

8. Shen Z-X, Dessau D S *Phys. Rep.* **253** 1 (1995)
9. Wang Y et al. *Science* **299** 86 (2003)
10. Corson J et al. *Nature* **398** 221 (1999)
11. Decca R S et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 3708 (2000)
12. Loeser A G et al. *Phys. Rev. B* **56** 14185 (1997)
13. Orenstein J, Millis A J *Science* **288** 468 (2000)
14. Batlogg B, Emery V J *Nature* **382** 20 (1996)
15. Uemura Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 2317 (1989)
16. Laughlin R B, Pines D *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97** 28 (2000)
17. Kwon H-J, Dorsey A T *Phys. Rev. B* **59** 6438 (1999)
18. Franz M, Millis A J *Phys. Rev. B* **58** 14572 (1998)
19. Balents L, Fisher M P A, Nayak C *Int. J. Mod. Phys. B* **12** 1033 (1998)
20. Franz M, Tešanović Z *Phys. Rev. Lett.* **87** 257003 (2001)
21. Franz M, Tešanović Z, Vafek O *Phys. Rev. B* **66** 054535 (2002)
22. Воловик Г Е *Письма в ЖЭТФ* **58** 457 (1993)
23. Chakravarty S et al. *Phys. Rev. B* **63** 094503 (2001)
24. Gutzwiller M C *Phys. Rev. Lett.* **10** 159 (1963)
25. Zhang F C et al. *Supercond. Sci. Technol.* **1** 36 (1988)
26. Paramekanti A, Randeria M, Trivedi N *Phys. Rev. Lett.* **87** 217002 (2001)
27. Laughlin R B, cond-mat/0209269
28. Baskaran G, Zou Z, Anderson P W *Solid State Commun.* **63** 973 (1987)
29. Affleck I et al. *Phys. Rev. B* **38** 745 (1988)
30. Wen X-G, Lee P A *Phys. Rev. Lett.* **76** 503 (1996)
31. Lee P A et al. *Phys. Rev. B* **57** 6003 (1998)
32. Bernevig B A et al., cond-mat/0312573
33. Bernevig B A, Laughlin R B, Santiago D I, cond-mat/0303045
34. Zhang F C, cond-mat/0209272
35. Haas S et al., cond-mat/0311537
36. Nayak C *Phys. Rev. B* **62** 4880, R6135 (2000)
37. Волков Б А и др. *ЖЭТФ* **81** 729 (1981)
38. Marston J B, Affleck I *Phys. Rev. B* **39** 11538 (1989)
39. Hsu T C, Marston J B, Affleck I *Phys. Rev. B* **43** 2866 (1991)
40. Kaminski A et al., cond-mat/0203133
41. Chakravarty S *Phys. Rev. B* **66** 224505 (2002)
42. Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X *Rev. Mod. Phys.* **75** 473 (2003)
43. Chakravarty S, Nayak C, Tewari S *Phys. Rev. B* **68** 100504(R) (2003); cond-mat/0306084
44. Ivanov D A, Lee P A, Wen X-G *Phys. Rev. Lett.* **84** 3958 (2000)
45. Leung P W *Phys. Rev. B* **62** R6112 (2000)
46. Yang C N *Phys. Rev. Lett.* **63** 2144 (1989)
47. Japaridze G I et al. *Phys. Rev. B* **65** 014518 (2002)
48. Belyavsky V I, Копяев Yu V *Phys. Rev. B* **67** 024513 (2003)
49. Белявский В И, Копяев В В, Копяев Ю В *ЖЭТФ* **118** 941 (2000)
50. Shen Z-X et al. *Science* **267** 343 (1995)
51. Лозовик Ю Е, Юдсон В И *ФТТ* **17** 1613 (1975)
52. Abrikosov A A *Physica C* **341**–**348** 97 (2000)
53. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000)
54. Белявский В И и др. *ЖЭТФ* **124** 1149 (2003)
55. Белявский В И и др. *ЖЭТФ* (2004) (в печати)
56. Brandow B H *Phys. Rev. B* **65** 054503 (2002)
57. Hirsch J E *Phys. Rev. B* **59** 11962 (1999)
58. Babaev E, Faddeev L D, Niemi A J *Phys. Rev. B* **65** 100512(R) (2002)

PACS numbers: 75.80. + q, 77.80. – e

Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках

А.К. Звездин, А.П. Пятаков

1. Введение

Давно замечено, что три класса кристаллических твердых тел: ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на разную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют целый ряд сходных свойств: возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестности перехода, наличие гистерезиса и др. В 1969 г. японским ученым Кетзиро Аизу они были объединены в один класс веществ

с общим названием ферроики, что связано с наличием в их английском названии общей приставки "ферро" [1]. Мультиферроики — класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического.

В данной работе рассмотрены материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением — сегнетомагнетики [2, 3]. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде *магнитоэлектрических (МЭ) эффектов*, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Все это позволяет говорить о сегнетомагнетиках как о возможных материалах для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации.

Хотя данная тематика не нова (первый сегнетомагнетик был синтезирован еще в 1961 г. [4]), она долгое время представляла чисто академический интерес, что связано со сравнительно небольшими величинами наблюдаемых магнитоэлектрических эффектов, а также с тем, что они наблюдались обычно лишь при низких температурах. Так, для классического магнитоэлектрического материала Cr_2O_3 (хромит) величина магнитоэлектрического эффекта $\alpha = P/H$ составляет 3×10^{-10} Кл $(\text{м}^2 \text{ Э})^{-1}$ ($3,7 \times 10^{-12}$ с м^{-1} или 10^{-4} в системе СГС). На два порядка большие величины МЭ-эффектов наблюдались в материале TbPO_4 [5]: 10^{-2} (в системе СГС) или 3×10^{-10} с м^{-1} . В принятой терминологии такие эффекты называют *гигантскими*. Однако магнитоэлектрический эффект в данном соединении существует лишь при температурах, меньших 2 К. Только в последнее время получены материалы с гигантским магнитоэлектрическим эффектом при комнатных температурах [6].

Обнаружение гигантских МЭ-эффектов особенно интересно в свете бурного развития новой отрасли микроэлектроники — *спиновой электроники*, использующей транспортные свойства спинполяризованных электронов. Главная проблема спиновой электроники — преобразование информации в форме намагниченности в электрическое напряжение. В настоящее время эта задача решается с использованием явления *гигантского магнитного сопротивления* (ГМС) [7]. Гигантский магнитоэлектрический эффект представляет собой альтернативное решение данной проблемы, и, возможно, в будущем приборы, работающие на гигантском магнитоэлектрическом эффекте, составят конкуренцию ГМС-устройствам.

Представляют интерес также перспективы использования магнитоэлектрических материалов в устройствах магнитной памяти. При повышении плотности записи информации существенным ограничивающим фактором является магнитодипольное взаимодействие. В связи с этим применение магнитоэлектриков, большинство из которых относятся к антиферромагнетикам, имеет большие перспективы. В качестве битов информации в таких материалах могут выступать магнитоэлектрические домены.

Итак, для использования сегнетомагнетика в практических целях желательно одновременное выполнение следующих требований: 1) высокие значения (выше комнатных) температур электрического и магнитного

переходов, 2) большое значение МЭ-эффекта, 3) малая электропроводность при комнатных температурах.

2. Сегнетомагнетик феррит висмута BiFeO_3

Среди различных сегнетомагнитных материалов один из самых привлекательных — феррит висмута BiFeO_3 . Интерес к нему имеет как фундаментальный научный, так и практический аспект. Феррит висмута, благодаря своей относительно простой химической и кристаллической структуре, интересен как модельный объект для исследования из первых принципов. Кроме того, феррит висмута представляет практический интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с рекордно высокими температурами электрического ($T_c = 1083$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочения.

Кристаллическая структура феррита висмута характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой с параметрами (в гексагональной установке) $a_{\text{hex}} = 5,58$, $c_{\text{hex}} = 13,9$. Ранние нейтронографические исследования [8] показали, что в феррите висмута существует антиферромагнитное упорядочение G-типа, при котором каждый атом окружен шестью атомами с противоположной ориентацией спина. Более точные измерения, проведенные на времяпролетном нейтронном дифрактометре [9], выявили наличие более сложной пространственно-модулированной структуры с большим периодом $\lambda = 620 \pm 20$ Å, несоразмерным с периодом кристаллической решетки. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально взаимную антиферромагнитную ориентацию G-типа, поворачиваются вдоль направления распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости.

Феррит висмута принадлежит к пространственной группе $R3c$, но при анализе его магнитоэлектрических свойств удобно рассматривать спонтанную поляризацию в первом приближении теории возмущений, используя в качестве нулевого приближения прагруппу с центром симметрии $R3\bar{c}$, таблица неприводимых представлений которой приведена ниже. Пространственная группа $R3\bar{c}$ насчитывает 8 неприводимых представлений: четыре одномерных ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_5, \Gamma_6$) и четыре двумерных ($\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_7, \Gamma_8$). Порождающими элементами симметрии группы $R3\bar{c}$ являются тождественное преобразование E^+ , пространственная инверсия I^- , ось симметрии

третьего порядка $3z^+$, ось симметрии второго порядка $2x^+$. Знак "+" в верхнем индексе оператора симметрии означает, что при преобразовании симметрии магнитная подрешетка переходит сама в себя, знак "-" означает, что подрешетка переходит в подрешетку с противоположным направлением спина. Эти особенности операторов симметрии никак не сказываются на правилах преобразования электрических и магнитных полей, но влияют на правила преобразования вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} , определяемого как разность векторов намагниченностей подрешеток:

$$\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2. \quad (1)$$

Компоненты векторов электрического поля \mathbf{E} , магнитного поля \mathbf{H} , электрической поляризации \mathbf{P} , намагниченности \mathbf{M} и вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} расположены в таблице в соответствии с их трансформационными свойствами. Нетрудно убедиться, что следующие комбинации компонент векторов: $E_z(H_y L_x - H_x L_y)$, $L_z(H_y E_x - H_x E_y)$, $H_z(E_x L_y - E_y L_x)$, $E_x(H_y L_y - H_x L_x) + E_y(H_x L_y + H_y L_x)$ соответствуют неприводимому представлению Γ_1 , т.е. являются инвариантными относительно преобразований симметрии. Это означает, что в выражении для свободной энергии будут присутствовать слагаемые, пропорциональные данным инвариантам.

Так как поляризация равна производной от свободной энергии по электрическому полю:

$$P_i = -\frac{\partial F}{\partial E_i}, \quad (2)$$

то для тензора линейного магнитоэлектрического эффекта, связывающего вектор поляризации, индуцированной магнитным полем, с вектором магнитного поля:

$$P_i^{\text{induced}} = \alpha_{ij} H_j, \quad (3)$$

имеем [10]

$$\alpha_{i,j} = \begin{vmatrix} -a_1 L_x & -a_4 L_z + a_1 L_y & -a_2 L_y \\ a_1 L_y + a_4 L_z & a_1 L_x & a_2 L_x \\ -a_3 L_y & a_3 L_x & 0 \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Кроме того, из таблицы неприводимых представлений следует существование фундаментального магнитоэлектрического взаимодействия между спонтанной намагниченностью и спонтанной поляризацией: $P_z^0(M_y L_x - M_x L_y)$, инварианта $E_z(M_y L_x - M_x L_y)$, обус-

Таблица. Неприводимые представления (НП) пространственной группы $R3\bar{c}$. R-матрица поворота на 120° вокруг оси z (ось c в гексагональной установке)

НП	E^+	I^-	$3z^+$	$2x^+$	H_i, E_i	L_i
Γ_1	1	1	1	1	H_z, M_z	
Γ_2	1	1	1	-1		
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}$	
Γ_4	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_y \\ -H_x \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} M_y \\ -M_x \end{pmatrix}$	
Γ_5	1	-1	1	1	E_z, P_z	L_z
Γ_6	1	-1	1	-1		
Γ_7	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}$
Γ_8	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} L_y \\ -L_x \end{pmatrix}$

ловливающего наличие спонтанной поляризации:

$$P_z^0 \sim (0; 0; M_y L_x - M_x L_y), \quad (5)$$

и инварианта $P_z^0(H_y L_x - H_x L_y)$, обуславливающего наличие спонтанной намагниченности:

$$\mathbf{M} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}} \sim (P_z L_y; -P_z L_x; 0). \quad (6)$$

В формулах (5), (6) участвует только z -компонента спонтанной поляризации, так как из опыта известно, что спонтанная поляризация в феррите висмута направлена вдоль оси третьего порядка.

Помимо МЭ-эффекта и спонтанной намагниченности, магнитная симметрия феррита висмута разрешает также существование особого вида магнитного упорядочения — *тороидного* [11, 12]. Существование тороидного момента связано с наличием в свободной энергии слагаемого, пропорционального инварианту:

$$(\mathbf{T} \cdot [\mathbf{E} \times \mathbf{H}]). \quad (7)$$

Отсюда следует, что компоненты вектора тороидного момента пропорциональны антисимметричной части тензора линейного МЭ-эффекта:

$$T_i = \varepsilon_{ijk} \alpha_{jk}. \quad (8)$$

Нетрудно проверить, сравнивая (8) и (4), что для феррита висмута компоненты вектора тороидного момента пропорциональны компонентам вектора антиферромагнетизма:

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} L_x \\ -L_y \end{pmatrix}; \quad T_z \sim L_z. \quad (9)$$

Итак, симметрия кристалла разрешает существование в феррите висмута линейного МЭ-эффекта (4), спонтанной намагниченности (6) и тороидного момента (9). Однако при обычных условиях эти эффекты не наблюдаются, что связано с существованием пространственно-модулированной спиновой структуры. Действительно, как видно из выражений (4), (6) и (9), при периодическом в пространстве изменении вектора антиферромагнетизма усредненные по объему значения тензора магнитоэлектрического эффекта, намагниченности и тороидного момента равны нулю. Однако при разрушении пространственно-модулированной структуры все эти три эффекта проявляются, о чем будет рассказано ниже.

Заметим, что наличие модулированной структуры не запрещает существование квадратичного МЭ-эффекта $P_i = \beta_{ijk} H_j H_k$. Это было подтверждено экспериментально в [13, 14].

3. Пространственно-модулированная спиновая структура

Существование пространственно-модулированной спиновой структуры, обнаруженное в [9], получило теоретическое обоснование в работе [15], в которой показано, что за образование модулированной структуры ответственно наличие в выражении для плотности свободной энергии инварианта Лифшица

$$f_L = \gamma P_z (L_x \nabla_x L_z + L_y \nabla_y L_z - L_z \nabla_x L_x - L_z \nabla_y L_y), \quad (10)$$

где γ — коэффициент, имеющий магнитоэлектрическую природу. Эта инвариантная комбинация векторов может

быть получена из таблицы с учетом того, что вектор

$$\mathbf{V} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

преобразуется по тем же правилам, что и полярные векторы \mathbf{E} и \mathbf{P} . Стоит отметить, что комбинация (10) названа инвариантом Лифшица по аналогии с инвариантом вида

$$L_i \frac{\partial L_j}{\partial x} - L_j \frac{\partial L_i}{\partial x},$$

но отличительной особенностью комбинации (10), является то, что для ее существования необходимо наличие спонтанной поляризации.

Полное выражение для плотности свободной энергии записывается в виде

$$f = f_L + f_{\text{exch}} + f_{\text{an}}, \quad (11)$$

где

$$f_{\text{exch}} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2 = A [(\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \varphi)^2] \quad (12)$$

— обменная энергия, $A = 3 \times 10^7$ эрг см⁻¹ — константа неоднородного обмена (обменная жесткость),

$$f_{\text{an}} = K_u \sin^2 \theta \quad (13)$$

— энергия анизотропии, θ , φ — полярный и азимутальный углы единичного вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ в сферической системе координат с полярной осью вдоль главной оси c (гексагональная установка).

Задача о минимизации функционала свободной энергии $F = \int f dV$ методом Лагранжа–Эйлера дает для функций $\theta(x, y, z)$ и $\varphi(x, y, z)$ в приближении, не учитывающем анизотропию, решения [10, 15]

$$\varphi_0 = \text{const} = \arctan \left(\frac{q_y}{q_x} \right), \quad \theta_0 = q_x x + q_y y, \quad (14)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор спирали. Решение (14) представляет собой циклоиду, плоскость которой перпендикулярна базисной плоскости и ориентирована вдоль направления распространения волны модуляции.

Более точное решение, учитывающее анизотропию материала, K_u задается формулой [15, 16]

$$\sin \theta = \text{sn} \left(q_x x, m = -\frac{K_u}{E} \right), \quad (15)$$

что соответствует ангармоничной циклоиде. Модуль эллиптического синуса m при константе анизотропии, много меньшей обменной энергии, ($K_u \ll E \sim Aq^2$) стремится к нулю и решение (15) переходит в гармоническое решение (14).

Здесь стоит отметить, что существование пространственно-модулированной структуры помимо нейтрографического способа было подтверждено и другим способом — наблюдением ядерного магнитного резонанса [17–19]. Вместо одиночного пика, соответствующего однородной структуре, наблюдалась спектральная линия сложной формы с двумя максимумами, соответствующими ориентации спинов перпендикулярно и параллельно главной оси (рис. 1). Анализ формы спектральной линии позволил не только обнаружить наличие циклоиды, но и воспроизвести распределение спинов по ее длине, которое оказалось при низких температурах

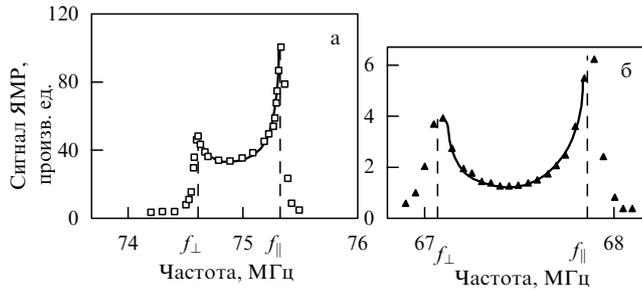


Рис. 1. ЯМР спектры ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 при 77 К (а) и 304 К (б) [17].

($T = 4,2$ К) существенно ангармоничным: спины большей часть периода циклоиды находятся под малым углом к оси, что проявляется в большей интенсивности высокочастотного пика. С повышением температуры форма линии становится более симметричной, ангармоничность уменьшается, и при комнатной температуре зависимость угла от координаты приближается к линейной [17] (рис. 1а, б).

Подставляя (14) в (11) для среднего по объему значения плотности свободной энергии в приближении гармонической циклоиды имеем

$$\langle F \rangle = Aq^2 - (\gamma P_z)q + \frac{K_u}{2}. \quad (16)$$

Волновой вектор, соответствующий минимуму энергии,

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\gamma P_z}{2A}. \quad (17)$$

Зная период структуры ($\lambda = 620$ Å) и полагая поляризацию $P_z = 6 \times 10^{-6}$ Кл см $^{-2}$, обменную константу $A = 3 \times 10^{-7}$ эрг см $^{-1}$, можно оценить значение неоднородного магнитоэлектрического коэффициента: $\gamma = 10^5$ эрг см 2 Кл $^{-1} = 10^{-6}$ В м 2 .

4. Фазовый переход, индуцированный магнитным полем

Поскольку наличие циклоиды приводит к тому, что в среднем по объему магнитоэлектрический эффект, спонтанная намагниченность и тороидный момент равны нулю, необходимым условием возникновения всех трех эффектов является разрушение пространственно-модулированной структуры. Одним из способов подавления модулированной структуры может быть приложение сильного магнитного поля. В этом случае добавляется слагаемое в выражение для константы анизотропии (магнитное поле приложено вдоль оси третьего порядка c):

$$K_u = K_u^0 - \chi_{\perp} \frac{H_z^2}{2}, \quad (19)$$

где χ_{\perp} — магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма, K_u^0 — константа одноосной анизотропии в отсутствие поля. При значениях поля, больших некоторого критического, существование пространственно-модулированной структуры может стать энергетически невыгодным по сравнению с однородным состоянием, энергия которого определяется формулой

$$F_{\text{hom}} = K_u, \quad (20)$$

где K_u — константа эффективной анизотропии (19).

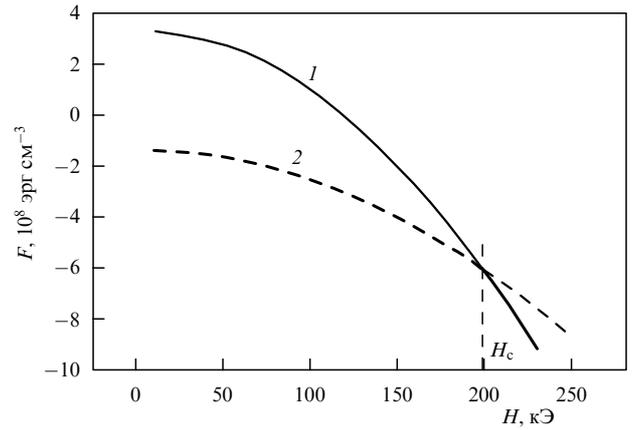


Рис. 2. Зависимости плотности свободной энергии от магнитного поля: 1 — однородное состояние, 2 — пространственно-модулированное.

Зависимости плотности свободной энергии от приложенного поля для пространственно-модулированной структуры (16) и однородного состояния (20) показаны на рис. 2. Хотя в области малых полей пространственно-модулированная структура более энергетически выгодна, чем модулированное состояние, ситуация изменяется в области высоких полей. Критическое поле H_c , при котором происходит фазовый переход в однородное состояние, находится из (16) и (20):

$$H_c = \sqrt{\frac{2(K_u + 2Aq^2)}{\chi_{\perp}}}. \quad (21)$$

Оценка для $K_u^0 \ll Aq^2$, $A = 3 \times 10^{-7}$ эрг см $^{-1}$, $\chi_{\perp} = 4,7 \times 10^{-5}$ дает значение критического поля ~ 200 кЭ. Теоретическое рассмотрение фазовых переходов в феррите висмута с учетом ангармонического характера циклоиды проведено в [16].

Разрушение пространственно-модулированной структуры в феррите висмута и появление линейного магнитоэлектрического эффекта и тороидного момента было подтверждено экспериментально путем измерения зависимости поляризации от магнитного поля в импульсных полях [10, 20, 21]. При $H < H_c$ поляризация зависит от поля практически квадратично, однако в поле, равном критическому, наблюдается резкий скачок поляризации, сопровождаемый возникновением линейного МЭ-эффекта и перенормировкой тензора квадратичного МЭ-эффекта (рис. 3). Значение критического поля и линейного магнитоэлектрического эффекта составили ~ 200 кЭ и $\sim 10^{-10}$ Кл (м 2 Э) $^{-1}$ соответственно. Также по поляризационным зависимостям было обнаружено появление в поле, равном критическому, тороидного момента [21]. Измерения намагниченности в сильных магнитных полях выявили наличие в полях, больших H_c , спонтанной намагниченности величиной $0,25$ Гс см 3 г $^{-1}$ [22]. Таким образом, в поле выше критического обнаружены все три эффекта, допускаемые симметрией кристалла: линейный МЭ-эффект, спонтанная намагниченность и тороидный момент.

Измерения [10, 20–22] проводились в импульсных полях. Эксперименты последних лет по наблюдению электронного спинового резонанса феррита висмута в постоянном магнитном поле позволили уточнить величину поля перехода: $H_c = 180$ кЭ. Кроме того, показано,

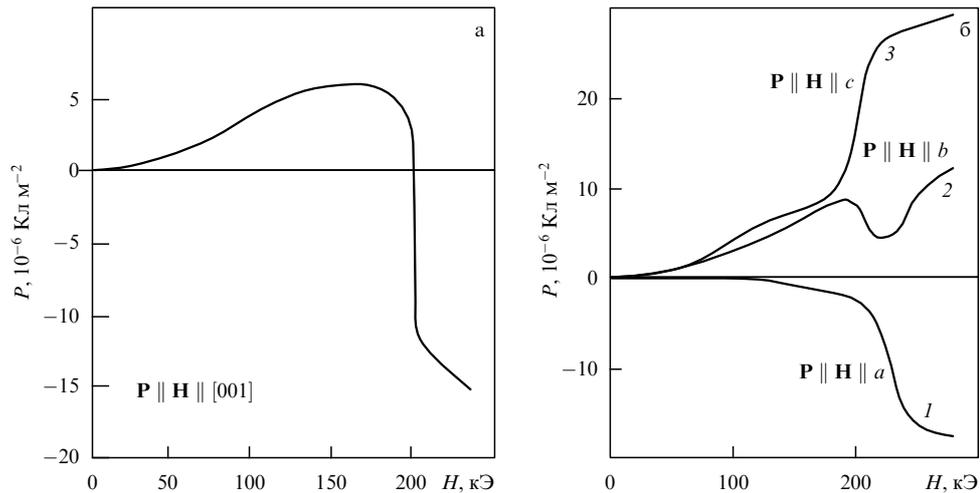


Рис. 3. Зависимости продольной электрической поляризации от магнитного поля для различных кристаллографических направлений: (а) вдоль кубической оси кристалла; (б) вдоль осей a , b , c в гексагональной установке [10, 20].

что фазовый переход сопровождается значительным гистерезисом резонансной линии при возрастании и убывании поля [23]. Найденное путем аппроксимации экспериментальных зависимостей в полях выше критического значения магнитоэлектрического коэффициента $3,3 \text{ В (см Э)}^{-1}$ находится в хорошем согласии со значением гигантского МЭ-эффекта в тонких пленках феррита висмута [6].

5. Материалы на основе феррита висмута и гигантский магнитоэлектрический эффект

Помимо приложения сильных магнитных полей существуют и другие способы подавления пространственно-модулированной структуры. Один из них — замещение ионов висмута редкоземельными ионами. Соединения с формулой $R\text{FeO}_3$ (редкоземельные ортоферриты) также имеют перовскитовую структуру, но орторомбически искаженную. Введение редкоземельных примесей в феррит висмута может увеличить константу анизотропии настолько, что существование пространственно-модулированной структуры станет энергетически невыгодно.

В [14, 24–27] проводились измерения МЭ-эффекта в соединениях феррита висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, в которых ионы висмута замещались редкоземельными ионами лантана, гадолиния и диспрозия. На рисунке 4а представлены зависимости поляризации от поля для чистого феррита висмута и соединения $\text{Bi}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{FeO}_3$. Для обоих материалов зависимости квадратичные, но наблюдается значительное увеличение величин квадратичного эффекта даже при сравнительно небольшой концентрации лантана. Результаты измерений МЭ-эффекта для соединений феррита висмута с высокой концентрацией редкоземельных примесей представлены на рис. 4б. Зависимости поляризации от магнитного поля линейные. Наибольшие значения линейного магнитоэлектрического эффекта ($0,05 \times 10^{-9} \text{ Кл (м}^2 \text{ Э)}^{-1}$) наблюдались на соединениях диспрозия при температуре жидкого гелия 4,2 К. При повышении температуры линейный магнитоэлектрический эффект уменьшается и при температуре жидкого азота наблюдается только для соединений диспрозия. Еще одной интересной особенностью твердых растворов феррита висмута является наличие эффекта переключения поляризации в малых

полях с характерным гистерезисом типа "бабочка" (рис. 4б). Измерения поляризации в высоких полях для феррита висмута с меньшим содержанием ионов лантана ($x < 0,3$) показали, что при таких концентрациях примеси пространственно-модулированная структура сохраняется, но наличие лантановых добавок приводит к уменьшению поля перехода из пространственно-модулированного в однородное состояние [26, 27]. Однако сравнительно небольшие величины наблюдаемых эффектов и потеря магнитоэлектрических и диэлектрических свойств при комнатных температурах пока не позволяют говорить о практическом использовании данного вида материалов.

Тем не менее в последнее время получены обнадеживающие результаты в тонких пленках BiFeO_3 , где наблюдался гигантский магнитоэлектрический эффект $dE/dH = 3 \text{ В (см Э)}^{-1}$ [6]. Разрушение пространственно-модулированной структуры в них, возможно, происходит вследствие эпитаксиальных напряжений, которые через магнитострикционный или пьезоэлектрический механизмы могут создать критические для фазовых переходов напряженности магнитного и электрического полей. Помимо больших значений магнитоэлектрического эффекта в тонких пленках наблюдались аномально высокие значения поляризации ($0,6 \text{ Кл м}^{-2}$), на порядок превышающие значения поляризации для объемных образцов ($0,061 \text{ Кл м}^{-2}$).

Большие значения МЭ-эффектов могут быть получены в композитных материалах, т.е. в структурах, состоящих из чередующихся магнитострикционных и пьезоэлектрических слоев [28–31]. Такой составной материал ведет себя как эффективная магнитоэлектрическая среда, в которой МЭ-взаимодействие осуществляется через механическую подсистему. Получаемые эффекты достигают значений $0,1 \text{ В (см Э)}^{-1}$ при постоянном магнитном поле и 90 В (см Э)^{-1} в переменном магнитном поле на частоте электромеханического резонанса, определяемой размерами образца и параметрами композита [31].

В заключение нельзя не упомянуть об оптических методах исследования магнитоэлектрических материалов. В [32] введено понятие *электромагнитооптического эффекта*, проявляющегося в изменении угла вращения

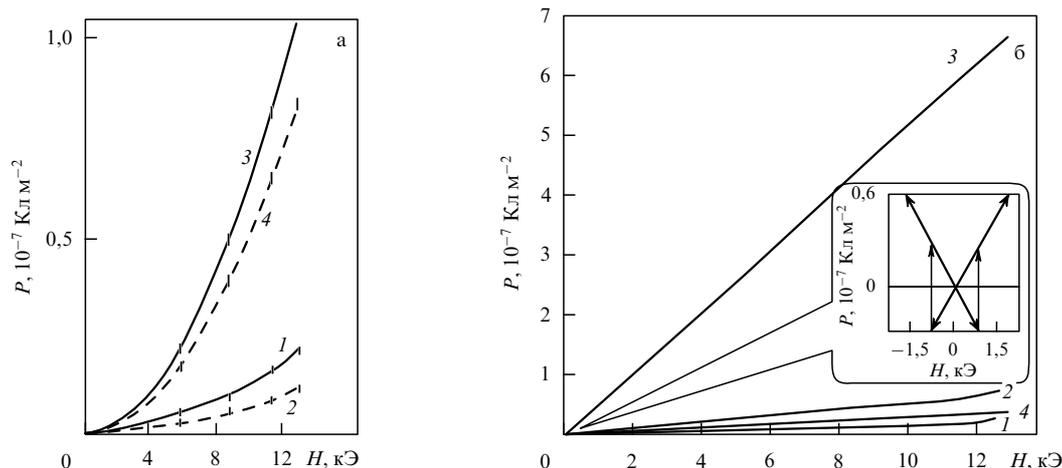


Рис. 4. Зависимости поляризации от магнитного поля для редкоземельных растворов феррита висмута [24]: (а) кристаллы BiFeO_3 (кривые 1, 2) и $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{FeO}_3$ (кривые 3, 4) при температурах 4,2 К (1, 3) и 77 К (2, 4); (б) кристаллы $\text{Bi}_{0.45}\text{La}_{0.55}\text{FeO}_3$ (1), $\text{Bi}_{0.55}\text{Gd}_{0.45}\text{FeO}_3$ (2), $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$ (3, 4) при температурах 4,2 К (1–3) и 77 К (4).

поляризации света при приложении электрического и магнитного полей [32, 33].

Исследования температурной зависимости интенсивности второй оптической гармоники в феррите висмута, проведенные в [34], показали, что возникновение электрического и магнитного упорядочения влияет на нелинейный магнитооптический отклик. Наблюдалось резкое возрастание интенсивности второй оптической гармоники при уменьшении температуры ниже точки Кюри, а также нелинейное изменение интенсивности с температурой вблизи точки Нееля.

6. Заключение

Феррит висмута BiFeO_3 — мультиферроидный материал с уникально высокими температурами электрического ($T_c = 1083$ К) и магнитного упорядочений ($T_N = 643$ К), что делает его привлекательным для практических применений. Необходимым условием проявления линейного магнитоэлектрического эффекта, спонтанной намагниченности и тороидного момента в соединении BiFeO_3 является разрушение пространственно-модулированной спиновой структуры. Один из способов подавления спиновой циклоиды — приложение сильных магнитных полей, в которых происходит фазовый переход из пространственно-модулированного состояния в однородное состояние, сопровождаемый возникновением всех трех эффектов. Другие методы подавления спиновой циклоиды (замещение ионов висмута редкоземельными ионами, изготовление эпитаксиальных пленок феррита висмута) позволили получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее. В принятой терминологии такие эффекты называют гигантскими.

Авторы хотели бы выразить благодарность А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Попову, Г.П. Воробьеву, А.В. Залескому, Дуайту Виланду (D. Viehland) за сотрудничество и дискуссии.

Работа поддержана грантом РФФИ № 02-02-17389 и фондом "Династия".

Список литературы

1. Aizu K *Phys. Rev. B* **2** 754 (1970)
2. Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* **137** 415 (1982)
3. Вевевцев Ю Н, Гагулин В В, Любимов В Н *Сегнетомагнетики* (М.: Наука, 1982)
4. Смоленский Г А и др. *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **25** 1333 (1961)
5. Rado G T, Ferrari J M, Maisch W G *Phys. Rev. B* **29** 4041 (1984)
6. Wang J et al. *Science* **299** 1719 (2003)
7. Johnson M *Proc. IEEE* **91** 652 (2003)
8. Киселев С В, Озеров Р П, Жданов Г С *ДАН СССР* **145** 1255 (1962)
9. Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E J. *Phys. C: Solid State Phys.* **15** 4835 (1982)
10. Попов Ю Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **57** 65 (1993)
11. Ginzburg V L et al. *Solid State Commun.* **50** 339 (1984)
12. Schmid H *Ferroelectrics* **252** 41 (2001)
13. Tabares-Munoz C et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** 1051 (1985)
14. Мурашов В А и др. *ФТТ* **32** 2156 (1990)
15. Sosnowska I, Zvezdin A K *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 167 (1995)
16. Tehranchi M M, Kubrakov N F, Zvezdin A K *Ferroelectrics* **204** 181 (1997)
17. Залесский А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **71** 682 (2000)
18. Zalessky A V et al. *Europhys. Lett.* **50** 547 (2000)
19. Залесский А В и др. *ЖЭТФ* **122** 116 (2002)
20. Popov Yu F et al. *Ferroelectrics* **162** 135 (1994)
21. Попов Ю Ф и др. *ФНТ* **27** 649 (2001)
22. Popov Yu F et al., in *Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals: MEIPIC-5, Sudak, Crimea, Ukraine, 21–24 September, 2003*, Abstracts, p. 31
23. Ruetter B et al. *Phys. Rev. B* (to be published)
24. Мурашов В А и др. *Кристаллография* **35** 912 (1990)
25. Gabbasova Z V et al. *Phys. Lett. A* **158** 491 (1991)
26. Kadomtseva A M et al. *Physica B* **211** 327 (1995)
27. Воробьев Г П и др. *ФТТ* **37** 2428 (1995)
28. Srinivasan G et al. *Phys. Rev. B* **64** 214408 (2001)
29. Bichurin M I et al. *Phys. Rev. B* **66** 134404 (2002)
30. Bush A A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259** 45 (2003)
31. Laletin U et al., in *Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals: MEIPIC-5, Sudak, Crimea, Ukraine, 21–24 September, 2003*, Abstracts, p. 22
32. Кричевцов Б Б, Писарев Р В, Селицкий А Г *Письма в ЖЭТФ* **41** 259 (1985)
33. Коваленко В Ф, Короновский В Е *Укр. физ. журн.* **47** 855 (2002)
34. Агальцов А М и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* (5) 37 (1989)