклоиды в BiFeO_3 [120]. В 2000-е годы было обнаружено несколько десятков новых спиральных мультиферроиков, им стали посвящать специальные обзоры [10, 121, 122].

В большинстве соединений МЭ-эффекты, связанные с образованием, разрушением, трансформацией или переориентацией плоскости спиновых циклоид (см. рис. 8), наблюдаются при низких температурах и больших магнитных полях (в несколько тесла или десятков тесла).

Однако недавно стали появляться сообщения об эффектах в малых магнитных полях (несколько мТл или десятков мТл) в гексаферрите $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [123] и при комнатной температуре — в $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [124, 125].

Подкупающая простота объяснения МЭ-явлений в спиральных мультиферроиках, а также их большое распространение привели к тому, что в какой-то момент спин-флексозлектрический механизм сегнетоэлектричества стал казаться универсальным, едва ли не магнитоэлектрической парадигмой. Однако во многих мультиферроиках второго рода (орторомбические манганиты RMn_2O_5 , ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, купраты LiCu_2O_2 и др.) переключение направления вращения спина $\boldsymbol{\Omega}$ никак не сказывается на знаке электрической поляризации и поляризация возникает в магнитной фазе тогда, когда магнитная структура соразмерна или магнитные моменты коллинеарны. Более того, в делафосситах $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, CuCrO_2 [126–128], а также в соединении CaMn_2O_7 [129] электрическая поляризация, появляющаяся вместе со спиновой геликоидой, направлена вдоль её оси, что, очевидно, не может быть объяснено спин-флексозлектрическим механизмом, подчиняющимся правилу (9). В указанных случаях исходная симметрия кристалла не имеет оси симметрии второго порядка в направлении, перпендикулярном волновому вектору геликоиды [126], в то время как формулы (8), (9) выводились для изотропного или высокосимметричного случаев.

2.4. Микроскопические механизмы

магнитоиндуцированной электрической поляризации

В ранних исследованиях, начавшихся сразу после открытия линейного МЭ-эффекта, были предложены два основных микроскопических механизма его возникновения: одноионный и двухионный [130]. Одноионный механизм предполагает зависимость параметров спинового гамильтониана магнитного иона (в первую очередь, его g -фактора) от электрического поля [131] (см. также статью G.T. Rado в сборнике [18, р. 3]). Такая зависимость возникает в результате совместного действия нечётных относительно пространственной инверсии компонент кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с внешними электрическими и магнитными полями. Двухионный механизм использует зависимость обменных взаимодействий (изотропного гейзенберговского [132] и антисимметричного [133]) от координат магнитных ионов и промежуточных лигандов (например, кислорода). Одноионный механизм обычно реализуется в редкоземельных материалах, а

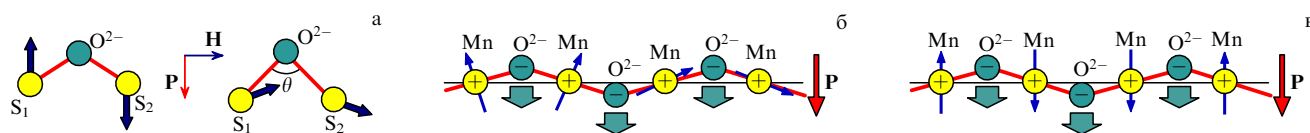


Рис. 9. Механизмы МЭ-эффекта и магнитоиндуцированной электрической поляризации в мультиферроиках: (а) полярные смещения ионов, изменяющие угол между связями магнитных ионов и лигандом и влияющие на относительную ориентацию магнитных моментов [44]; (б) взаимосвязь пространственной модуляции спина и электрической поляризации вследствие релятивистского механизма [134]; (в) изменение углов связей и полярные смещения ионов вследствие нерелятивистского механизма [137].

междвухионный является доминирующим в материалах, магнитные свойства которых определяются d-ионами (Fe, Ni, Co, Mn и др.). В статье [130] представлен обзор работ, в которых изучены эти механизмы.

В последнее время привлекли к себе внимание механизмы, связанные с антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория ($\mathbf{D}[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$) (рис. 9а) [7, 121]. Эти механизмы стали актуальными в связи с исследованиями новых МЭ-материалов с несоразмерной магнитной структурой [134], в которых направление магнитного момента ионов изменяется от точки к точке с периодом, не кратным периоду кристаллической решётки и, как правило, намного большим его (рис. 9б). Смещение иона лиганда, согласно известной формуле Кеффера [135, 136] $\mathbf{D} \sim \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2$, где $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ — радиусы-векторы, направленные от иона лиганда к магнитным ионам, приводит к изменению величины вектора Дзялошинского, что влечёт за собой скос антиферромагнитных подрешёток (рис. 9а). Возможен и обратный эффект: возникновение поляризации под действием магнитного поля. Антисимметричный обмен Дзялошинского–Мория ответствен также за наблюдаемую в спиральных мультиферроиках взаимосвязь спиновых циклоид и электрической поляризации (рис. 9б).

Для обусловленного симметричным обменом Гейзенберга МЭ-взаимодействия, описываемого скалярным произведением спинов взаимодействующих ионов $\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$, никакого вращения спинов не требуется. Электрическая поляризация, связанная с нерелятивистским (обменно-стрикционным [137]) механизмом, может возникать даже в коллинеарных структурах (рис. 9в), что, впрочем, не исключает её наличия в материалах с неколлинеарными или соразмерными пространственно модулированными спиновыми структурами, поскольку нерелятивистский вклад, как правило, доминирует [73].

Заметим, что в обоих (релятивистском и нерелятивистском) механизмах электрическая поляризация может быть вызвана как смещением ионов кристаллической решётки (см. рис. 9), так и перераспределением электронной плотности [73]. О заметном электронном вкладе в электрическую поляризацию свидетельствует генерация второй оптической гармоники, позволяющая наблюдать сегнетоэлектрические домены, образованные спиновыми циклоидами с противоположными киральностями [100].

В настоящее время разрабатываются и другие методы наблюдения, позволяющие выделить электронный и ионный вклады в поляризацию. В работе [138] развита методика, которая даёт возможность детектировать смещения ионов на масштабах в несколько десятков или даже единиц фемтометров. В качестве объекта исследования были выбраны орторомбические манганиты TbMnO_3 — представители класса спиральных мультиферроиков. При измерениях использовалось явление

интерференции двух вкладов: первый, "зарядовый", представляет собой результат дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке, второй, "магнитный", возникает вследствие рассеяния лучей на спиновых циклоиде. Были получены оценки смещения ионов, обусловленного спонтанной электрической поляризацией, — (20 ± 3) фм, что позволяет говорить об ионном механизме сегнетоэлектричества в этом классе мультиферроиков.

2.5. Магнитоэлектрические свойства интерфейсов

Хорошо известно, что поверхность раздела двух сред (интерфейс) может обладать свойствами, не присущими ни одному из материалов этих сред в объёме. В связи с этим обращает на себя внимание тот факт, что на границе диэлектрической и магнитной среды, а также на интерфейсе магнитной среды и диэлектрика нарушается симметрия относительно инверсии пространства и времени: в приповерхностных слоях на границе раздела отсутствует центр симметрии, а магнитное упорядочение в одной из сред нарушает симметрию относительно обращения времени. Таким образом, на границе раздела создаются предпосылки для возникновения МЭ-эффекта.

В 2000 г. Герберт Крёмер сказал в Нобелевской лекции: "Поверхность раздела двух сред сама по себе является устройством" ("the interface is the device"). В духе этого афоризма была предложена концепция спинового конденсатора, в котором на границе магнитного металла и диэлектрика под действием электрического поля накапливались бы поляризованные по спину электроны [139, 140]. Такое устройство для реализации МЭ-эффекта по построению сходно с композитными материалами, но отличается тем, что магнитная и электрическая подсистемы в нём не разделены пространственно, а сосуществуют, хотя и в чрезвычайно тонком слое: электрическая поляризация распространяется в глубь магнитного материала на толщину нескольких атомных слоёв, делая его магнитоэлектрическим.

В силу схожих причин диамагнитный сегнетоэлектрический материал на границе с магнитной средой может проявлять свойства мультиферроика (рис. 10а, б). Такое явление, предсказанное в работе [141], экспериментально было подтверждено в структурах BaTiO_3/Fe [142] и BaTiO_3/Co [140]: спектры рассеяния рентгеновского излучения с круговой поляризацией на ионах Ti^{4+} свидетельствовали в пользу того, что магнитный порядок распространяется в сегнетоэлектрике BaTiO_3 на расстояния в несколько периодов решётки [140].

Наряду с обычными диэлектриками в последнее время интенсивно изучаются так называемые топологические диэлектрики (topological insulators) [143–145], в которых для поверхностных состояний отсутствует запрещённая зона. Если на поверхность топологического

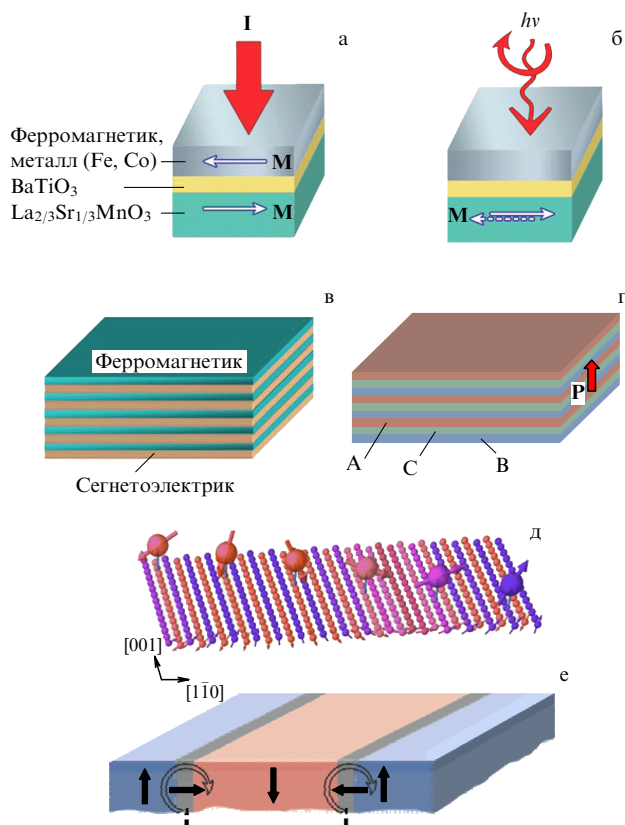


Рис. 10. Магнитоэлектрические свойства поверхностей и интерфейсов: (а, б) структура, в которой между электродами из железа или кобальта и слоем $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) расположен нанометровый слой титаната бария (ВТО); сопротивление структуры зависит от направления поляризации $\mathbf{P}$ в ВТО, так же как и от взаимного направления намагниченностей $\mathbf{M}$ в электродах [140]; спектры рассеяния на ионах титана зависят от направления круговой поляризации рентгеновского излучения [140]. Магнитные сверхрешетки со свойствами мультиферроиков: (в) чередующиеся слои ферромагнетика и сегнетоэлектрика, (г) трёхкомпонентная многослойная структура. (д) Атомы кобальта, осаждённые на поверхность монослоя марганца на равном расстоянии друг от друга: спины атомов Со и атомов Мп в слое показаны стрелками. (е) Схематическое изображение микромагнитного распределения в плёнках ферритов гранатов.

диэлектрика нанести магнитную плёнку, добавить в него магнитные примеси или поместить в магнитное поле, то нарушение временной инверсии приведёт к образованию запрещённой зоны и возникновению сильного МЭ-эффекта, определяемого постоянной тонкой структуры $\alpha = 1/137$ [145]. Подобное МЭ-взаимодействие рассматривалось ранее в физике элементарных частиц в связи с выяснением электродинамических свойств гипотетической частицы аксиона [146].

Явления, возникающие на интерфейсах, создают дополнительные возможности и в композитных системах, в которых характерные размеры слоёв составляют несколько межатомных расстояний. В этом случае фазы композита влияют на внутреннее строение и свойства друг друга и МЭ-свойства проявляются не только на границах, но и в объёме материала — многослойная структура из сегнетоэлектрика и ферромагнетика становится эффективным мультиферроиком (рис. 10в) [147]. Наконец, для того чтобы создать необходимое для МЭ-эффектов нарушение центральной симметрии, не обязательно использовать сегнетоэлектрические слои —

достаточно создать сверхрешётку из трёх различных магнитных компонентов [148–150]: чередующиеся в одном и том же порядке слои выделяют полярное направление $A \rightarrow B \rightarrow C$ (рис. 10г).

Понижение симметрии на интерфейсе также приводит к появлению неоднородных МЭ-эффектов. Так, в [151] было предсказано образование спиновой циклоиды в ультратонких плёнках ферро- и антиферромагнитоупорядоченных материалов. Позднее это предсказание полностью подтвердилось в экспериментах по наблюдению магнитного упорядочения в монослоях марганца методами сканирующей туннельной микроскопии спин-поляризованных электронов [152]. Измерения с помощью зондов с различной ориентацией магнитного момента позволили установить, что магнитная структура соответствует спиновой циклоиде. Период циклоиды (около 0,5 нм) ненамного превышал период решётки (угол между спинами соседних атомов марганца составлял 173°), т.е. в монослое ферромагнитного материала реализовалась несоразмерная спиновая структура (рис. 10д). Такая циклоида может служить калибровочной решёткой, позволяющей определять размеры изображения и магнитный момент зонда, а также своего рода "монтажной платой": атомы, помещённые на её поверхность, в результате обменного взаимодействия приобретают определённую ориентацию спинов, зависящую от их расположения [153].

В двойном атомном слое железа, эпитаксиально выращенном на вольфрамовой подложке с кристаллографической ориентацией (110), вместо магнитной циклоиды образовывалась доменная структура. Нарушение центральной симметрии привело к тому, что разворот намагниченности в доменных границах стал соответствовать доменной стенке типа Нееля [154], т.е. плоскость разворота оказалась перпендикулярной плоскости доменной границы, причём направление разворота намагниченности являлось одинаковым на всех границах, что позволяло рассматривать такую структуру как сильно искажённую (солитоноподобную) спиновую циклоиду. Аналогичное явление наблюдается и в плёнках ферритов гранатов с гораздо большей толщиной (≈ 10 мкм) вследствие нарушения симметрии, возникающего при росте плёнок [155] (рис. 10е).

2.6. Доменные границы

Доменные стенки представляют собой разновидность интерфейсов, свойства которых отличаются от свойств среды в разделяемых ими доменах (см. обзор по электронике доменных границ [156]). Приведём несколько характерных примеров.

- *Электрическая поляризация доменных границ.* Доменные стенки могут рассматриваться как фрагменты магнитных спиралей, и к ним может быть применена та же идеология спинового флексоэлектричества, что и для "спиральных" мультиферроиков. Прямым следствием этого является электрическая поляризация доменных границ и возможность управления ими с помощью электрического поля [106, 109], экспериментально продемонстрированная в работах [157, 158] (рис. 11а).

- *Влияние сегнетоэлектрической доменной структуры на микромагнитное распределение в мультиферроиках.* Сегнетоэлектрические доменные границы и магнитные доменные границы в мультиферроиках оказываются взаимосвязанными [2]. Одним из возможных механиз-

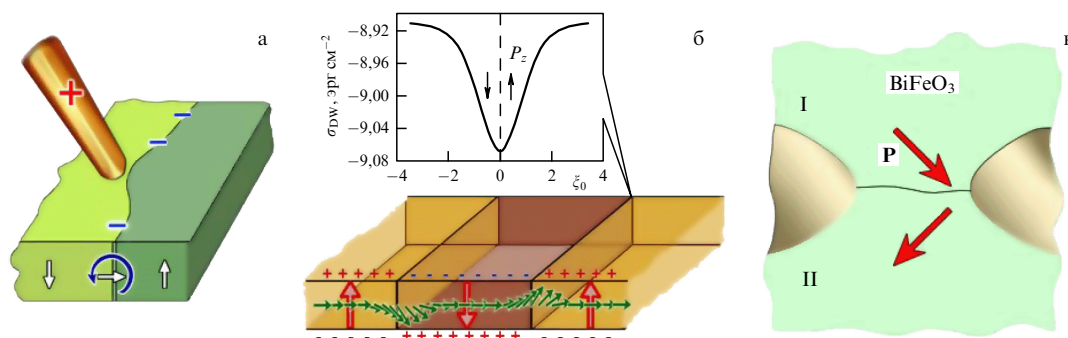


Рис. 11. Свойства доменных границ, не присущие веществу в объёме доменов. (а) Электрическая поляризация магнитных доменных границ, проявляющаяся в электростатическом взаимодействии с заряженным зондом (притяжение или отталкивание, в зависимости от полярности зонда). (б) Воздействие сегнетоэлектрических доменных границ на микромагнитную и антиферромагнитную структуру. На вставке показана зависимость поверхностной энергии магнитных доменных границ от нормированного на ширину доменной стенки расстояния до сегнетоэлектрической доменной границы [161]. (в) Доменные границы в качестве проводящих каналов, числом и положением которых управляет электрическое поле [164, 166] (I и II — сегнетоэлектрические домены).

мов такой связи в мультиферроиках является флексомагнитоэлектрический эффект. Скачок электрической поляризации на границах сегнетоэлектрических доменов должен приводить к скачку пространственной производной от магнитного параметра порядка [159], что проявляется в виде неоднородностей в магнитной структуре на границах (рис. 11б). Если в материале сосуществуют магнитная (антиферромагнитная) и сегнетоэлектрическая доменные структуры, то указанный эффект может проявляться в виде *пиннинга* (закрепления) магнитных доменных границ на сегнетоэлектрических доменных границах [160, 161]. Это объясняется тем, что вблизи сегнетоэлектрической доменной границы вследствие флексомагнитоэлектрического взаимодействия образуется потенциальная яма для магнитной доменной границы (см. вставку на рис. 11б).

Недавно появились теоретические работы, указывающие на возможность возникновения в местах локализации сегнетоэлектрических доменных границ намагниченности, даже если само вещество является антиферромагнитным [162, 163].

- *Возникновение локальной электропроводности сегнетоэлектрических доменных границ.* Это явление было обнаружено при сканировании поверхности сегнетоэлектрика феррита висмута BiFeO_3 с помощью зондового микроскопа в резистивной моде [164]. Удельное сопротивление доменной границы составляло всего 1–10 Ом м, что было на пять-шесть порядков меньше сопротивления диэлектрического окружения. В качестве предполагаемых причин возрастания проводимости в области доменной границы указываются два явления: 1) возникновение потенциального барьера вблизи границы и, как следствие, повышение здесь концентрации носителей заряда (избыточная электрическая поляризация доменной границы $\Delta P \sim 10 \text{ мКл см}^{-2}$, около 10 % от величины поляризации в доменах); 2) уменьшение ширины запрещённой зоны в полупроводнике BiFeO_3 на 3 % (около 0,1 эВ). Недавние исследования показали, что проводимость доменной границы не является постоянной — её можно "переключать" с помощью электрического поля (изменять её величину более чем на порядок), что позволяет создавать мемристорные устройства [165] (рис. 11в).

Выше мы рассмотрели различные ситуации, в которых возникает одновременное нарушение простран-

ственной и временной инверсии, что является неотъемлемым свойством МЭ-материалов и мультиферроиков. Можно выделить три основных случая.

1. Магнитные среды, группа симметрии которых не содержит центра симметрии, что может являться как свойством материала, ввиду его принадлежности к полярному классу, так и быть вызванным магнитным упорядочением (сегнетомагнетики с сегнетоэлектрическим упорядочением магнитного происхождения).

2. Магнитные среды, в которых центр симметрии нарушается вследствие наличия пространственной модуляции магнитного параметра порядка. Понижение симметрии может быть локальным (микромагнитные структуры типа доменных границ) или охватывать весь объём кристалла (спиральные магнетики).

3. Поверхности и интерфейсы диэлектрических и магнитных сред, наличие которых также приводит к исчезновению центральной симметрии, создавая предпосылки для возникновения МЭ-явлений на границах.

Последние две возможности (случаи 2 и 3) позволяют существенно расширить класс материалов, в которых проявляются МЭ-эффекты, за счёт тех сред, в которых при однородном магнитном упорядочении сохраняется центр симметрии.

Помимо симметричных ограничений на пути к практическому использованию существуют и препятствия иного рода: большая часть магнитоэлектриков и мультиферроиков проявляет свои характерные свойства при низких температурах. Поэтому особое внимание уделяется тем средам, в которых температура магнитного упорядочения выше комнатной. Среди магнитоэлектриков к таковым относится первый из открытых магнитоэлектрических веществ хромит Cr_2O_3 , среди мультиферроиков — феррит висмута BiFeO_3 (см. раздел 3.1).

3. Высокотемпературные мультиферроики и магнитоэлектрические материалы, перспективные для приложений

3.1. Перовскитоподобные мультиферроики.

Феррит висмута

Многие магнитные диэлектрики кристаллизуются в структуры перовскита: ортоферриты $R\text{FeO}_3$, перовскиты-манганиты $R\text{MnO}_3$ и мультиферроики BiFeO_3 ,

FeTiO_3 , BiMnO_3 . В структуре перовскита ABO_3 А-ионы находятся в узлах кубической решётки в октаэдрическом окружении шести ионов кислорода. Такая структура образуется при определённом соотношении радиусов ионов (так называемый геометрический критерий [167]).

Мы рассмотрим свойства мультиферроиков-перовскитов на примере наиболее изученного феррита висмута BiFeO_3 , соединением на основе которого посвящено около трети всех работ, относящихся к исследованию свойств мультиферроиков. Синтезированный в 1957 г. [168] феррит висмута, благодаря высоким температурам электрического ($T_C = 1083 \text{ K}$) [169] и магнитного ($T_N = 643 \text{ K}$) [170] упорядочений, простой кристаллической структуре и большому разнообразию свойств (в нём реализуются практически все типы МЭ-взаимодействий, рассмотренные в разделе 2), стал модельным объектом в области магнитоэлектричества — ему посвящены специальные обзоры [4, 171–175], с ним связывают надежды на многочисленные практические приложения в различных областях — от спиновой электроники [166, 173, 174–179] и фотоники [180–182] до медицины [183].

Элементарная ячейка в перовскитной фазе BiFeO_3 (группа симметрии $R\bar{3}m$ (O_h^1))) представляет собой куб, в центре которого расположен ион Fe, окружённый кислородным октаэдром (ионы O расположены в центрах граней), ионы Bi находятся в вершинах куба. При понижении температуры перовскитная структура, согласно результатам расчётов [184, 185], теряет устойчивость и при $T < T_C$ превращается в структуру, характеризующуюся группой симметрии $R3c$ с удвоенной элементарной ячейкой вдоль одной из диагоналей куба (ромбоэдрически искажённая ячейка перовскита (рис. 12а)) [186]. При этом атомы смещаются следующим образом: кислородные октаэдры в соседних перовскитных кубах удвоенной элементарной ячейки феррита висмута поворачиваются по часовой стрелке и против неё вокруг оси [111]. Такое "антивращение" сопровождается смещением ионов железа и висмута вдоль оси [111] и ионов кислорода в обратном направлении, так что пространственная инверсия кристалла нарушается. Этот процесс вызывает деформацию октаэдров, они увеличиваются в той области, в которую сместились ионы железа, и сжимаются в противоположной. Результатом этого является движение ионов кислорода в плоскости (111) по направлению к оси в одной части октаэдра и от оси — в другой (см. вставку на рис. 12а).

Определяющую роль в этом структурном превращении играет поворот октаэдров на угол 14° [187]. Соответствующий структурный параметр порядка (или отвечающая ему фоновная мода перовскитной ячейки) представляет собой "квазиаксиальный" вектор Φ (staggered rotation), направленный вдоль оси [111]. Параметр порядка Φ подобен антиферромагнитному вектору (staggered magnetization) в магнетизме, но является Т-чётным. Отметим также, что, с точки зрения теории симметрии кристаллов, "квазиаксиальный" параметр порядка Φ преобразуется по неприводимому представлению R_{25} в R-точке $\kappa_{13} = (1/2, 1/2, 1/2)$ зоны Бриллюэна перовскита [188]. Второй и третий параметры порядка преобразуются по неприводимым представлениям в точке Г, т.е. в центре зоны Бриллюэна.

Смещение ионов вдоль оси [111] описывается полярным параметром порядка и характеризуется вектором

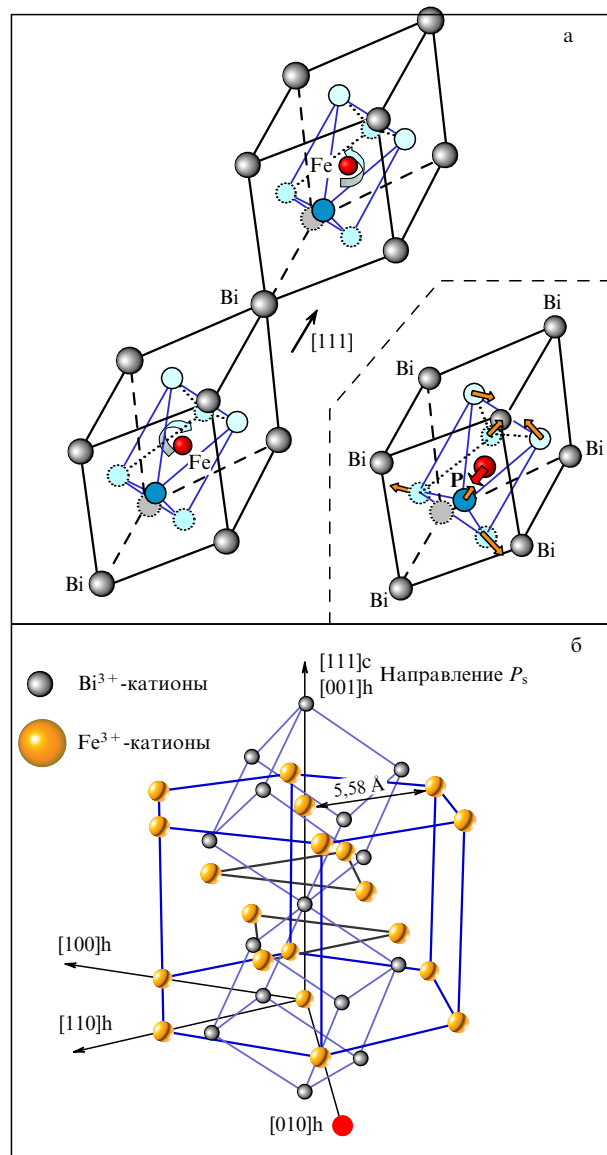


Рис. 12. (а) Ячейка феррита висмута, представляющая собой ромбоэдрически искажённую перовскитную ячейку, удвоенную за счёт антипараллельного вращения кислородных октаэдров вокруг оси [111]. (б) Ячейка феррита висмута в гексагональной установке.

электрической поляризации P . Третий параметр, π , соответствующий смещению ионов кислорода в плоскости (111), тоже является полярным и даёт вклад в электрическую поляризацию вдоль оси [111]. Это следует из того, что в результате смещения ионов кислорода в π -моду кислородный октаэдр становится асимметричным вдоль оси [111]: сжатым с одной стороны и расширенным с другой. Как отмечено выше, эти три параметра фазы $R3c$ феррита связаны с соответствующими неустойчивыми фоновными модами перовскита, которые называют "замороженными модами" перовскитной структуры.

Существуют и другие неустойчивые моды перовскитной ячейки, в которых поляризация направлена вдоль диагоналей граней или рёбер куба, однако в рассматриваемом кристалле соответствующие искажения структуры энергетически менее выгодны [184, 185], тем не менее структуры с таким направлением поляризации могут реализоваться в плёнках (см. ниже).

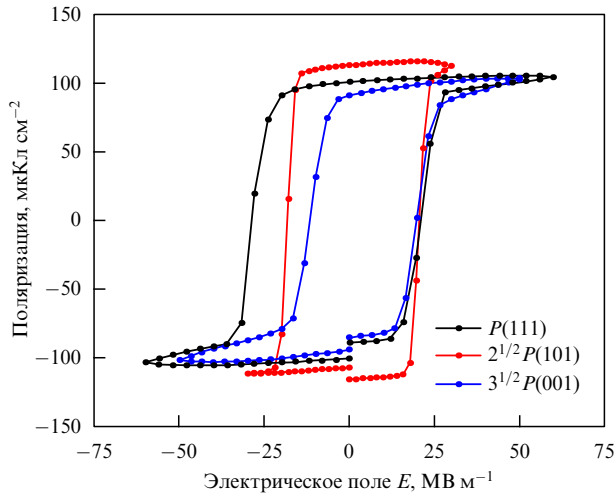


Рис. 13. Значения электрической поляризации вдоль направления [111], рассчитанные по нормальной компоненте поляризации для плёнок, выращенных на подложках SrTiO₃, с кристаллографической ориентацией (111), (101), (001). (Из работы [192].)

Оценим величину электрической поляризации в феррите висмута исходя из простой модели точечных зарядов, локализованных на ионах [189]. Для изображённой на рис. 12а ячейки, которая содержит по два иона Fe³⁺ и Bi³⁺, поляризация, возникающая за счёт смещения этих ионов из симметричных позиций, выражается в виде

$$P_s = \frac{2 \times 3e}{V} (\delta_{\text{Fe}} + \delta_{\text{Bi}}) \approx 67 \text{ мкКл см}^{-2}, \quad (10)$$

где e — заряд электрона, δ_{Fe} , δ_{Bi} — смещения ионов железа и висмута относительно их исходного положения в перовскитной ячейке, в сумме составляющие 0,0626с [190], $c = 2\sqrt{3}a$ — высота ромбоэдрической ячейки, $a = 3,96 \text{ \AA}$ — ребро кубической решётки, $V = 2a^3$ — объём удвоенной перовскитной ячейки. При оценке принималась установка, в которой ионы кислорода считались несмещёнными. Очевидно, что борновскими поправками к зарядам ионов здесь пренебрегается.

Первоначально измеренные значения поляризации в кристаллах феррита висмута [169] оказались на порядок меньше оценки (10), и только позднее были измерены, сначала в тонких плёнках феррита висмута (рис. 13) [191, 192], а затем в объёмных материалах [193], значительно большие величины поляризации, сравнимые с наблюдаемыми в таких классических сегнетоэлектриках, как титанат бария и цирконат-титанат свинца. По-видимому, ранее электрическая поляризация в объёмных материалах не могла быть аккуратно измерена из-за наличия токов утечки [194].

В монокристаллах феррита висмута стехиометрического состава, получаемых в довольно узкой области давлений и температур, поляризация составила приблизительно 60 мкКл см⁻² [193], что хорошо согласуется с оценкой (10). Позднее величины поляризации были вычислены более строго с использованием как квантово-механических, так и первопринципных (*ab initio*) методов [184, 185, 195]. Результаты расчётов несильно отличаются от оценки (10).

Как отмечалось ранее, структура, в которой поляризация направлена вдоль главной диагонали куба [111]

(оси c в гексагональной установке), является наиболее энергетически выгодной в объёмных кристаллах, а также оказывается устойчивой к эпитаксиальным напряжениям в плёнках, выращенных на подложках из титаната стронция, с различной кристаллографической ориентацией (см. рис. 13) [192]. Тем не менее в эпитаксиальных плёнках реализуется и другая возможность: формирование тетрагональной кристаллической структуры [190, 196], в которой энергетически выгодной является другая мода, с электрической поляризацией вдоль направления [001]. Величина поляризации достигала рекордно высокого для сегнетоэлектриков значения 150 мкКл см⁻² [197], что не осталось незамеченным фирмой "Фуджицу", заявившей об использовании плёнок феррита висмута в элементах сегнетоэлектрической оперативной памяти FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [198].

Намагниченность феррита висмута определяется главным образом скосом антиферромагнитных подрешёток. Основную роль в этом играет взаимодействие Дзялошинского – Мориа

$$F_{\text{DM1}} = \mathbf{D}_1[\mathbf{L} \times \mathbf{M}], \quad (11)$$

где $\mathbf{D}_1$ — аксиальный Т-чётный вектор, определяемый антивращением Φ кислородных октаэдров, $\mathbf{L}$, $\mathbf{M}$ — векторы антиферромагнетизма и слабого ферромагнетизма соответственно, $L^2 + M^2 = 1$.

В мультиферроиках с нарушенной пространственной инверсией имеется дополнительный источник скоса магнитных моментов подрешёток:

$$F_{\text{DM2}} = \mathbf{D}_2[\mathbf{L} \times \mathbf{M}], \quad (12)$$

обусловленный наличием в кристалле электрической поляризации $\mathbf{P}$. Аксиальный вектор $\mathbf{D}_2$ определяется совокупным действием двух параметров порядка: антивращения Φ и деформацией кислородных октаэдров π .

Если вопрос о F_{DM1} достаточно ясен [199], то взаимодействие F_{DM2} изучено недостаточно, оно требует детальных квантово-механических и экспериментальных исследований.

Помимо слабого ферромагнетизма, магнитная симметрия феррита висмута допускает существование линейного МЭ-эффекта [186, 199]. Однако долгое время ни то, ни другое явление не удавалось обнаружить — наблюдался только квадратичный МЭ-эффект [200]. Первые нейтронографические исследования показывали, что магнитная структура материала несколько сложнее, чем простое антиферромагнитное упорядочение G-типа ("шахматное" упорядочение спинов): уширение дифракционного пика заставляло предполагать наличие пространственной модуляции намагниченности с большим периодом [186]. Нейтронографические измерения с лучшим разрешением позволили обнаружить спутанные дифракционные пики, соответствующие спиновой циклоиде с периодом около 62 нм [201], лежащей в плоскости, перпендикулярной базисной (рис. 14а), и бегущей вдоль одной из трёх осей симметрии второго порядка. Причиной возникновения спиновой циклоиды является флексомагнитоэлектрическое взаимодействие (см. формулу (8)), характеризующееся поверхностной энергией $\gamma P_s \sim 0,6 \text{ эрг см}^{-2}$, благодаря которому спонтанная электрическая поляризация инду-

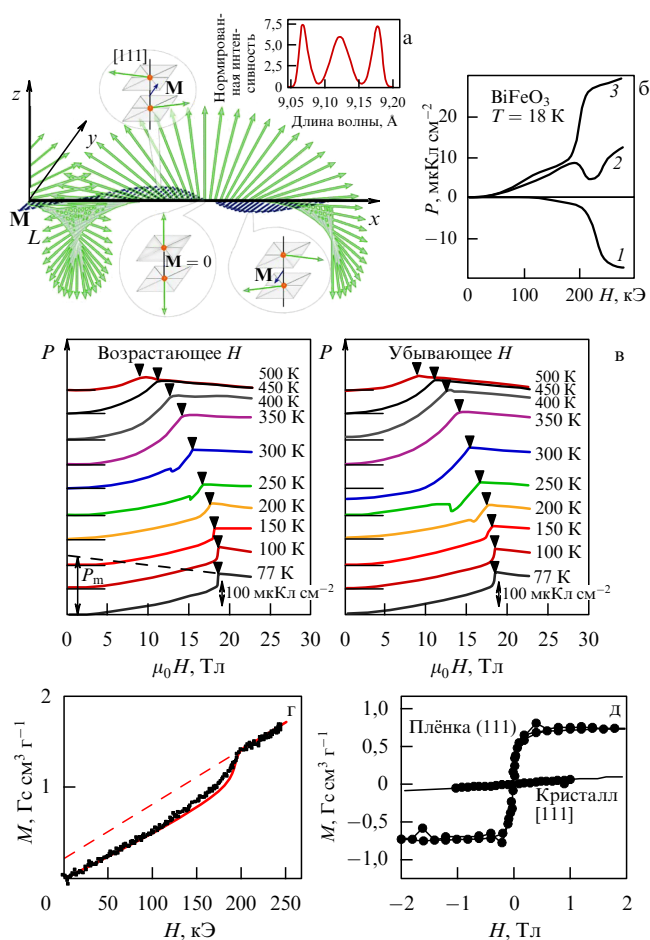


Рис. 14. (а) Спиновая циклоида и соответствующая ей волна спиновой плотности в перпендикулярной плоскости. Ось z ориентирована вдоль $[111]$, ось x — вдоль одной из осей второго порядка: $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ и $[01\bar{1}]$; на вставках в нижней части рисунка показан скос антиферромагнитных подрешёток и результирующий вектор локальной намагниченности в различных точках спиновой циклоиды, на вставке в верхнем правом углу рисунка — схематическое изображение нейтронограммы [201]. Аномалии поляризации, наблюдающиеся в феррите висмута в сильных магнитных полях: (б) магнитоэлектрические зависимости в продольной геометрии: 1 — $P_a(H_a)$, 2 — $P_b(H_b)$, 3 — $P_c(H_c)$ [114] (μ_0 — магнитная проницаемость вакуума); (в) скачок поляризации $P_{\parallel c}$ в поле $H_{\parallel c}$, наблюдающийся при различных температурах в возрастающем и убывающем магнитных полях (воспроизведено с любезного разрешения М. Tokunaga [213]). (г) Проявление слабого ферромагнитного момента феррита висмута в сильных магнитных полях [171]. (д) Кривые намагничивания объёмных образцов BiFeO_3 вдоль направления $[111]$ и тонких плёнок из того же материала с кристаллографической ориентацией подложки (111) [215].

цирует пространственную модуляцию спина [120]. Наличие циклоиды объясняло равенство нулю средних по объёму значений намагниченности и МЭ-эффекта: поскольку величина намагниченности, обусловленная слабым ферромагнетизмом, пропорциональна проекции вектора антиферромагнетизма L на базисную плоскость, спиновую циклоиду сопровождает волна спиновой плотности [171, 202]. Интересно, что последнюю удалось детектировать методом малоуглового рассеяния нейтронов [203] только в 2011 г.

Поскольку спиновая циклоида сама по себе оказалась интересным объектом, большая часть исследований конца XX в. была посвящена изучению зависимости её

структуры и периода от температуры, магнитной анизотропии и концентрации примесей [204, 205] — тема, до сих пор остающаяся актуальной [202, 206–210]. Было также обнаружено подавление спиновой циклоиды в больших магнитных полях [211, 212] (рис. 14б, в), что проявлялось в эффектах, ранее не наблюдавшихся из-за циклоиды: линейном МЭ-эффекте (рис. 14б), возникновении тороидного момента и спонтанной намагниченности (рис. 14г) [171].

Хотя феррит висмута является мультиферроиком первого рода (т.е. его сегнетоэлектрическое упорядочение происходит независимо от магнитного при более высоких температурах), в магнитоупорядоченном состоянии лишь небольшая часть его поляризации (менее 0,01 %) вызвана пространственной модуляцией спина (см. раздел 2.3), что проявляется только при исчезновении циклоиды (рис. 14а) [202, 212].

Несмотря на фундаментальную значимость, которую представляют все перечисленные выше явления, величины полей, в которых они происходили ($\sim 200\text{ кЭ}$), были настолько высоки, что говорить о практическом применении "скрытого магнитоэлектрика" не приходилось. Ситуация изменилась коренным образом с появлением тонкоплёночных материалов на основе феррита висмута [191, 192, 197, 214–217]. Спиновая циклоида в плёнках толщиной $\sim 100\text{ нм}$ не возникает, благодаря чему удалось наблюдать слабый ферромагнетизм ($\sim 5\text{ Гс}$) даже в умеренных полях, порядка 100 кЭ [215] (рис. 14д), а также линейный МЭ-эффект величиной около 10 пс м^{-1} [218] (что с учётом диэлектрической проницаемости материала $\epsilon = 50$ [19] при $T \approx 300\text{ К}$ соответствует $15\text{ мВ см}^{-1}\text{ Э}^{-1}$, т.е. величине, близкой к наблюдаемой в классическом магнитоэлектрике Sr_2O_3).

Велики также значения пьезоэлектрических эффектов (несколько десятков пм В^{-1}), что даёт возможность использовать плёнки феррита висмута для измерения механических напряжений в микроэлектромеханических устройствах [219]. Стоит также отметить, что согласно теоретическим предсказаниям [220] сильный пьезоэлектрический эффект может приводить к увеличению линейного МЭ-эффекта, однако гигантские величины последнего и большие значения намагниченности, заявленные в одной из первых работ по тонким плёнкам феррита висмута [191], позднее не подтвердились.

Магнитоэлектрические взаимодействия в тонких плёнках феррита висмута проявляются не только в виде линейного и квадратичных МЭ-эффектов, но и в ряде других эффектов. С помощью электрического поля можно переключать намагниченность материала. Казалось бы, если исходить из симметричных соображений, переключение электрической полярности не должно приводить к переключению магнитного параметра порядка, поскольку электрические и магнитные векторы имеют различные трансформационные свойства. Это фундаментальное ограничение можно преодолеть, если отказаться от понимания акта переключения как разворота магнитного или электрического вектора непременно на 180° . При переориентации электрической поляризации в феррите висмута от одной диагонали куба к другой вектор антиферромагнетизма и связанный с ним вектор намагниченности благодаря наличию магнитоэлектрической связи поворачиваются следом за поляризацией, сохраняя взаимную ориентацию неизменной (рис. 15а, б). Именно так в 2006 г. удалось продемон-

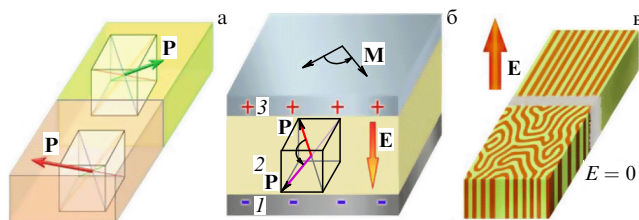


Рис. 15. (а) Переключение магнитного параметра порядка электрическим полем: два сегнетоэлектрических домена, разделённых доменной границей, в феррите висмута. (б) Схематическое изображение гетероструктуры: 1 — электрод, 2 — МЭ-слой, обменно-связанный с ферромагнитным металлическим слоем 3. При изменении полярности электрического напряжения переключаются спины подрешётки в антиферромагнитном слое 2, что влечёт за собой переключение намагниченности в слое 3. (в) Превращение лабиринтной доменной структуры в полосовую под действием электрического поля (см. описание соответствующего эксперимента в [227]).

стрировать эффект электрического переключения магнитного состояния в плёнках феррита висмута [221]. При толщине плёнки 600 нм необходимые значения напряжённости электрического поля получали приложением напряжения порядка 10 В (особо следует отметить, что эффект наблюдался при комнатных температурах, что важно для приложений в электронике). Однако проблема состоит в том, что магнитные моменты антиферромагнитных подрешёток практически полностью взаимно компенсируются и суммарная намагниченность феррита висмута невелика (≈ 5 Гс). Увеличить её можно напылением поверх кристалла феррита висмута слоя ферромагнетика, обменно-связанного с ним. Этот приём был предложен ранее для создания МЭ-материалов с сильным эффективным МЭ-эффектом на основе гетероструктур $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$ [222, 223] и манганит YMnO_3/Ru (пермаллой) [224]. Переключая электрическую поляризацию феррита висмута и меняя тем самым ось анизотропии, можно поворачивать спины антиферромагнитных подрешёток, а значит, посредством обменной связи слоёв управлять большой намагниченностью (1500 Гс) в ферромагнитном слое CoFe [225, 226].

Другой тактикой, позволяющей достичь того же эффекта, является замещение атомов висмута редкоземельными ионами — в этом случае отпадает необходимость в слое ферромагнетика, поскольку замещённый состав феррита висмута обладает собственной намагниченностью (подробнее о замещённых составах см. ниже). Те же управляющие напряжения (≈ 10 В) перестраивали магнитную доменную структуру из лабиринтной в полосовую [227] (рис. 15в). Возможность электрического управления намагниченностью материала при комнатной температуре представляет интерес с точки зрения его использования в элементах компьютерной памяти с электрической записью и магнитным считыванием [179].

Большие перспективы сулит использование феррита висмута в качестве диэлектрического барьера в устройствах спинтроники, основанных на явлении туннельного перехода [177]. Феррит висмута имеет ромбоэдрически искажённую перовскитную структуру, схожую с той, в которую кристаллизуются некоторые известные магнитные полуметаллы, что позволяет комбинировать их друг с другом в эпитаксиальных гетероструктурах. В работе [177] проводились эксперименты с двуслойными структурами из полуметалла $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ и феррита висмута,

выращенными на подложке из титаната стронция SrTiO_3 (001). Как показали исследования структурных, электрических и магнитных свойств этих гетероструктур, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства феррита висмута сохраняются при толщине плёнок вплоть до 5 нм, так же как и магнитные свойства полуметалла.

Определённые успехи достигнуты и в отношении совместимости феррита висмута с традиционной кремниевой электроникой путём выращивания эпитаксиальных плёнок феррита висмута на кремниевой подложке. Хотя при этом в качестве буферного слоя обычно используются уже упомянутые перовскиты — титанат стронция [228] или $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [229], в последнее время появились сообщения о получении плёнок феррита висмута непосредственно на кремниевой подложке с помощью импульсного лазерного осаждения [219] и золь-гель-метода [230].

Экстраординарные свойства тонкоплёночных материалов на основе феррита висмута во многом объясняются механическими напряжениями, возникающими при росте плёнок. Последнее обстоятельство стимулировало серию исследований свойств феррита висмута, как гидростатических (изотропных), так и анизотропных, при высоких давлениях.

Как показано в работе [231], уже относительно небольших механических напряжений (≈ 7 МПа) достаточно для того, чтобы снять вырождение в базисной плоскости по направлениям пространственной модуляции, что приводит к повороту плоскости спиновой циклоиды, поэтому вполне естественно ожидать, что большие давления могут привести к разрушению спиновой циклоиды. При экстремально высоком давлении наблюдается серия структурных фазовых переходов: из ромбоэдрически искажённой фазы в моноклинно искажённую перовскитную при давлении 3,5 ГПа, в орторомбическую — при 10 ГПа [232] и кубическую — при 45 ГПа [233]. Последний переход сопровождается аномалиями магнитных, оптических, транспортных и структурных свойств кристалла [234, 235].

Своеобразным аналогом механического давления может служить частичное замещение ионов кристалла BiFeO_3 примесями. Исследования примесных составов на основе феррита висмута, которые начались в 1990-е годы [189, 236], сейчас составляют большую часть работ, относящихся к мультиферроикам, и в рамках настоящего обзора невозможно рассмотреть их в полном объёме (подробнее см. обзоры [173, 174]), поэтому мы ограничимся лишь обсуждением наиболее существенных моментов.

Составы на основе феррита висмута можно разбить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа. В первом случае используются, как правило, редкоземельные примеси и по мере увеличения их процентного состава свойства феррита висмута становятся ближе к свойствам, характерным для ортоферритов [237, 238]. Если говорить об относительно небольших концентрациях примеси (до 30 %), то, как было показано в [239, 240], замещение ионов висмута редкоземельными примесями приводит к понижению критического поля подавления спиновой циклоиды (в ряде случаев спиновая циклоида оказывается подавленной даже в отсутствие поля [189, 236, 240–242]). Замещение висмута ионами щёлочноземельных элементов (Ca^{2+}) приводило к подавлению пространственно моду-

лированной структуры уже при 3%-ных концентрациях замещающих элементов [243]. Одним из наиболее часто встречающихся в литературе составов является феррит висмута с замещением ионов висмута неодимом $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0,15$), который также позволяет улучшить диэлектрические, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства материала [196, 244–246]. В составах с 14%-ным замещением висмута самарием вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость, пьезоэлектрический эффект усиливается [247]. Подобное явление наблюдается в классических пьезоэлектриках типа цирконата-титаната свинца, однако составы на основе феррита висмута выгодно отличаются отсутствием токсичного свинца. Существенно увеличить намагниченность насыщения M_s (до $4\pi M_s = 600$ Гс) позволяет замещение ионами Tb [248].

Замещение ионов железа ионами переходных элементов с близкими ионными радиусами, Ti^{4+} и Ni^{2+} , на несколько порядков изменяет удельное сопротивление материала, соответственно увеличивая или уменьшая его. Четырёхвалентные ионы титана уменьшают число кислородных вакансий и усиливают диэлектрические свойства вещества, а двухвалентные ионы никеля, напротив, увеличивают концентрацию кислородных вакансий, способствуя возрастанию проводимости [249]. Замещение ионов железа ионами титана приводит также к возникновению слабого ферромагнетизма в спонтанном состоянии [240] и, следовательно, к подавлению спиновой циклоиды.

В серии работ [177, 250–253] феррит висмута выступает как основа для создания наноструктур: нанотрубок диаметром 250 нм [250], эпитаксиальных гетероструктур, интегрированных в устройства спинтроники [177], нанокомпозитных материалов, состоящих из слоёв гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в качестве магнитоэлектрика) и феррита висмута (в качестве пьезоэлектрика) [251]. Такой материал, а также нанокомпозиты, представляющие собой столбчатые структуры из магнитоэлектрического материала в матрице из феррита висмута [252], обладают эффективным МЭ-эффектом величиной $20 \text{ мВ см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$ [253], являющимся своего рода "произведением" магнитоэлектрики и пьезоэффекта.

Важно отметить, что хотя феррит висмута характеризуется значительной шириной запрещённой зоны (2,7 эВ), при комнатной температуре он проявляет свойства полупроводника (а в области локализации доменных границ, как упоминалось в разделе 2.6, и вовсе становится проводящим материалом). С одной стороны, это затрудняет использование феррита висмута в устройствах, где требуются диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства материала, что, впрочем, решается замещением ионов висмута или железа примесями (см. выше). С другой стороны, полупроводниковые свойства материалов на основе феррита висмута настолько необычны, что заслуживают специальных исследований. Так, в плёнках феррита висмута, легированных кальцием, с помощью электрического поля можно изменять тип проводимости и даже индуцировать р–n-переход [254]: ионы кальция выступают как акцепторная примесь, а кислородные вакансии — как донорная. В термодинамическом равновесии влияние ионов кальция и кислородных вакансий взаимно компенсируется и феррит висмута проявляет себя как диэлект-

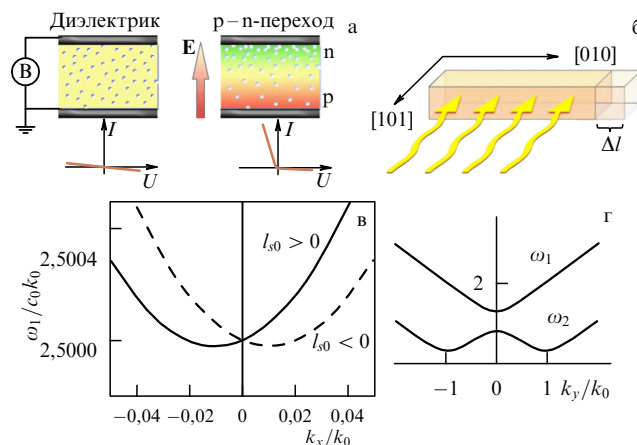


Рис. 16. (а) Перераспределение кислородных вакансий (показаны в виде пустот белого цвета) в образце феррита висмута под действием электрического поля, превышающего критическое ($6 \times 10^5 \text{ В см}^{-1}$), приводит к локальной декомпенсации концентраций донорной и акцепторной примесей (соответственно кислородных вакансий и ионов кальция) и к образованию области р–n-перехода [254]. (б) Растяжение образца феррита висмута под действием светового излучения. Спектры спиновых возбуждений магнитных мод для спиновых волн, распространяющихся в базисной плоскости (перпендикулярной поляризации $\mathbf{P}$) [261]: (в) в продольной геометрии $\mathbf{k} \parallel \mathbf{P}$ (иллюстрируют неэквивалентность распространения спиновых волн спектра в направлениях вдоль и против вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l}$), (г) в поперечной геометрии $\mathbf{k} \perp \mathbf{P}$ (для одной из мод возникает минимум в точке, соответствующей волновому числу k_0 циклоиды).

рик. Однако под действием электрического поля положительно заряженные кислородные вакансии перераспределяются в объёме образца (рис. 16а): скапливаясь вблизи катода, они образуют область с n-типом проводимости, вне которой устанавливается проводимость р-типа (величина удельного сопротивления при этом понижается до $\sim 10^2 \text{ Ом см}$).

Полупроводниковые свойства феррита висмута также проявляются в фотогальванических эффектах: под действием света в феррите висмута возникает фототок, направление которого зависит от направления электрической поляризации [255, 256], при этом квантовый выход фотоэффекта в феррите висмута не уступает таковому в полупроводниках, традиционно используемых в фотоэлементах [180]. Как показано в работе [257], в механизме фотогальванического эффекта важную роль играют сегнетоэлектрические доменные границы, в которых возникает электрическое поле, эффективно разделяющее образовавшуюся электронно-дырочную пару и существенно замедляющее тем самым скорость рекомбинации. Хотя появляющаяся под действием облучения разность потенциалов на каждой из границ невелика (порядка 10 мВ), при замыкании цепи фотоэлектрические электродвижущие силы (э.д.с.) доменных границ складываются и общая э.д.с. доменной структуры, простирающейся на тысячи периодов, может достигать нескольких десятков вольт, намного превышая ширину запрещённой зоны. Одним из следствий фотогальванических явлений в феррите висмута является наблюдавшаяся в нём фотострикция — изменение размеров образца, индуцированное светом [258]. Фотострикция ранее наблюдалась в сегнетоэлектриках, полимерах и полупроводниках, но никогда не регистрировалась в магнитных веществах.

При определённом расположении источника освещения (рис. 16б) наблюдается расширение образца в кристаллографическом направлении [010]. Под действием излучения от стоваттной лампы относительное удлинение составляет порядка 10^{-5} . Происхождение фотострикции, по мнению авторов [258], может быть объяснено совокупным действием в феррите висмута фотогальванического эффекта и обратного пьезоэлектрического эффекта. Характерно, что величина фотострикции зависит от приложенного магнитного поля — такое явление наблюдается впервые. Величина фотострикции линейно убывает с возрастанием напряжённости приложенного магнитного поля (на 30 % в поле 1,5 Тл).

Феррит висмута перспективен для применений не только в оптическом диапазоне, но и в инфракрасном (для создания суперлинз в плазмонике [181]), а также в гига- и терагерцевом диапазонах. Изменение дисперсии спиновых волн, распространяющихся в феррите висмута, под действием электрического поля было предсказано в серии работ [259–261]. Линейный МЭ-эффект проявляется в невязимных эффектах (рис. 16в), а неоднородное МЭ-взаимодействие — в возникновении минимума дисперсионной зависимости на пространственной частоте, соответствующей волновому вектору циклоиды $\mathbf{k}_0$ (рис. 16г), что отражает развитие неустойчивости относительно перехода из однородного антиферромагнитного состояния (свойственного плёнкам феррита висмута) в пространственно модулированное (характерное для объёмных монокристаллов). Экспериментально зарегистрирована электрическая перестройка частоты магнанных мод в объёмных образцах более чем на 30 % [262].

На протяжении минувшего десятилетия феррит висмута не переставал удивлять исследователей разнообразием своих свойств. Всплеск интереса к ферриту висмута,

возникший в связи с его сегнетомагнитными и магнитоэлектрическими свойствами, породил вал исследований, которые привели к открытию новых эффектов, существенно углубив представления не только в области магнитоэлектричества, но и в сопредельных областях — физике сегнетоэлектриков и полупроводников.

3.2. Другие высокотемпературные магнитоэлектрические материалы

Если исключить многочисленные производные феррита висмута, то число других материалов, проявляющих МЭ-свойства при комнатных температурах, весьма незначительно. Среди них — уже многократно упоминавшийся первый из открытых магнитоэлектриков Cr_2O_3 [26], спиральные мультиферроики гексаферриты [124, 125, 263], оксиды железа-галлия [264], ферротанталаты, феррониобаты и ферровольфраматы свинца [156] и др. (см. таблицу). Особо стоит отметить плёнки ферритов гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Группа симметрии этих кристаллов содержит центр симметрии, поэтому в них запрещены линейные по электрическому полю эффекты. И действительно, в кристаллах ферритов гранатов наблюдались квадратичный по электрическому полю МЭ-эффект [272] и квадратичный электромагнитооптический эффект (изменение угла фарадеевского вращения плоскости поляризации света под действием электрического поля) [85].

Однако в плёнках ферритов гранатов наблюдается и линейный электромагнитооптический эффект [273], что связано с исчезновением в них центра симметрии. Плёнки ферритов гранатов замечательны, кроме того, тем, что они позволяют без труда наблюдать магнитные домены с помощью магнитооптических методов, что делает их очень удобным объектом для изучения электрической поляризации, связанной с микромагнитными структу-

Таблица. Высокотемпературные магнитоэлектрики и мультиферроики ($T_{\text{ео}}$ и $T_{\text{мо}}$ — температуры электрического и магнитного упорядочений соответственно)

Соединение	Поляризация, мкКл см ⁻²	Намагниченность*	МЭ-эффект, СГС	$T_{\text{ео}}$, К	$T_{\text{мо}}$, К	Литература
Cr_2O_3	Нет	Нет	10^{-3}	—	307	[3]
$\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$		$42 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$	10^{-2}	—	250–280	[264]
$\text{SrSm}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	4×10^{-2}	$\sim 2 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$ (9 Гс)	—	> 300	> 300	[265]
$\text{BaFe}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$		10 Гс	—	> 300	> 300	[266]
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	10^{-3}	$20 \mu_{\text{В}}/\text{ф.е.}$	5×10^{-2}	670	670	[124, 125]
$\text{SrCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$	10^{-3}	$30 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$	5×10^{-2}	420	740	[263]
$\text{In}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	1	$0,1 \mu_{\text{В}}/\text{ф.е.}$	—	> 670	250–325	[267]
NiBi_2O_4	2	$0,03 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$ ($\sim 0,05 \text{ Гс}$)	—	> 630	> 630	[268]
$\text{Bi}_4(\text{TiFe}_2)\text{O}_{12-\delta}$	3	$0,01 \text{ Гс см}^3 \text{ г}^{-1}$	—	> 300	> 300	[269]
$(\text{Sr}, \text{Co})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	10	4 Гс	—	> 300	> 300	[270]
$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$	Параэлектрик при $T_N = 40 \text{ К}$	Антиферромагнетик	5×10^{-4} (линеаризованная зависимость для квадратичного эффекта при $H \approx 1 \text{ Тл}$)	40	40	[271]
Плёнки ферритов гранатов $\text{R}_3(\text{Fe}_5\text{Ga}_5)\text{O}_{12}$	Нет	5–100 Гс	10^{-2} (оценка по электромагнитооптическому эффекту) [273]	—	400–700	[272, 273]

* ф.е. — формульная единица.

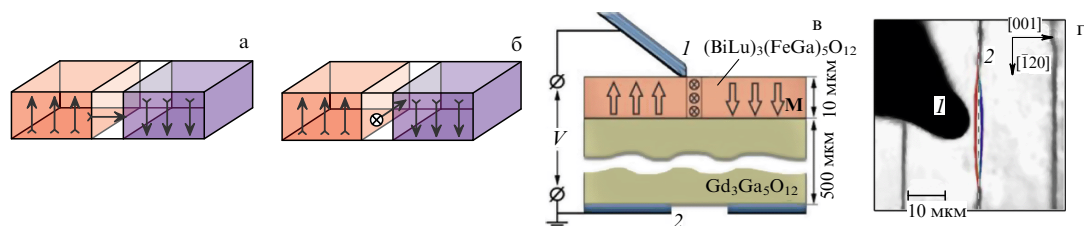


Рис. 17. Два типа доменных границ: (а) стенки Нееля, (б) стенки Блоха. (в) Схема эксперимента по смещению доменных границ с помощью электрического поля: 1 — игла из немагнитного металла (медь или золото), 2 — заземлённый электрод. (г) Магнитооптическое изображение плёнки в проходящем свете: вблизи электрода 1 находится участок доменной границы 2, который под действием электрического поля отклоняется от равновесного положения (штриховая прямая), притягиваясь к игле при положительном потенциале на ней (сплошная линия слева от штриховой) и отталкиваясь при отрицательном напряжении (сплошная линия справа от штриховой) [158].

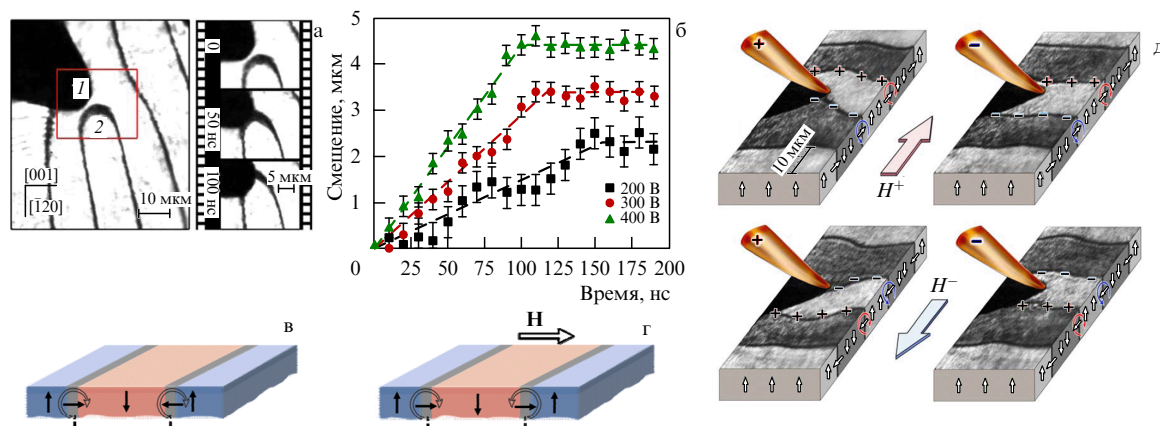


Рис. 18. (а) Движение головки магнитного домена, вызванное электростатическим воздействием: показаны исходная конфигурация (1 — электрод, 2 — головка магнитного домена), а также последовательные положения головки в различные моменты времени. (б) Зависимость смещения доменной границы от времени при различных потенциалах электрода [158]. Схематическое представление микромагнитной структуры в плёнках ферритов гранатов: (в) спонтанное состояние, (г) состояние во внешнем магнитном поле (для наглядности размер доменных границ увеличен). (д) Зависимость электрической поляризации магнитных доменных границ от их микромагнитной структуры, перестраиваемой магнитным полем. Схематически представлены различные магнитооптические ситуации с изображением иглы и микромагнитной структуры образца. Противоположные направления вращения намагниченностей в соседних стенках проявляются при взаимодействии с электрически заряженным зондом как поверхностные электрические заряды противоположных знаков [155].

рами, возникающими вследствие неоднородного МЭ-взаимодействия.

3.3. Электрическая поляризация доменных границ в плёнках ферритов гранатов

Пространственная модуляция намагниченности может возникать не только в спиральных мультиферроиках, но и в любом магнитном веществе, которому свойственно разбиваться на домены. Границы между доменами — доменные стенки — представляют собой области, в которых вектор намагниченности плавно разворачивается при переходе от одного домена к другому, т.е. доменные границы являются магнитными спиралями-солитонами, причём в зависимости от типа разворота выделяют два класса доменных границ: стенки Блоха, соответствующие геликоиде, и стенки Нееля, в симметричном плане аналогичные циклоиде (см. раздел 2.3) (рис. 17а, б). Поскольку с циклоидами может быть ассоциирована некоторая электрическая поляризация, появляется возможность управлять микромагнитной структурой с помощью электрического поля. Причём, что важно для практических приложений, эти эффекты должны наблюдаться в тех же условиях, в которых наблюдается микромагнитная структура, значит и при комнатных температурах.

Примечательно, что сам термин "неоднородный магнитоэлектрический эффект", соответствующий взаимо-

действию (8), был введён В.Г. Барьяхтаром и др. в связи с рассмотрением доменных границ [106], МЭ-свойства которых впоследствии обсуждались в теоретических работах [106–109, 111, 112, 274–278]. Особо следует отметить универсальность явления — электрическая поляризация, связанная с микромагнитными неоднородностями определённого типа, должна возникать в любом магнитном диэлектрике, даже в центрально-симметричном [109]. Тем более удивительно, что до недавнего времени экспериментальных доказательств электрических свойств доменных границ не существовало.

В 2007 г. в плёнках ферритов гранатов был обнаружен эффект движения доменных границ в неоднородном электрическом поле, создаваемом заострённым электродом, расположенным вблизи доменной границы (рис. 17в, г) [157]. Как говорилось в разделе 2.5, доменные границы в плёнках ферритов гранатов имеют одно направление разворота, что проявляется в виде одинаковой электрической поляризации доменных границ: все они притягиваются к положительно заряженной игле и отталкиваются от отрицательно заряженной (рис. 17г) [157, 158].

Наиболее отчётливо эффект проявляется на головках магнитных доменов (рис. 18а). При этом становится возможным измерять скорость доменных границ и её зависимость от электрического поля (рис. 18б). Сопоставив результаты измерений в электрическом и магнит-

ном полях, можно оценить эффективное магнитное поле, действующее на доменную границу: напряжение 500 В (что соответствует напряжённости на острие иглы 1 МВ см^{-1}) производит такой же эффект, как и магнитное поле величиной 50 Э.

Как показали недавние эксперименты, электрическую поляризацию доменных границ в плёнках ферритов гранатов можно переключать с помощью магнитного поля величиной порядка 50 Э [155]. Предполагается, что магнитное поле, перпендикулярное доменной границе, изменяет микромагнитную конфигурацию в ней таким образом, что вектор намагниченности в центре доменной границы становится параллельным вектору поля, в результате чего магнитная плёнка переходит в новое состояние, в котором направление разворота намагниченности в соседних доменных границах противоположно (рис. 18в, г).

При изменении направления магнитного поля на противоположное переключается направление вращения намагниченности в доменных границах, что проявляется в смене электрической полярности доменных стенок (рис. 18д).

3.4. Магнитные вихри и электрическая поляризация

Магнитные вихри рассматриваются как альтернатива магнитным доменам для представления двоичной информации [279], поскольку магнитные вихри не создают полей рассеивания, влияющих на соседей и являющихся заметным ограничивающим фактором для увеличения плотности записи. Однако управление магнитными вихрями остаётся сложной задачей. Было предложено несколько способов, включающих в себя перемагничивание импульсами магнитного поля [280] или спиновых токов [281]. К сожалению, предложенные способы подразумевают высокую плотность электрических токов и наличие тепловых потерь.

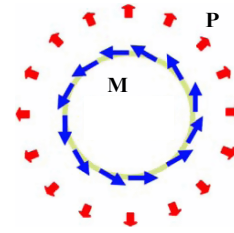


Рис. 19. Вихревое распределение намагниченности, порождающее радиальное распределение электрической поляризации.

В связи с этим представляется интересной возможность управления магнитными вихрями с помощью статического электрического поля, которую предоставляет флексомагнитоэлектрический эффект. Магнитный вихрь можно рассматривать как замкнутую на себя спиновую циклоиду, направление модуляции в которой изменяется от точки к точке (рис. 19) [282]. В этом случае полная электрическая поляризация такого вихря равна нулю: электрические свойства присутствуют, но внешне себя не проявляют. Однако нулевая поляризация не означает отсутствия электрических свойств, поскольку дивергенция $\mathbf{P}$ соответствует связанному электрическому заряду $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\text{div } \mathbf{P}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ определяется формулой (9). Это даёт возможность управлять магнитными вихрями с помощью электрического поля.

Неоднородное электрическое поле, создаваемое, например, иглой кантилевера зондового микроскопа, может порождать в магнитной наночастице вихревое или антивихревое состояние, в зависимости от электрической полярности иглы (рис. 20а, б), что позволяет рассматривать данную систему как прототип электриче-

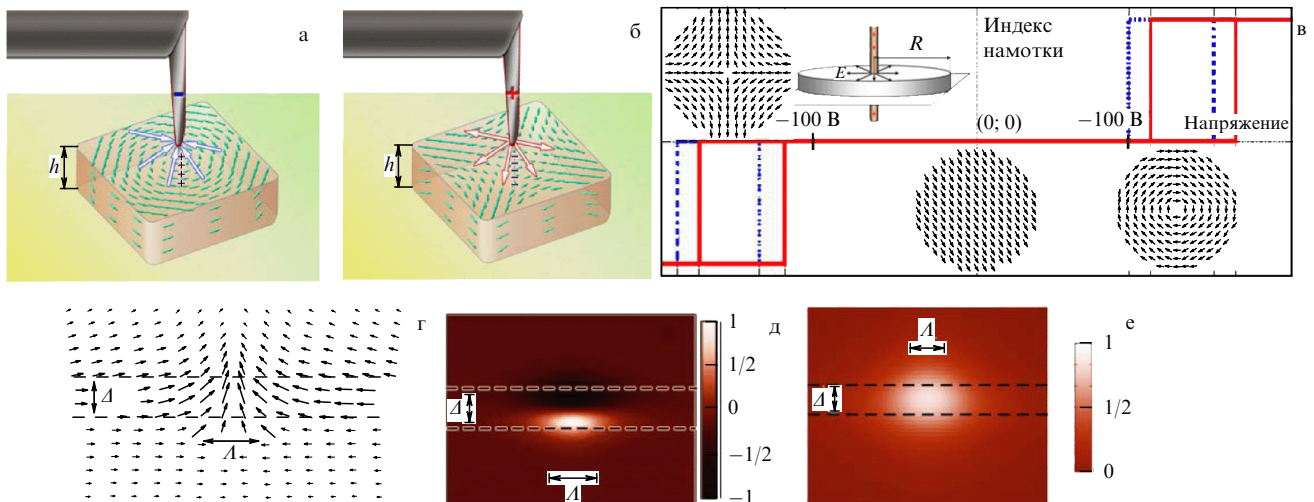


Рис. 20. Электрическое переключение топологического заряда магнитного вихря в магнитной наночастице: (а) магнитный вихрь, (б) магнитный антивихрь. (в) Гистерезисный цикл для переключения вихря и антивихря в электрическом поле; на вставках изображены (слева направо) микромагнитные распределения в антивихревом, однородном и вихревом состояниях; сплошная линия — гистерезис при намагниченности $M_s = 5 \text{ Гс}$, пунктирная — при $M_s = 50 \text{ Гс}$; $R = 100 \text{ нм}$. Вертикальная блоховская линия в доменной стенке, разделяющей домены с вертикальной ориентацией намагниченности (вид на плёнку сверху); (г) микромагнитное распределение (доменная граница шириной Δ показана штриховой линией, линия Блоха шириной Δ расположена в центре); (д) рассчитанное по формуле (13) распределение плотности электрического заряда [290]; (е) поверхностная плотность заряда в области расположения линии Блоха, равная нормальной компоненте электрической поляризации.

ски переключаемого элемента магнитной памяти с двумя логическими состояниями [283]. Заметим, что антивихревое состояние магнитной частицы (рис. 20б) в обычных условиях не реализуется, поскольку с ним связана дополнительная магнитостатическая энергия, обусловленная образованием магнитных зарядов на краях частицы. Существуют единичные сообщения о наблюдении магнитных антивихрей в метастабильном состоянии в магнитных наночастицах сложной крестообразной формы [284, 285].

Тем не менее, как показывают теоретические оценки [283] и результаты микромагнитных вычислений, магнитное антивихревое состояние может быть стабилизировано в электрическом поле. Вычисления проводились с использованием пакета программ микромагнитного моделирования SpinPM [286], который был модифицирован для учёта вклада в эффективное магнитное поле, обусловленного флексомагнитоэлектрическим взаимодействием (8) [287].

На рисунке 20в представлены результаты численных расчётов гистерезисного цикла в электрическом поле в 200-нанометровой магнитной частице с параметрами, типичными для магнитных диэлектриков с температурой магнитного упорядочения, превышающей комнатную: константа обменного взаимодействия $A = 3 \times 10^{-7}$ эрг см⁻³, намагненность $M_s = 5-50$ Гс, магнитоэлектрическая константа $\gamma = 10^{-6}$. Предполагалось, что источником электрического поля является 10-нанометровая проволока, проходящая через центр диска. Абсолютная величина электрического поля, необходимая для зарождения антивихря, выше, чем требующаяся для зарождения вихря, что объясняется большей магнитостатической энергией антивихревого состояния. В материалах с меньшей намагненностью насыщения картина становится более симметричной (рис. 20в, сплошная линия).

Рассмотрим вихри, образующиеся в блоховских доменных границах в местах изменения направления вращения (вертикальные линии Блоха). Данные топологические возмущения могут зарождаться как под действием магнитного поля, так и в результате локального нагрева материала сфокусированным лучом лазера [288]. На рисунке 20г показано микромагнитное распределение в вертикальной блоховской линии, а ассоциированные с ним объёмная и поверхностная плотности зарядов приведены на рис. 20д, е соответственно. Электрическая поляризация, связанная с линиями Блоха, проявляется в изменении их положения под действием электрического поля [289–291].

4. Возможные практические применения магнитоэлектрических материалов

Магнитоэлектрические материалы открывают широкие перспективы приложений в области информационных и энергосберегающих технологий: на их основе можно создавать магнитные сенсоры, ёмкостные электромагниты, элементы магнитной памяти, невзаимные сверхвысокочастотные (СВЧ) фильтры и другие устройства, не предполагающие протекания постоянных электрических токов и сопряжённых с этим тепловых потерь. Некоторые из приложений, например сенсоры, уже вышли на уровень практической реализации, другие находятся в стадии разработки, а многие вообще представлены пока только в виде идей. Несмотря на такое разнообразие степени практической разработанности приложений, мы сочли целесообразным в этом разделе рассмотреть многие из них, чтобы привлечь внимание исследователей к этой перспективной области.

4.1. Сенсоры магнитного поля

Магнитные датчики — наиболее очевидная и проработанная идея практического применения МЭ-эффекта [51–53, 292–295]. На основе композиционных материалов создают датчики постоянного и переменного полей, с чувствительностью, намного превосходящей чувствительность датчиков, основанных на эффекте Холла и гигантском магнетосопротивлении (до 1 пТл в частотном диапазоне $10^{-2}-10^3$ Гц [293]), но в то же время значительно более дешёвые, чем сквиды, что позволяет говорить об использовании этих магнитных датчиков даже в таких областях, как магнитоэнцефалография и магнитокардиография.

В зависимости от конфигурации магнитного поля подбирается оптимальная геометрия датчика. Для регистрации вихревого поля, создаваемого проводником с током, используется сэндвич-структура, состоящая из двух колец, изготовленных из магнитострикционного материала терфенола-Д, и пьезоэлектрического кольца между ними [294] (рис. 21). В то же время однородное поле лучше всего детектировать с помощью структуры из вытянутых вдоль поля пьезоэлектрических волокон, находящихся между двумя магнитострикционными слоями [292]. Благодаря планарной геометрии МЭ-сенсоры могут быть достаточно легко миниатюризированы с использованием методов фотолитографии, что позволило авторам [295] предложить альтернативный вид магнитной зондовой микроскопии, в которой измеряется не силовое воздействие на магнитную иглу, а непосредственно компоненты магнитного поля (рис. 21в).

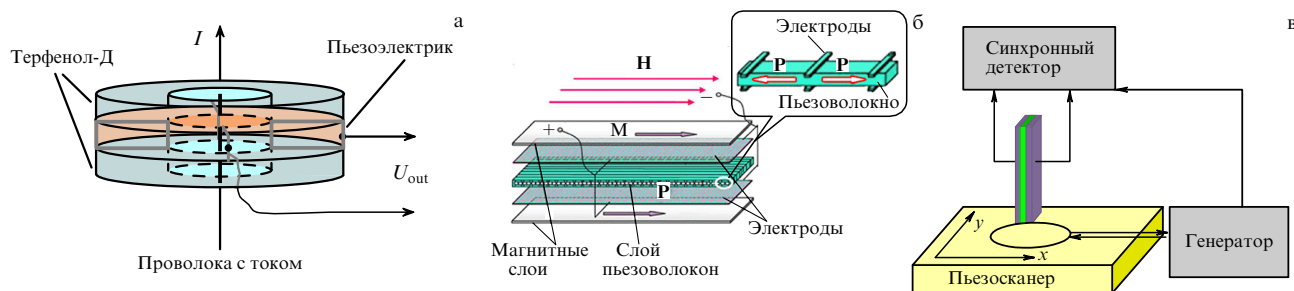


Рис. 21. Датчики магнитного поля для измерения (а) вихревых полей и токов; (б) однородного поля в плоскости. (в) Зонд магнитоэлектрического сканирующего зондового микроскопа.

4.2. Электрически переключаемые постоянные магниты

Магнитоэлектрическое взаимодействие в веществе наряду с возникающей под действием магнитного поля электрической поляризацией должны приводить и к обратному эффекту: возникновению намагниченности под действием постоянного электрического поля, что можно использовать для создания устройств, совмещающих в себе достоинства электромагнитов (возможность управления величиной и направлением магнитного поля) и постоянных магнитов (отсутствие расхода энергии на протекание электрических токов). Прямой и обратный эффекты в композиционных материалах, в отличие от таковых в однофазных средах, не равны друг другу [296, 297]. В традиционных слоистых композитах коэффициенты обратного МЭ-эффекта составляют $\sim 0,1 \text{ Гс см В}^{-1}$ [298].

В связи с этим представляет интерес одна из ранних идей искусственного магнитоэлектрика — среды Теллегена (см. раздел 2.1), — которая наконец получила воплощение в одной из первых технологий электронных чернил [299] и создании жидкокристаллических дисплейных элементов с внедрёнными в них магнитными наночастицами [300]. Приложение электрического поля к элементам вызывает переориентацию частиц, что позволяет управлять намагниченностью среды, не расходуя энергию на электрический ток. В случае жидкокристаллических элементов речь идёт о молекулах жидких кристаллов (рис. 22а, б), а в случае электронной бумаги — о микросферах из полиэтилена, свободно вращающихся внутри полостей с жидкостью (рис. 22в, г).

Хотя величины магнитных полей, получаемых от таких устройств, оставляют пока желать много лучшего (несколько миллигауссов для электронной бумаги и несколько гауссов для жидких кристаллов), соответствующим подбором магнитных примесей эти величины можно повысить. Более фундаментальная проблема таких устройств — это низкое быстродействие: характерные времена переключения для жидких кристаллов —

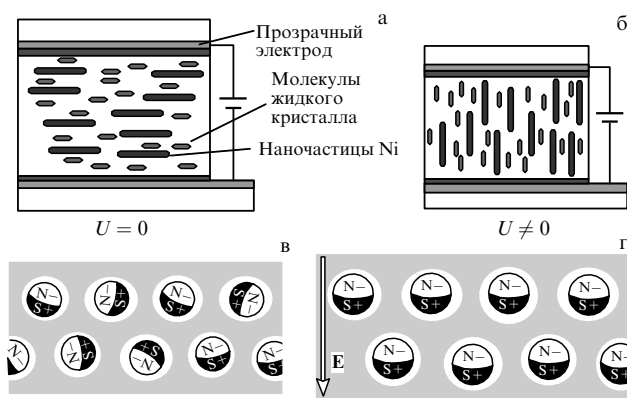


Рис. 22. Пример композитных магнитных диэлектриков с МЭ-свойствами. (а) Жидкокристаллическая ячейка со взвешенными наночастицами Ni продолговатой формы. (б) Переориентация молекул и связанных с ними наночастиц в электрическом поле. (в) Фрагмент гирикона (электронной бумаги) с частицами-диполями, свободно вращающимися в микрополостях с жидкостью: знаками + и – указаны электрические полюсы, S, N — магнитные полюсы. (г) Переориентация частиц под действием электрического поля, в результате которой возникает отличный от нуля результирующий магнитный момент.

несколько миллисекунд, а для электронной бумаги — до 1 с, так что для приложений твердотельной микроэлектроники среды Теллегена представляют меньший интерес, чем слоистые композиты или однофазные МЭ-материалы. Однако среды Теллегена могут оказаться полезными для приложений в микрофлюидике (раздел гидродинамики, занимающийся созданием "жидкостных роботов", автоматизирующих химические и биохимические работы), микроэлектромеханических системах и, возможно, в пластиковой микроэлектронике.

4.3. Устройства магнитной памяти и спиновой электроники

Компьютерная память на основе МЭ-материалов была предложена [16] ещё в 1965 г. В качестве битов информации в таких материалах могли бы выступать антиферромагнитные домены, которые не создают полей размагничивания, но, являясь одновременно и МЭ-доменами, поляризуются под действием внешнего магнитного поля (рис. 23а).

Существенным ограничением такой памяти является сложность процесса записи: нагревание до температур $T > T_N$ и охлаждение в присутствии магнитного и электрических полей до $T < T_N$. В то же время магнитоэлектрики могут служить основой для постоянных запоминающих устройств без возможности перезаписи (Read Only Memory — ROM) с большим быстродействием: магнитоэлектрический коэффициент остаётся постоянным при частотах вплоть до 100 ГГц — частоты антиферромагнитного резонанса.

4.3.1. Жёсткие диски. Другим примером использования МЭ-эффектов могут служить головки записи/считывания в жёстких дисках [301]. Дальнейшее увеличение плотности записи информации требует уменьшения размеров битов, вплоть до критического размера ($\sim 10 \text{ нм}$), при меньших размерах биты могут спонтанно перемагничиваться из-за термических флуктуаций (*суперпарамагнитный предел*). Преодоление суперпарамагнитного предела возможно при использовании сред с большой коэрцитивной силой. Такие среды требуют сильных магнитных полей для записи информации, что означает увеличение тока в катушках записи и, следовательно, возрастание как омических потерь, так и потерь на вихревые токи.

Замена традиционно используемых индуктивных головок (рис. 23а) ёмкостными МЭ-элементами (рис. 23б) позволит уменьшить размер головок записи и потери в них. Приложение электрического напряжения к конденсатору, в котором диэлектрическим слоем является МЭ-материал, приводит к возникновению магнитного поля, достаточного для записи бита информации (рис. 23б).

Выгоды от использования электрического поля для магнитной записи уже были продемонстрированы группой инженеров из Института компьютерной памяти Сингапура (Data Storage Institute) на коммерчески доступных устройствах записи [302]: приложение напряжения 3 В между головкой записи жёсткого диска и его подложкой позволяет уменьшить ток записи на 13 %. Электрическое поле приводит к перераспределению плотности электронов и, как следствие, к уменьшению магнитной анизотропии и коэрцитивного поля. Хотя принцип "электрическая запись — магнитное считывание" в таком устройстве реализован лишь частично, он

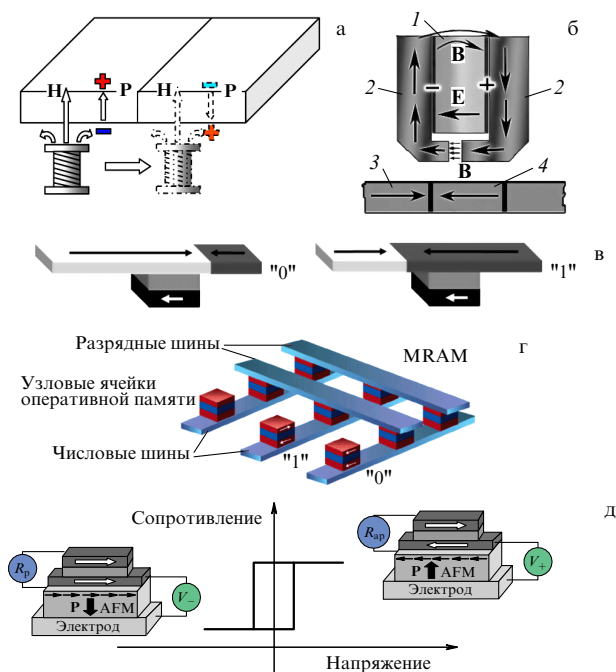


Рис. 23. (а) Процесс считывания информации от МЭ-доменов с противоположной полярностью. (б) Головка записи на основе ёмкостного МЭ-элемента: 1 — МЭ-слой между обкладками, на которые подано электрическое напряжение, 2 — магнитопровод, 3 и 4 — домены с противоположной ориентацией намагниченности, соответствующие битам информации 0 и 1. (в) Концепция ячейки памяти с подвижной доменной границей. Положение доменной стенки в свободном слое структуры типа "спиновый клапан" изменяется под действием импульсов спин-поляризованного тока. Считывание основано на эффекте гигантского магнетосопротивления [304]. (г) Схематическое устройство магнитной оперативной памяти: на пересечении шин находятся запоминающие элементы. (д) Элемент МЭ-памяти (представляющий собой гетероструктуру) в состояниях "ноль" (в нижней части рисунка) и "единица" (в верхней части рисунка). Гетероструктура включает в себя металлический электрод (нижний слой), слой антиферромагнитного мультиферроика (AFM) и спиновый клапан, который состоит из двух слоёв магнитных проводников, разделённых немагнитной прослойкой. Нижний слой клапана обменно связан со слоем мультиферроика (подробнее см. [179]).

уже достоин внимания как альтернатива разрабатываемым в настоящее время способам преодоления суперпарамагнитного предела, таким как магнитная память с подогревом (Heat Assisted Magnetic Recording — HAMR), требующим включения в головку записи миниатюрных лазеров.

4.3.2. Устройства на доменных границах. Главным недостатком традиционной магнитной памяти, представленной жёсткими дисками, является наличие движущихся частей, что ограничивает быстродействие и чрезвычайно повышает чувствительность к механическим воздействиям. В связи с этим становится привлекательной идея использования в запоминающих устройствах движения и трансформации доменных границ, которые не сопровождаются механическим перемещением каких-либо объектов [303–306].

В современной концепции памяти без движущихся деталей (Race Track Memory), разрабатываемой Стюартом Паркином [303], доменные границы проходят по треку мимо считывающей головки. Насечки на треке

способствуют дискретному переходу доменных границ от одного устойчивого положения к другому. Разновидностью этого вида памяти является элемент памяти с двумя логическими состояниями (с высоким и низким сопротивлением), которые задаются положением доменной границы (рис. 23в) [304]. Как перемещение доменных границ, так и запись информации планируется осуществлять с помощью импульсов поляризованного по спину тока, плотность которого может достигать 10^6 – 10^7 А см⁻², что приводит к большим потерям мощности и деградации элементов.

В связи с этим представляют интерес МЭ-эффекты, позволяющие изменять положение доменной границы с помощью электрического поля, что можно реализовать либо в средах с сильным флексомагнитоэлектрическим эффектом (плёнки ферритов гранатов [157, 158] (см. раздел 3.3)), либо в композитных структурах из пьезоэлектрика и магнитного материала, доменная структура которого меняется в результате механического воздействия [307, 308].

4.3.3. Магнитоэлектрическая MRAM. В настоящее время в качестве памяти нового поколения предлагаются различные виды *магнитной оперативной памяти* (Magnetoresistive Random Access Memories — MRAM), сочетающие в себе быстродействие полупроводниковой памяти и способность сохранять информацию в отсутствие электропитания (энергонезависимость), характерную для магнитной памяти [309] (рис. 23г). В узлах MRAM расположены туннельные контакты — устройства на основе эффекта гигантского магнетосопротивления, объединяющие в себе и среду записи (перемагнитываемый слой), и устройства считывания информации (контакт, сопротивление которого зависит от состояния намагниченности в слое записи). Доступ к каждому элементу памяти осуществляется подачей токов записи/считывания на соответствующие битовую и разрядную шины, в месте пересечения которых находится данный бит информации. Управление намагниченностью в битах основано на токовых сигналах, поэтому нельзя говорить, что проблема уменьшения энергетических потерь решена полностью. Кроме того, при миниатюризации заметным становится явление электромиграции ионов металла при протекании электрического тока большой плотности. Эти проблемы позволят решить запись информации на основе МЭ-эффекта [179, 221, 310, 311]. Так как в МЭ-элементе перемагнитывание происходит под действием статического электрического поля, а не тока, это позволяет избежать дополнительных энергетических потерь.

На рисунке 23д представлена одна из реализаций магнитного элемента памяти [179], переключаемого электрическим полем на основе гетероструктуры из мультиферроика и многослойной структуры типа "спиновый клапан", используемой в современных головках считывания жёстких дисков [309]. Слой мультиферроика обменно связан с ферромагнитным проводящим слоем (такая гетероструктура реализована, в частности, на основе феррита висмута и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [312]). Приложение электрического напряжения к затвору вызывает переключение электрической поляризации мультиферроика и перестройку его антиферромагнитной структуры (см. раздел 3.1), которая в свою очередь конвертируется в переключение намагниченности прилежащего магнитного слоя. Последнее приводит к изменению

относительной ориентации намагниченностей в слоях спинового клапана и, следовательно, к скачкообразному изменению электрического сопротивления структуры (рис. 23д).

Наряду с вышеописанной, разрабатываются другие схемы использования мультиферроиков в спиновых клапанах, в том числе в качестве диэлектрической прослойки между двумя магнитными слоями спинового клапана. В этом случае туннельное магнетосопротивление структуры будет сильно зависеть от состояния электрической поляризации [311, 313].

Основой для создания МЭ-элементов спинтроники могут служить не только магнитные сегнетоэлектрики и диэлектрики, но и полупроводники. Так, магнитные свойства арсенида галлия, легированного марганцем, зависят от концентрации свободных носителей заряда, осуществляющих обменное взаимодействие между примесными атомами марганца. Благодаря этому появляется возможность управлять магнетизмом полупроводниковой среды, прикладывая электрическое напряжение к затвору [314, 315].

Наконец, большими возможностями с точки зрения прикладной спинтроники обладают элементы на основе композиционных материалов, в которых изменение магнитного состояния при приложении электрического напряжения происходит опосредованно — через механическую деформацию. Оценки показывают, что элементы на основе МЭ-композитов требуют для своего переключения в несколько сотен раз меньших затрат энергии, чем современные транзисторы, — всего несколько сотен или даже десятков величин $k_B T$ [316–318].

4.3.4. Спинновый полевой транзистор. Ключевым элементом традиционной микроэлектроники является полевой транзистор, в основе действия которого лежит идея управления электрическими токами с помощью изменения напряжения на затворе. В связи с этим вполне естественными выглядят попытки создания на основе сходных принципов устройств спинтроники, в которых управление магнитными моментами свободных электронов осуществлялось бы электрическим напряжением.

Идея спинового полевого транзистора была выдвинута ещё в 1990 г. в статье "Электронный аналог электрооптического модулятора" (S. Datta, B. Das) [319]. В самом названии статьи заключена идея прибора: использование вместо поляризованного света поляризованных по спину электронов. Спинновый полевой транзистор обладает дополнительным преимуществом над традиционными полевыми транзисторами: он сохраняет своё состояние даже в отсутствие питания, т.е. является энергонезависимым и, следовательно, может служить элементом памяти [312, 320].

4.4. Устройства сверхвысокочастотной техники, магноники и магнитофотоники

В основе использования МЭ-материалов в СВЧ-приборах лежит идея управления частотой магнитного резонанса. МЭ-материал размещается в поле постоянного магнита так, чтобы частота его антиферромагнитного резонанса была близка к частоте используемого СВЧ-излучения. Прикладывая электрическое напряжение, можно вызывать небольшие изменения магнитного поля, в котором находится МЭ-материал, и тем самым сдвигать частоту магнитного резонанса, что приводит к

значительным изменениям в поглощаемой мощности СВЧ-излучения [49, 50]. Поскольку магнитоэлектрики являются материалами с нарушенной временной инверсией, они могут использоваться в качестве невзаимных устройств СВЧ-диапазона: вентилях, циркуляторов и др. Квадратичные МЭ-эффекты могут применяться в приборах удвоения частоты [321, 322].

Наряду с использованием транспортных свойств спин-поляризованных электронов, возможен иной подход к практическому освоению дополнительной степени свободы — спина, основанный на использовании в логических устройствах спинтроники спиновых волн. Это направление исследований получило название *магноники*. По аналогии с фотоникой, от магноники можно ожидать достижения высокого быстродействия в терагерцевом диапазоне, а совместимость её со спинтроникой даже выше, чем совместимость фотоники с традиционной электроникой.

В отличие от поляризованного по спину тока, в котором информация о первоначальной спиновой поляризации сохраняется при распространении в ферромагнетике на длины не более 1 мкм, спиновые волны при комнатных температурах могут оставаться когерентными на расстояниях вплоть до 1 мм, что делает их привлекательными для использования в спиновых вычислениях. Однако спиновые волны имеют один существенный недостаток: амплитуда волны, распространяющейся в среде, экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния вследствие магнон-фононного, магнон-магнонного и других видов рассеяния. Наиболее естественным способом устранить этот недостаток является введение в интегральные схемы дополнительных элементов — усилителей спиновых волн. В работе [323] предлагается создать такой усилитель на основе МЭ-эффекта. Устройство, схема которого приведена на рис. 24а,

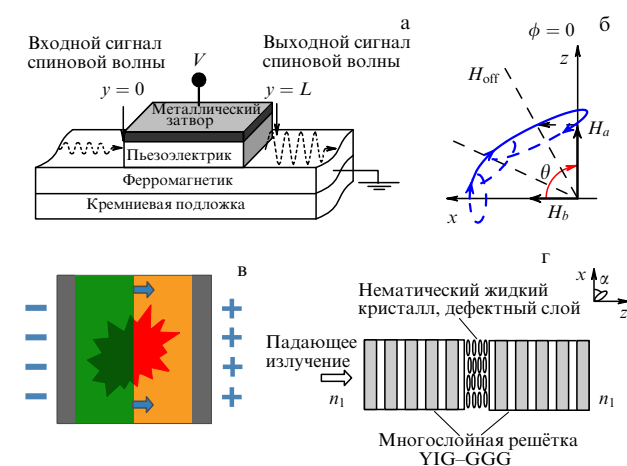


Рис. 24. (а) Магнитоэлектрический элемент на основе композитной среды: магнитоэлектрический материал (например, ферромагнетики CoFe, NiFe) и механически связанный с ним слой пьезоэлектрика (например, цирконата-титаната свинца) [323]. (б) Процесс расщепления колебаний в спиновой волне при повороте лёгкой оси намагничивания на 90° . (в) Движение доменной границы под действием электрического поля, вызывающее изменение интенсивности прошедшего света, сфокусированного на область доменной границы. (г) Переключаемый под действием электрического поля магнитный фотонный кристалл [332] (YIG — Itrium Iron Garnet — железо-иттриевый гранат, GGG — Gadolinium Gallium Garnet — гадолиний-галлиевый гранат).

представляет собой слоистую структуру из кремниевой подложки, плёнки проводящего ферромагнитного материала, в котором и распространяются спиновые волны, а также пьезоэлектрического слоя с металлическим затвором. Приложение напряжения к металлическому затвору вызывает механические напряжения в пьезоэлектрическом слое, которые передаются прилегающему к нему слою ферромагнетика. В результате ось анизотропии вследствие магнитострикции в слое ферромагнетика может поменять направление на 90° (рис. 24б).

Если изменять напряжение на затворе синхронно с колебаниями спиновой волны, то можно увеличить амплитуду колебаний на несколько порядков (процесс, напоминающий параметрическую раскачку колебаний маятника). Усиление спиновых волн в таком приборе позволяет увеличить длину затухания до нескольких сотен микрометров.

Открытие в МЭ-материалах магнанных мод, возбуждаемых электрическим полем (электромагнонов) [81], открыло перед магноники новые горизонты, поскольку был предложен способ электрического управления спиновыми волнами, позволяющий избежать существенных потерь энергии, характерных для ранее использовавшихся методов (с помощью магнитного поля или спиновых токов). Получены первые обнадеживающие результаты в феррите висмута: при комнатных температурах сдвиг частоты спиновых волн под действием электрического поля напряжённостью 100 кВ см^{-1} достигал 30 % [262].

Магнитоэлектрические материалы могут применяться для модуляции излучения не только в сверхвысокочастотном и терагерцевом диапазонах, но и в оптическом. Первые сообщения о влиянии электрического поля на угол магнитооптического вращения плоскости поляризации света относятся к середине 1980-х годов [85]. Однако эффект, названный электромагнитооптическим, оказался довольно слабым: в электрических полях напряжённостью 10 кВ см^{-1} в ферритах гранатов его величина не превышала нескольких десятков угловых секунд, что соответствовало относительно изменению угла фарадеевского вращения $0,01 \%$ [273]. Поскольку электрическое поле приводит к движению доменных границ в плёнках ферритов гранатов (см. раздел 2.3), оно может существенно изменять угол фарадеевского вращения луча света, сфокусированного на доменной границе (рис. 24в). Резкое увеличение (более чем на порядок) величины электромагнитооптического эффекта на границах доменов действительно наблюдалось в работах [324, 325]. Однако быстроедействие устройств, принцип работы которых основан на движении доменных границ, при скоростях $\sim 100 \text{ м с}^{-1}$ не превысит 1 ГГц .

Альтернативный подход к решению данной проблемы основан на использовании явления усиления магнитооптических эффектов в многослойных структурах с периодически изменяющимся на масштабах порядка длины волны показателем преломления (фотонные кристаллы) [326–330]. Композиционный фотонный кристалл, состоящий из магнитооптических и электрооптических слоёв, будет обладать эффективным электромагнитооптическим эффектом [331]. Другим вариантом является структура (рис. 24г), в которой в решётку магнитного фотонного кристалла вводится слой нематического жидкого кристалла [332]. Низкое быстроедействие такой системы компенсируется малыми управляющими

напряжениями (от нескольких десятых вольта до нескольких вольт).

Наконец, существуют идеи использования МЭ-материалов для создания метаматериалов и сред с отрицательным показателем преломления, этому посвящены теоретические работы [333–336].

4.5. Беспроводная передача энергии и энергосберегающие технологии

Миниатюризация электронных устройств привела к появлению технологии беспроводных сенсорных сетей, представляющих собой множество датчиков, собирающих, обрабатывающих информацию и обменивающихся ею. Такая распределённая самоорганизующаяся система может оказаться чрезвычайно эффективной для контроля рабочего состояния механизмов, экологического мониторинга и систем безопасности, в том числе предназначенных для предотвращения террористических угроз.

Развитие беспроводных сенсорных сетей ограничивается в первую очередь проблемой энергопитания. Особенно остро этот вопрос стоит тогда, когда датчики должны внедряться внутрь исследуемых объектов (например, при измерении давления в шинах движущихся автомобилей) и не могут быть подключены к электросети. Наиболее распространённым решением проблемы энергопитания является использование электрохимических батарей, однако развитие источников питания, в плане уменьшения их размеров при одновременном увеличении ёмкости, идёт не столь быстрыми темпами, как развитие твердотельной электроники. Поскольку многие беспроводные сенсорные сети рассчитаны на многолетнюю работу, необходимы какие-то иные решения.

Наиболее привлекательным решением проблемы энергопитания представляется сбор даровой энергии из окружающей среды (energy harvesting). Для этого могут использоваться системы, накапливающие энергию механических, температурных или электромагнитных колебаний, однако поток энергии, поступающий от естественных источников, мал — менее 1 мкВт см^{-2} (здесь речь не идёт о световом излучении, поскольку, как отмечалось, датчики могут быть изолированными от естественного света). Поэтому в случае сенсорных сетей часто необходим специальный источник переменного поля с мощностью, достаточной для беспроводного питания множества удалённых датчиков.

В работе [337] предлагается МЭ-устройство, способное длительное время (более 10 мин) накапливать энергию от переменного магнитного поля, преобразовывать её в энергию батареи конденсаторов, а затем высвобождать в виде электрического импульса длительностью порядка 1 с. Источником излучения является расположенный в грунте генератор с антенной, создающий в области расположения датчиков переменное магнитное поле с амплитудой около 1 Э и частотой 30 кГц . Преобразование энергии магнитного поля в электростатическую энергию заряженных конденсаторов осуществляется с помощью МЭ-элемента, состоящего из слоёв магнитострикционного и пьезоэлектрических материалов, расположенных на общей металлической подложке в форме сужающейся к одному концу пластины (рис. 25). Переменное магнитное поле вызывает периодическую деформацию магнитострикционной пластины на резо-

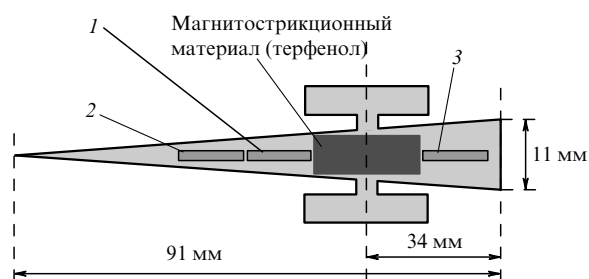


Рис. 25. Магнитоэлектрический преобразователь на основе пьезоэлектрического и магнитострикционного материалов, расположенных на подложке из сужающейся металлической пластины (волноводного акустического концентратора); 1–3 — пластины из пьезоэлектрика [337].

нансной частоте. Эти механические колебания передаются подложке и распространяются по ней, так что при подходе к узкому концу подложки возрастают концентрация акустической энергии и амплитуда колебаний. Колебания подложки передаются пластинам из пьезоэлектрика, и в них возникает переменное электрическое напряжение. Данная конструкция является разновидностью магнитоэлектрического композиционного материала, однако с помощью акустического концентратора удаётся получить выигрыш по величине магнитоэлектрического коэффициента в два раза по сравнению с таковым для традиционной многослойной структуры из магнитных и электрических слоёв. МЭ-преобразователь, описанный в работе [337], может обеспечить питание сенсора, передающего информацию на расстояние 60–100 м.

Для электропитания имплантов в медицине, автономных датчиков, а также средств связи и мобильной электроники более подходящим решением является использование ещё одного энергетического ресурса — механического движения или вибраций. Одна из наиболее популярных схем сбора энергии основана на использовании упругой консоли (кантилевера) из пьезоэлектрического материала (в качестве такового предлагается использовать феррит висмута [219]), механические колебания которой преобразуются в колебания электрического напряжения. Интересно, что, как показывают результаты расчётов, резкое увеличение эффективности такого преобразования наблюдается на тонких пластинах толщиной в несколько десятков нанометров, что связано с вкладом, обусловленным флексоэлектрическим эффектом: изгибная деформация пластины приводит к дополнительному вкладу в поляризацию, который может в несколько раз превосходить вклад, вносимый обычным "объёмным" пьезоэлектрическим эффектом [338].

Развитие описанной выше схемы сбора энергии с использованием МЭ-материалов предложено в статье [339]. При колебаниях кантилевера, изготовленного из композиционного материала — слоя пьезоэлектрика, жёстко скреплённого магнитострикционным слоем, в магнитном поле Земли магнитострикционный слой испытывает дополнительные деформации, которые передаются связанному с ним пьезоэлектрическому слою, в результате чего амплитуда переменного напряжения удваивается по сравнению с таковой в случае чисто пьезоэлектрического кантилевера, достигая нескольких

десятков вольт. Такое устройство авторы [339] предлагают использовать на подводных аппаратах и буях, где всегда есть океанские волны и магнитное поле Земли.

Стоит отметить, что частоты колебаний ω , характерные для естественных условий, невелики — несколько герц, как максимум несколько десятков герц. Это означает, с одной стороны, малую мощность, вырабатываемую агрегатом (мощность пропорциональна произведению амплитуды силы инерции на амплитуду скорости, т.е. кубу частоты), с другой стороны — совсем не микроскопические размеры устройства, для которого такие частоты являются собственными [340]. Так, система, описанная в [339], представляла собой пластину длиной 10 см, шириной 2 см и толщиной 3 мм с грузом массой 1 г и обладала удельной мощностью 1 мВт см^{-3} (для сравнения, литий-ионная батарея ёмкостью 1 кДж см^{-3} может работать в таком режиме 30 лет). Лучших результатов ожидают от использования других видов колебательного движения: колебаний человеческого тела при ходьбе (расположенные в обуви пьезоэлементы уже позволяют получать до 1 мВт см^{-3}) и ещё более высокочастотных вибраций мотора автомобиля — до 30 мВт см^{-3} . В любом случае о том, что данные элементы могут заменить аккумуляторы в сотовых телефонах и карманных компьютерах, речи пока не идёт, поскольку энергию приходится собирать "по крохам" от различных источников, что объясняет второе название процесса сбора даровой энергии "energy scavenging" (scavenging в буквальном переводе с английского означает "уборка, утилизация мусора").

5. Заключение

Стоит ещё раз подчеркнуть, что все приведённые в обзоре примеры практических применений, за исключением, может быть, только сенсоров магнитного поля, находятся на уровне идей или лабораторных прототипов. И хотя возможность практического использования магнитоэлектриков и мультиферроиков была и продолжает оставаться сильным стимулом к развитию данной области физики твёрдого тела и нанотехнологий, активные исследования, проводившиеся в прошедшее десятилетие, привели к значительному прогрессу в понимании природы магнитоэлектрических взаимодействий и механизмов образования электрической поляризации. Мультиферроики также послужили пробным камнем при отработке методов численного расчёта кристаллов. В завершение отметим, что рассмотренная нами область физики твёрдого тела пока не достигла апогея своего развития и находится скорее в стадии становления: некоторые представления всё ещё формируются, а большинству практических приложений только предстоит появиться.

Благодарности. Авторы благодарят А.М. Кадомцеву и А.П. Леванюка, прочитавших рукопись, за интерес к работе и ценные замечания. Авторы также признательны за сотрудничество и дискуссии: В.Г. Барьяхтару, В.Н. Бержанскому, М. Бибесу (Manuel Bibes), М.И. Бичурину, А.А. Бушу, Д. Виланду (D. Viehland), М. Вире (Michel Viret), Г.П. Воробьёву, З.В. Гареевой, Л.П. Горькову, К.А. Звездину, С.А. Звягину, Г.А. Мешкову, В.Ю. Иванову, М.Д. Кузьмину, Ю.В. Копаеву, Дж. Ли (Jiefang Li), Ф.В. Лисовскому, И.С. Любутину,

А.И. Морозову, В. Климану (Wolfgang Kleemann), С.С. Кротову, М.В. Мостовому, А.А. Мухину, А.В. Николаеву, Е.П. Николаевой, Н.С. Перову, Р.В. Писареву, Ю.Ф. Попову, А.И. Попову, А.С. Сергееву, Д.А. Сечину, А.С. Сигову, Дж.Ф. Скотту (James F. Scott), Ши-Цзе Суню (Sh.-J. Sun), М.П. Темиряеву, М. Токунаге (Masashi Tokunaga), Ю.К. Фетисову, Д.А. Филиппову, А.М. Хагири (А.М. Nagiri), Д.И. Хомскому, Сюнг Чжоу (Hsiung Chou), Г. Шмиду (Hans Schmid).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-02-12170-офи-м и 10-02-13302-РТ_оми.

Список литературы

- Hill N A *J. Phys. Chem. B* **104** 6694 (2000)
- Fiebig M et al. *Nature* **419** 818 (2002)
- Schmid H "Magnetoelectric effects in insulating magnetic materials", in *Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnetics* (Eds W S Weiglhofer, A Lakhtakia) (Bellingham, WA: SPIE Optical Engineering Press, 2003) p. 167
- Звездин А К, Пятаков А П *УФН* **174** 465 (2004) [Zvezdin A K, Ryatakov A P *Phys. Usp.* **47** 416 (2004)]
- Fiebig M *J. Phys. D Appl. Phys.* **38** R123 (2005)
- Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F *Nature* **442** 759 (2006)
- Cheong S-W, Mostovoy M *Nature Mater.* **6** 13 (2007)
- Wang K F, Liu J-M, Ren Z F *Adv. Phys.* **58** 321 (2009)
- Picozzi S, Ederer C *J. Phys. Condens. Matter* **21** 303201 (2009)
- Звездин А К, Пятаков А П *УФН* **179** 897 (2009) [Zvezdin A K, Ryatakov A P *Phys. Usp.* **52** 845 (2009)]
- Khomsii D *Physics* **2** 20 (2009)
- Чупис И Е *ФНТ* **36** 597 (2010) [Chupis I E *Low Temp. Phys.* **36** 477 (2010)]
- Chupis I E, arXiv:1012.2024
- Scott J F, Blinc R J. *Phys. Condens. Matter* **23** 113202 (2011)
- Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* **137** 415 (1982) [Smolenskii G A, Chupis I E *Sov. Phys. Usp.* **25** 475 (1982)]
- O'Dell T H *Electron. Power* **11** 266 (1965)
- O'Dell T H *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media* (Amsterdam: North-Holland, 1970)
- Freeman A J, Schmid H (Eds) *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (London: Gordon and Breach Sci. Publ., 1975)
- Веневцев Ю Н, Гагулин В В, Любимов В Н *Сегнетомагнетики* (М.: Наука, 1982)
- Curie P J. *Physique III* 393 (1894)
- Богуславский С А *Избранные труды по физике* (М.: Физматгиз, 1961)
- Debye P Z. *Phys.* **35** 300 (1926)
- Tellegen B D N *Philips Res. Rep.* **3** 81 (1948)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1992) с. 266 [Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)]
- Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **37** 881 (1959) [Dzyaloshinskii I E *Sov. Phys. JETP* **10** 628 (1960)]
- Астров Д Н *ЖЭТФ* **38** 984 (1960) [Astrov D N *Sov. Phys. JETP* **11** 708 (1960)]
- Folen V J, Rado G T, Stalder E W *Phys. Rev. Lett.* **6** 607 (1961)
- Попов Ю Ф, Казей З А, Кадомцева А М *Письма в ЖЭТФ* **55** 238 (1992) [Popov Yu F, Kazei Z A, Kadomtseva A M *JETP Lett.* **55** 234 (1992)]
- Белов Д В и др. *Письма в ЖЭТФ* **58** 603 (1993) [Belov D V et al. *JETP Lett.* **58** 579 (1993)]
- Туров Е А *УФН* **164** 325 (1994) [Turov E A *Phys. Usp.* **37** 303 (1994)]
- Туров Е А и др. *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков* (М.: Физматлит, 2001) с. 239
- Dubovik V M, Tugushev V V *Phys. Rep.* **187** 145 (1990)
- Ginzburg V L et al. *Solid State Commun.* **50** 339 (1984)
- Санников Д Г, Желудев И С *ФТТ* **27** 1369 (1985) [Sannikov D G, Zheludev I S *Sov. Phys. Solid State* **27** 826 (1985)]
- Schmid H *Ferroelectrics* **252** 41 (2001)
- Попов Ю Ф и др. *ЖЭТФ* **114** 263 (1998) [Popov Yu F et al. *JETP* **87** 146 (1998)]
- Кобаев Ю В *УФН* **179** 1175 (2009) [Kobaev Yu V *Phys. Usp.* **52** 1111 (2009)]
- Горбачевич А А, Омеляновский О Е, Цебро В И *УФН* **179** 887 (2009) [Gorbatsevich A A, Omel'yanovskii O E, Tsebro V I *Phys. Usp.* **52** 835 (2009)]
- Попов Ю Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 302 (1999) [Popov Yu F et al. *JETP Lett.* **69** 330 (1999)]
- Krotov S S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** 963 (2001)
- Таганцев А К *УФН* **152** 423 (1987) [Tagantsev A K *Sov. Phys. Usp.* **30** 588 (1987)]
- Струков Б А, Леванюк А П *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах* (М.: Наука, 1983); Strukov B A, Levanyuk A P *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations* (Berlin: Springer, 1998)
- Ederer C, Spaldin N *Phys. Rev. B* **76** 214404 (2007)
- Spaldin N A, Fiebig M, Mostovoy M *J. Phys. Condens. Mater* **20** 434203 (2008)
- Popov A I, Plokhov D I, Zvezdin A K *Europhys. Lett.* **87** 67004 (2009)
- Plokhov D I, Zvezdin A K, Popov A I *Phys. Rev. B* **83** 184415 (2011)
- Rado G T, Ferrari J M, Maisch W G *Phys. Rev. B* **29** 4041 (1984)
- Nénet G, Palstra T T M *Phys. Rev. B* **76** 024415 (2007)
- Бичурин М И и др. *Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах* (Великий Новгород: Новгор. гос. ун-т, 2005)
- Fetisov Y K, Srinivasan G *Appl. Phys. Lett.* **88** 143503 (2006)
- Fetisov Y K et al. *IEEE Sensor J.* **6** 935 (2006)
- Nan C-W et al. *J. Appl. Phys.* **103** 031101 (2008)
- Jing Ma et al. *Adv. Mater.* **23** 1062 (2011)
- Смоленский Г А и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **25** 1333 (1961)
- Schmid H *Ferroelectrics* **162** 317 (1994)
- Попов Ю Ф и др. *ЖЭТФ* **138** 226 (2010) [Popov Yu F et al. *JETP* **111** 199 (2010)]
- Кадомяцева А М и др. *ФНТ* **36** 640 (2010) [Kadomtseva A M et al. *Low Temp. Phys.* **36** 511 (2010)]
- Choi Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 097201 (2010)
- Головенчик Е И, Санина В А *Письма в ЖЭТФ* **84** 222 (2006) [Golovenchits E I, Sanina V A *JETP Lett.* **84** 190 (2006)]
- Гуфан Ю М *Письма в ЖЭТФ* **8** 271 (1968) [Gufan Yu M *JETP Lett.* **8** 167 (1968)]
- Levitin R Z et al. *Письма в ЖЭТФ* **79** 531 (2004) [JETP Lett. **79** 423 (2004)]
- Панкрац А И и др. *ЖЭТФ* **126** 887 (2004) [Pankrats A I et al. *JETP* **99** 766 (2004)]
- Chukalina E P et al. *Phys. Lett. A* **322** 239 (2004)
- Звездин А К и др. *Письма в ЖЭТФ* **81** 335 (2005) [Zvezdin A K et al. *JETP Lett.* **81** 272 (2005)]
- Kharlamova S A et al. *ЖЭТФ* **128** 1252 (2005) [JETP **101** 1098 (2005)]
- Звездин А К и др. *Письма в ЖЭТФ* **83** 600 (2006) [Zvezdin A K et al. *JETP Lett.* **83** 509 (2006)]
- Васильев А Н, Попова Е А *ФНТ* **32** 968 (2006) [Vasiliev A N, Popova E A *Low Temp. Phys.* **32** 735 (2006)]
- Popova M N *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 716 (2009)
- Popova E A et al. *Phys. Rev. B* **75** 224413 (2007)
- Кадомяцева А М и др. *ФНТ* **32** 933 (2006) [Kadomtseva A M et al. *Low Temp. Phys.* **32** 709 (2006)]
- Harris A B et al. *Phys. Rev. B* **78** 014407 (2008)
- Harris A B, Aharony A, Entin-Wohlman O *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434202 (2008)
- Moskvin A S, Drechsler S-L *Eur. Phys. J.* **71** 331 (2009)
- Кротов С С, Шнайдштейн И В *Феноменология магнитоиндуцированного сегнетоэлектричества* (М.: Физический факультет МГУ, 2011)
- Садыков А Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **92** 580 (2010) [Sadykov A F et al. *JETP Lett.* **92** 527 (2010)]
- Батуров Л Н, Альшин Б И, Ярмухамедов Ю Н *ФТТ* **20** 2254 (1978) [Baturov L N, Al'shin B I, Yarmukhamedov Yu N *Sov. Phys. Solid State* **20** 1300 (1978)]
- Goto T et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 257201 (2004)
- Мухин А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **93** 305 (2011) [Mukhin A A et al. *JETP Lett.* **93** 275 (2011)]

79. Смирнов А И, Хлюстиков И Н *УФН* **165** 1215 (1995) [Smirnov A I, Khlyustikov I N *Phys. Usp.* **38** 1169 (1995)]
80. Туров Е А, Николаев В В *УФН* **175** 457 (2005) [Turov E A, Nikolaev V V *Phys. Usp.* **48** 431 (2005)]
81. Pimenov A et al. *Nature Phys.* **2** 97 (2006)
82. Мухин А А и др. *УФН* **179** 904 (2009) [Mukhin A A et al. *Phys. Usp.* **52** 851 (2009)]
83. Sushkov A B et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434210 (2008)
84. Mochizuki M, Nagaosa N *Phys. Rev. Lett.* **105** 147202 (2010)
85. Кричевцов Б Б, Писарев Р В, Селицкий А Г *Письма в ЖЭТФ* **41** 259 (1985) [Krichevtsov B B, Pisarev R V, Selitskii A G *JETP Lett.* **41** 317 (1985)]
86. Кричевцов Б Б, Павлов В В, Писарев Р В *Письма в ЖЭТФ* **44** 471 (1986) [Krichevtsov B B, Pavlov V V, Pisarev R V *JETP Lett.* **44** 608 (1986)]
87. Pisarev R V et al. *J. Magn. Soc. Jpn.* **11** (S1) 33 (1987)
88. Saito M et al. *Nature Mater.* **8** 634 (2009)
89. Jung J H et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 037403 (2004)
90. Kida N et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 077205 (2005)
91. Агальцов А М и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* (5) 37 (1989) [Agal'tsov A M et al. *Sov. Phys. Lebedev Inst. Rep.* (5) 48 (1989)]
92. Аксипетров О А, Брагинский О В, Есиков Д А *Квантовая электроника* **17** 320 (1990) [Aksipetrov O A, Braginskii O V, Esikov D A *Sov. J. Quantum Electron.* **20** 259 (1990)]
93. Pavlov V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 2004 (1997)
94. Kartavtseva M S et al. *Thin Solid Films* **515** 6416 (2007)
95. Aksipetrov O A *J. Opt. Soc. Am. B* **28** (12) A27 (2011)
96. Ramirez M O et al. *Phys. Rev. B* **79** 224106 (2009)
97. Fröhlich D et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 3239 (1998)
98. Goltsev A V et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 177204 (2003)
99. Kartavtseva M S et al. *J. Mater. Res.* **22** 2063 (2007)
100. Meier D et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 107202 (2009)
101. Lee J H et al. *Nature* **466** 954 (2010)
102. Meier D et al. *Phys. Rev. B* **82** 155112 (2010)
103. Matsuura H et al. *Ferroelectrics* **410** 59 (2011)
104. Fiebig M et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 2906 (1995)
105. Van Aken B B et al. *Nature* **449** 702 (2007)
106. Барьяхтар В Г, Львов В А, Яблонский Д А *Письма в ЖЭТФ* **37** 565 (1983) [Bar'yakhtar V G, L'vov V A, Yablonskii D A *JETP Lett.* **37** 673 (1983)]
107. Eliseev E A et al. *Phys. Rev. B* **84** 174112 (2011)
108. Sparavigna A, Strigazzi A, Zvezdin A *Phys. Rev. B* **50** 2953 (1994)
109. Dzyaloshinskii I *Europhys. Lett.* **83** 67001 (2008)
110. Pyatakov A P, Zvezdin A K *Eur. Phys. J. B* **71** 419 (2009)
111. Tanygin B M *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 1899 (2011)
112. Mostovoy M *Phys. Rev. Lett.* **96** 067601 (2006)
113. Меньшенин В В *ЖЭТФ* **135** 265 (2009) [Men'shenin V V *JETP* **108** 236 (2009)]
114. Popov Yu F, Kadomtseva A M, Vorob'ev G P, Zvezdin A K *Ferroelectrics* **162** 135 (1994)
115. Kimura T et al. *Nature* **426** 55 (2003)
116. Kagawa F et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 057604 (2009)
117. Милов Е В и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 610 (2007) [Milov E V et al. *JETP Lett.* **85** 503 (2007)]
118. Yamasaki Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 147204 (2007)
119. Newnham R E et al. *J. Appl. Phys.* **49** 6088 (1978)
120. Sosnowska I, Zvezdin A J. *Magn. Magn. Mater.* **140–144** 167 (1995)
121. Kimura T *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 387 (2007)
122. Tokura, Seki S *Adv. Mater.* **22** 1554 (2010)
123. Ishiwata Sh et al. *Science* **319** 1643 (2008)
124. Kitagawa Y et al. *Nature Mater.* **9** 797 (2010)
125. Soda M et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 087201 (2011)
126. Takahisa Arima *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073702 (2007)
127. Nakajima T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 043709 (2007)
128. Frontzek M et al. *Phys. Rev. B* **84** 094448 (2011)
129. Johnson R D et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 067201 (2012)
130. Gehring G A *Ferroelectrics* **161** 275 (1994)
131. Rado G T *Phys. Rev. Lett.* **6** 609 (1961)
132. Date M, Kanamori J, Tachiki M *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** 2589 (1961)
133. Hornreich R M, Shtrikman S *Phys. Rev.* **161** 506 (1967)
134. Sergienko I A, Dagotto E *Phys. Rev. B* **73** 094434 (2006)
135. Keffer F, Moriya T *Phys. Rev.* **126** 896 (1962)
136. Москвин А С, Бострем И Г *ФТТ* **19** 1616 (1977) [Moskvin A S, Bogstrem I G *Sov. Phys. Solid State* **19** 1532 (1977)]
137. van den Brink J, Khomskii D I *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434217 (2008)
138. Walker H C et al. *Science* **333** 1273 (2011)
139. Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A *Nature Nanotechnol.* **3** 46 (2008).
140. Valencia S et al. *Nature Mater.* **10** 753 (2011)
141. Duan C-G, Jaswal S S, Tsymbal E Y *Phys. Rev. Lett.* **97** 047201 (2006)
142. Meyerheim H L et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 087203 (2011)
143. Moore J E *Nature* **464** 194 (2010)
144. Копаев Ю В, Горбачевич А А, Белявский В И *Кристаллография* **56** 906 (2011) [Kopaev Yu V, Gorbatshevich A A, Belyavskii V I *Crystallogr. Rep.* **56** 848 (2011)]
145. Qi X-L, Hughes T L, Zhang S-C *Phys. Rev. B* **78** 195424 (2008)
146. Wilczek F *Phys. Rev. Lett.* **58** 1799 (1987)
147. Singh M P et al. *Phase Transit.* **79** 973 (2006)
148. Ogawa Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 217403 (2003)
149. Geprags S et al. *Philos. Mag. Lett.* **87** 141 (2007)
150. Krockenberger Y et al. *Phys. Rev. B* **83** 214414 (2011)
151. Звездин А К *Краткие сообщения по физике ФИАН* **7** (4) 5 (2002)
152. Bode M et al. *Nature* **447** 190 (2007)
153. Serrate D et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 350 (2010)
154. Heide M, Bihlmayer G, Blügel S *Phys. Rev. B* **78** 140403(R) (2008)
155. Pyatakov A P et al. *Europhys. Lett.* **93** 17001 (2011)
156. Catalan G et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 119 (2012)
157. Логгинов А С, Мешков Г А, Николаев А В, Пятаков А П *Письма в ЖЭТФ* **86** 124 (2007) [Logginov A S, Meshkov G A, Nikolaev A V, Pyatakov A P *JETP Lett.* **86** 115 (2007)]
158. Logginov A S et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 182510 (2008)
159. Gareeva Z V, Zvezdin A K *Phys. Status Solidi RRL* **3** 79 (2009)
160. Gareeva Z V, Zvezdin A K *Europhys. Lett.* **91** 47006 (2010)
161. Гареева З В, Звездин А К *ФТТ* **52** 1595 (2010) [Gareeva Z V, Zvezdin A K *Phys. Solid State* **52** 1714 (2010)]
162. Lubk A, Gemming S, Spaldin N A *Phys. Rev. B* **80** 104110 (2009)
163. Daraktchiev M, Catalan G, Scott J F *Phys. Rev. B* **81** 224118 (2010)
164. Seidel J et al. *Nature Mater.* **8** 229 (2009)
165. Maksymovych P et al. *Nano Lett.* **11** 1906 (2011)
166. Béa H, Paruch P *Nature Mater.* **8** 168 (2009)
167. Смоленский Г А (Ред.) *Физика магнитных диэлектриков* (Л.: Наука, 1974)
168. Royen P, Swars K *Angew. Chem.* **69** 779 (1957)
169. Teague J R, Gerson R, James W J *Solid State Commun.* **8** 1073 (1970)
170. Fischer P, Polomska M *J. Phys. C Solid State* **13** 1931 (1980)
171. Кадомцева А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 705 (2004) [Kadomtseva A M et al. *JETP Lett.* **79** 571 (2004)]
172. Kadomtseva A M et al. *Phase Transit.* **79** 1019 (2006)
173. Catalan G, Scott J F *Adv. Mater.* **21** 2463 (2009)
174. Lane W M *Appl. Phys. Lett.* **97** 173105 (2010)
175. Калинин А Н, Скориков В М *Журн. неорган. химии* **55** 1903 (2010) [Kalinkin A N, Skorikov V M *Russ. J. Inorganic Chem.* **97** 1794 (2010)]
176. Logginov A S, Pyatakov A P, Zvezdin A K *Proc. SPIE* **5955** 56 (2005)
177. Béa H et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 062502 (2006)
178. Звездин А К, Логгинов А С, Мешков Г А, Пятаков А П *Изв. РАН. Сер. физ.* **71** 1604 (2007) [Zvezdin A K, Logginov A S, Meshkov G A, Pyatakov A P *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 1561 (2007)]
179. Bibes M, Barthélémy A *Nature Mater.* **7** 425 (2008)
180. Alexe M, Hesse D *Nature Commun.* **2** 256 (2011)
181. Kehr S C et al. *Nature Commun.* **2** 249 (2011)
182. Wang X et al. *J. Alloys Compounds* **509** 6585 (2011)
183. Dai Z, Fujita Y, Akishige Y *Mater. Lett.* **65** 2036 (2011)
184. Зиненко В И, Павловский М С *Письма в ЖЭТФ* **87** 338 (2008) [Zinenko V I, Pavlovskii M S *JETP Lett.* **87** 288 (2008)]
185. Зиненко В И, Павловский М С *ФТТ* **51** 1328 (2009) [Zinenko V I, Pavlovskii M S *Phys. Solid State* **51** 1404 (2009)]
186. Плахтий В П, Мальцев Е И, Каминкер Д М *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **28** 436 (1963)

187. Kubel B F, Schmid H *Acta Cryst. B* **46** 698 (1990)
188. Thomas H, Muller K A *Phys. Rev. Lett.* **21** 1256 (1968)
189. Gabbasova Z V et al. *Phys. Lett. A* **158** 491 (1991)
190. Moreau J M et al. *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1315 (1971)
191. Wang J et al. *Science* **299** 1719 (2003)
192. Li J et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 5261 (2004)
193. Lebeugle D et al. *Phys. Rev. B* **76** 024116 (2007)
194. Eerenstein W et al. *Science* **307** 1203 (2005)
195. Neaton J B et al. *Phys. Rev. B* **71** 014113 (2005)
196. Мухортгов В М, Головки Ю И, Юзюк Ю И *УФН* **179** 909 (2009) [Mukhortov V M, Golovko Yu I, Yuzuk Yu I *Phys. Usp.* **52** 856 (2009)]
197. Yun K Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L647 (2004)
198. Maruyama K et al. *FUJITSU Sci. Tech. J.* **43** (4) 502 (2007)
199. Ederer C, Spaldin N A *Phys. Rev. B* **71** 060401(R) (2005)
200. Tabares-Munoz C et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (Suppl. 24-2) 1051 (1985)
201. Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E J. *Phys. C* **15** 4835 (1982)
202. Zvezdin A K, Pyatakov A P *Phys. Status Solidi B* **246** 1956 (2009)
203. Ramazanoglu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 207206 (2011)
204. Залесский А В, Звездин А К, Фролов А А, Буш А А *Письма в ЖЭТФ* **71** 682 (2000) [Zalesskii A V, Zvezdin A K, Frolov A A, Bush A A *JETP Lett.* **71** 465 (2000)]
205. Залесский А В и др. *ФТТ* **45** (1) 134 (2003) [Zalesskii A V et al. *Phys. Solid State* **45** 141 (2003)]
206. Жданов А Г и др. *ФТТ* **48** (1) 83 (2006) [Zhdanov A G et al. *Phys. Solid State* **48** 88 (2006)]
207. Покатилов В С, Сигов А С *ЖЭТФ* **137** 1 (2010) [Pokatilov V S, Sigov A S *JETP* **110** 440 (2010)]
208. Ramazanoglu M et al. *Phys. Rev. B* **83** 174434 (2011)
209. Sosnowska I, Przenioslo R *Phys. Rev. B* **84** 144404 (2011)
210. Кулагин Н Е, Попков А Ф, Звездин А К *ФТТ* **53** 912 (2011) [Kulagin N E, Popkov A F, Zvezdin A K *Phys. Solid State* **53** 970 (2011)]
211. Попов Ю Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **57** 65 (1993) [Popov Yu F et al. *JETP Lett.* **57** 69 (1993)]
212. Tehranchi M M, Kubrakov N F, Zvezdin A K *Ferroelectrics* **204** 181 (1997)
213. Tokunaga M, Azuma M, Shimakawa Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 064713 (2010)
214. Yun K Y, Noda M, Okuyama M *Appl. Phys. Lett.* **83** 3981 (2003)
215. Bai F et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 032511 (2005)
216. Béa H et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 072508 (2005)
217. Ramesh R, Spaldin N A *Nature Mater.* **6** 21 (2007)
218. Kumar A, Scott J F, Katiyar R S *Appl. Phys. Lett.* **99** 062504 (2011)
219. Prashanthi K et al. *Sensors Actuators A* **166** 83 (2011)
220. Wojdel J C, Iniguez J *Phys. Rev. Lett.* **105** 037208 (2010)
221. Zhao T et al. *Nature Mater.* **5** 823 (2006)
222. Borisov P et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 117203 (2005)
223. Borisov P et al. *Phase Transit.* **79** 1123 (2006)
224. Laukhin V et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 227201 (2006)
225. Chu Y-H et al. *Nature Mater.* **7** 478 (2008)
226. Heron J T et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 217202 (2011)
227. Palkar V R, Prashanthi K *Appl. Phys. Lett.* **93** 132906 (2008)
228. Wang J et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 2574 (2004)
229. Wang D H et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 182905 (2006)
230. Wang Y, Nan C-W *Thin Solid Films* **517** 4484 (2009)
231. Ramazanoglu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 067203 (2011)
232. Haumont R et al. *Phys. Rev. B* **79** 184110 (2009)
233. Gavriluk A G et al. *Письма в ЖЭТФ* **82** 243 (2005) [*JETP Lett.* **82** 224 (2008)]
234. Gavriluk A G et al. *Phys. Rev. B* **77** 155112 (2008)
235. Любутин И С, Гаврилюк А Г, Стружкин В В *Письма в ЖЭТФ* **88** 601 (2008) [Lyubutin I S, Gavriluk A G, Struzhkin V V *JETP Lett.* **88** 524 (2008)]
236. Мурашев В А и др. *Кристаллография* **35** 912 (1990) [Murashev V A et al. *Sov. Phys. Crystallogr.* **35** 538 (1990)]
237. Kadamtsseva A M et al. *Ferroelectrics* **169** 85 (1995)
238. Khomchenko V A et al. *J. Appl. Phys.* **108** 074109 (2010)
239. Воробьев Г П и др. *ФТТ* **37** 2428 (1995) [Vorob'ev G P et al. *Phys. Solid State* **37** 1329 (1995)]
240. Троянчук И О и др. *Письма в ЖЭТФ* **89** 204 (2009) [Troianchuk I O et al. *JETP Lett.* **89** 180 (2009)]
241. Покатилов В С, Сигов А С, Коновалова А О *Письма в ЖЭТФ* **94** 757 (2011) [Pokatilov V S, Sigov A S, Kononova A O *JETP Lett.* **94** 698 (2011)]
242. Wang N et al. *Phys. Rev. B* **72** 104434 (2005)
243. Троянчук И О и др. *Письма в ЖЭТФ* **93** 570 (2011) [Troianchuk I O et al. *JETP Lett.* **93** 512 (2011)]
244. Yuan G L, Siu Wing Or *Appl. Phys. Lett.* **88** 062905 (2006)
245. Кузнецов М А и др. *Нано- и микросистемная техника* (12) 20 (2007)
246. Резниченко Л А и др. *Краткие сообщения ФИАН* (1) 27 (2010) [Reznichenko L A et al. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **37** (1) 16 (2010)]
247. Fujino S et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 202904 (2008)
248. Palkar V R et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** (15) 2856 (2004)
249. Qi X et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 062903 (2005)
250. Zhang X Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 143102 (2005)
251. Murakami M et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 112505 (2006)
252. Zheng H et al. *Science* **303** 661 (2004)
253. Yan L et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 192902 (2009)
254. Yang C-H et al. *Nature Mater.* **8** 485 (2009)
255. Choi T et al. *Science* **324** 63 (2009)
256. Yang S Y et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 143 (2010)
257. Seidel J et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 126805 (2011)
258. Kundys B et al. *Nature Mater.* **9** 803 (2010)
259. de Sousa R, Moore J E *Appl. Phys. Lett.* **92** 022514 (2008)
260. Mills D L, Dzyaloshinskii I E *Phys. Rev. B* **78** 184422 (2008)
261. Звездин А К, Мухин А А *Письма в ЖЭТФ* **89** 385 (2009) [Zvezdin A K, Mukhin A A *JETP Lett.* **89** 328 (2009)]
262. Rovillain P et al. *Nature Mater.* **9** 975 (2010)
263. Wang L et al. *Sci. Rep.* **2** 223 (2012)
264. Popov Yu F et al. *Ferroelectrics* **204** 269 (1997)
265. Srinivas A, Sritharan T, Boey F Y C *J. Appl. Phys.* **98** 036104 (2005)
266. Matsui T et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 082902 (2005)
267. Belik A A et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 6117 (2009)
268. Kai Chen et al. *Europhys. Lett.* **89** 27004 (2010)
269. Chen X Q et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **43** 065001 (2010)
270. Ashok K et al. *Phys. Status Solidi RRL* **4** (1–2) 25 (2010)
271. Звездин А К и др. *ЖЭТФ* **136** 80 (2009) [Zvezdin A K et al. *JETP* **109** 68 (2009)]
272. O'Dell T H *Philos. Mag.* **16** 487 (1967)
273. Кричевцов Б Б, Павлов В В, Писарев Р В *Письма в ЖЭТФ* **49** 466 (1989) [Krichevstov B B, Pavlov V V, Pisarev R V *JETP Lett.* **49** 535 (1989)]
274. Stefanovskii E P *Ferroelectrics* **161** 245 (1994)
275. Khalifina A A, Shamtsutdinov M A *Ferroelectrics* **279** 19 (2002)
276. Tanygin B J. *Magn. Magn. Mater.* **323** 616 (2011)
277. Шамсутдинов М А, Харисов А Т, Николаев Ю Е *ФММ* **111** 472 (2011) [Shamsutdinov M A, Kharisov A T, Nikolaev Yu E *Phys. Met. Metallogr.* **111** 451 (2011)]
278. Герасимчук В С, Шитов А А *ФТТ* **54** 79 (2012) [Gerasimchuk V S, Shitov A A *Phys. Solid State* **54** 84 (2012)]
279. Gusliencko K Yu *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 2745 (2008)
280. Van Waeyenberge B et al. *Nature* **444** 461 (2006)
281. Khvalkovskiy A V et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 212507 (2010)
282. Delaney K T, Mostovoy M, Spaldin N A *Phys. Rev. Lett.* **102** 157203 (2009)
283. Пятаков А П, Мешков Г А, Логгинов А С *Вестник Моск. ун-в. Сер. 3. Физика и астрономия* (4) 91 (2010)
284. Shigeto K et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4190 (2002)
285. Mironov V L et al. *Phys. Rev. B* **81** 094436 (2010)
286. Звездин К А *ФТТ* **42** 116 (2000) [Zvezdin K A *Phys. Solid State* **42** 120 (2012)]
287. Meshkov G A et al. *J. Magn. Soc. Jpn.* **36** (1–2) 46 (2012)
288. Логгинов А С и др. *Письма в ЖЭТФ* **66** 398 (1997) [Logginov A S et al. *JETP Lett.* **66** 426 (1997)]
289. Кротенко Е Б, Мелихова Ю В, Яблонский Д А *ФТТ* **27** 3230 (1985)
290. Logginov A S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2569 (2007)
291. Tanygin B M *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 1659 (2012)
292. Wang Y et al. *Adv. Mater.* **23** 4111 (2011)
293. Zhai J et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 062510 (2006)
294. Dong Sh, Li J-F, Viehland D *Appl. Phys. Lett.* **85** 2307 (2004)

295. Quandt E et al. *Rev. Sci. Instrum.* **78** 106103 (2007)
296. Филиппов Д А, Галкина Т А, Srinivasan G *Письма в ЖТФ* **36** (21) 23 (2010) [Filippov D A, Galkina T A, Srinivasan G *Tech. Phys. Lett.* **36** 984 (2010)]
297. Филиппов Д А, Галкина Т А, Лалетин В М *Инверсный магнитоэлектрический эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах* (Великий Новгород: Печатный двор "Великий Новгород", 2011)
298. Буш А А и др. *ЖТФ* **79** (9) 71 (2009) [Bush A A et al. *Tech. Phys.* **54** 1314 (2009)]
299. Ghosh A, Sheridon N K, Fischer P *Small* **4** 1956 (2008)
300. Lin T-J et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 013108 (2008)
301. Ghoshal U S, US Patent 6,535,342 (2003)
302. Tiejun Zhou et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 012506 (2010)
303. Parkin S S P, Hayashi M, Thomas L *Science* **320** 190 (2008)
304. Parkin S S P, US Patent 7,031,178 (2006)
305. Vanhaverbeke A, Bischof A, Allensoach R *Phys. Rev. Lett.* **101** 107202 (2008)
306. Hu J-M et al. *J. Appl. Phys.* **108** 043909 (2010)
307. Chung T-K, Carman G P, Mohanchandra K P *Appl. Phys. Lett.* **92** 112509 (2008)
308. Brintlinger T et al. *Nano Lett.* **10** 1219 (2010)
309. Fert A *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517 (2008); Ферт А *УФН* **178** 1336 (2008)
310. Binek Ch, Doudin B J. *Phys. Condens. Matter* **17** L39 (2005)
311. Gajek M *Nature Mater.* **6** 296 (2007)
312. Wu S M et al. *Nature Mater.* **9** 756 (2010)
313. Garcia V et al. *Science* **327** 1106 (2010)
314. Stolichnov I et al. *Nature Mater.* **7** 464 (2008)
315. Riestler S W E et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 063504 (2009)
316. Wu T et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 262504 (2011)
317. Roy K, Bandyopadhyay A, Atulasimha J *Appl. Phys. Lett.* **99** 063108 (2011)
318. Fashami M S et al. *Nanotechnology* **22** 155201 (2011)
319. Datta S, Das B *Appl. Phys. Lett.* **56** 665 (1990)
320. Jia C, Berakdar J *Appl. Phys. Lett.* **95** 012105 (2009)
321. Kamentsev K E, Fetisov Y K, Srinivasan G *Appl. Phys. Lett.* **89** 142510 (2006)
322. Ma J et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 101 (2011)
323. Khitun A, Nikonov D E, Wang K L J. *Appl. Phys.* **106** 123909 (2009)
324. Кричевцов Б Б, Писарев Р В, Селицкий А Г *ЖЭТФ* **101** 1056 (1992) [Krichevstov B B, Pisarev R V, Selitskii A G *Sov. Phys. JETP* **74** 565 (1992)]
325. Koronovskyy V E, Ryabchenko S M, Kovalenko V F *Phys. Rev. B* **71** 72402 (2005)
326. Inoue M et al. *J. Appl. Phys.* **83** 6768 (1998)
327. Steel M J, Levy M, Osgood R M (Jr.) *J. Lightwave Technol.* **18** 1297 (2000)
328. Belotelov V I, Zvezdin A K *J. Opt. Soc. Am. B* **22** 286 (2005)
329. Inoue M et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** R151 (2006)
330. Sawada K, Nagaosa N *Appl. Phys. Lett.* **87** 042503 (2005)
331. Goto T et al. *J. Appl. Phys.* **109** 07B756 (2011)
332. Da H-X, Huang Z-Q, Li Z Y *Opt. Lett.* **34** 356 (2009)
333. Qiu Ch-W et al. *Phys. Rev. B* **75** 245214 (2007)
334. Kamenetskii E O, Sigalov M, Shavit R J. *Appl. Phys.* **105** 013537 (2009)
335. Кулагин Д В и др. *Письма в ЖЭТФ* **92** 563 (2010) [Kulagin D V et al. *JETP Lett.* **92** 511 (2010)]
336. Кулагин Д В и др. *ЖЭТФ* **141** 540 (2012) [Kulagin D V et al. *JETP* **114** 474 (2012)]
337. Li P et al. *Sensors Actuators A* **157** 100 (2010)
338. Majdoub M S, Sharma P, Çağın T T *Phys. Rev. B* **78** 121407(R) (2008)
339. Dong Sh et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 103511 (2008)
340. Mitcheson P D et al. *Proc. IEEE* **96** 1457 (2008)

Magnetoelectric and multiferroic media

A.P. Pyatakov

Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 119991 Moscow, Russian Federation

Tel. +7 (495) 939 41 38. Tel./Fax +7 (495) 932 88 20. E-mail: pyatakov@physics.msu.ru

A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,

ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation

A.K. Zvezdin

A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,

ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation

Tel. +7 (499) 503 83 35. Tel./Fax +7 (499) 135 02 47. E-mail: zvezdin@gmail.com

The last decade has witnessed a significant growth of research into materials with coupled magnetic and electric properties. Reviewed here are the types and mechanisms of magnetoelectric coupling. Special attention is given to potentially practical materials that display magnetoelectric properties at room temperature. Example applications of magnetoelectric and multiferroics materials in information and energy saving technologies are discussed.

PACS numbers: **75.85.+t, 85.70.-w, 85.75.-d**

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593

Bibliography — 340 references

Received 6 February 2012

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (6) 593–620 (2012)

Physics – Uspekhi **55** (6) (2012)