

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Магнетоэлектричество

*Научная сессия Отделения физических наук
Российской академии наук, 20 января 2009 г.*

А.А. Горбацевич, О.Е. Омельяновский, В.И. Цебро; А.К. Звездин, А.П. Пятаков;
А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, А.С. Прохоров, А.А. Волков,
А.В. Пименов, А.М. Шуваев, А. Лойдл; В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, Ю.И. Юзюк

PACS number: 01.10.Fv

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908g.0887

20 января 2009 г. в конференц-зале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН состоялась Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук "Магнетоэлектричество". На сессии были заслушаны доклады:

1. **Горбацевич А.А.** (Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр РАН, С.-Петербург), **О. Е. Омельяновский, Цебро В.И.** (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН). *Тороидное упорядочение в кристаллах иnanoструктурах*.

2. **Звездин А.К.** (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва), **Пятаков А.П.** (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва; Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва). *Неоднородное магнетоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты*.

3. **Мухин А.А., Иванов В. Ю., Травкин В.Д., Прохоров А.С., Волков А.А.** (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва), **Пименов А.В., Шуваев А.М.** (Wuerzburg University, Germany), **Лойдл А.** (Augsburg University, Germany). *Терагерцевая спектроскопия и магнетоэлектрические свойства мультиферроиков на основе мanganитов*.

4. **Мухортов В.М., Головко Ю.И.** (Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону), **Юзюк Ю. И.** (Факультет физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону). *Гетероэпитаксиальные плёнки мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом*.

Краткое содержание докладов публикуется ниже.

PACS number: 77.80.-e
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908h.0887

**Тороидное упорядочение
в кристаллах и nanoструктурах**

А.А. Горбацевич, О.Е. Омельяновский,
В.И. Цебро

1. Состояния с нарушенной симметрией традиционно находятся в фокусе внимания физики конденсирован-

ного состояния. Физическая природа изменения макроскопической симметрии связана с возникновением того или иного типа упорядочения. Современные технологии nano- и гетероструктур обеспечивают возможность управления не только параметрами энергетического спектра и волновых функций, но и макроскопической симметрией системы. При этом физические проявления нарушения макроскопической симметрии в nanoструктурах могут быть выражены более ярко, чем в объёмных материалах [1, 2]. Формально реакция системы на внешние воздействия определяется набором матричных элементов операторов физических величин, структура которого, в свою очередь, обусловлена макроскопической симметрией системы. Отличие nanoструктур от обычных объёмных материалов с аналогичной симметрией связано с различием характерных пространственных масштабов изменения потенциальной энергии, определяющей симметрию системы. В объёмных материалах — это масштаб межатомных расстояний. В nanoструктурах данный масштаб может быть существенно большим, достигая предельного характерного размера, на котором допустимо оперировать понятием волновой функции носителей заряда — длины когерентности. Соответственно характерный масштаб пространственных изменений волновых функций носителей в nanoструктурах существенно больше, чем в объёмных материалах, и, как следствие, величины матричных элементов, определяющие как равновесные характеристики системы, так и её реакцию на внешние воздействия, нарушающие равновесие, также существенно превышают таковые в объёмных материалах.

В немагнитных материалах пространственная симметрия определяется распределением зарядов. Симметрия магнетиков связана с упорядочением микроскопических магнитных моментов и токов, нарушающим инвариантность относительно обращения времени. Тип упорядочения при этом характеризуется параметром порядка [3], симметрия которого соответствует изменению макроскопической симметрии системы при её переходе в упорядоченное состояние (в общем случае параметр порядка — это тензор, реализующий одно из неприводимых представлений группы симметрии низкотемпературной фазы).

Так, например, в случае группы симметрии, образованной операциями пространственной и временной инверсии, имеющей четыре векторных представления, возможно существование четырёх векторных параметров порядка [4, 5]: полярного, инвариантного относительно обращения времени t вектора электрической поляризации \mathbf{P} , аксиального t -нечётного вектора магнитного момента \mathbf{M} , полярного t -нечётного вектора торOIDного момента \mathbf{T} , симметрия которого совпадает также с симметрией электрического тока \mathbf{j} и вектора-потенциала \mathbf{A} , и аксиального t -чётного вектора \mathbf{G} , характеризующего упорядочение спиновых токов в системе. Электрическая поляризация \mathbf{P} и намагниченность \mathbf{M} играют роль параметров порядка соответственно в сегнетоэлектриках и ферромагнетиках.

В упорядоченном состоянии, характеризуемом вектором \mathbf{T} , имеет место нарушение как пространственной, так и временной симметрии. Такая ситуация возможна в мультиферроиках — веществах, в которых сосуществуют сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения [6–10]. В мультиферроиках электрические воздействия могут существенно изменять магнитные свойства системы, а магнитное поле — электрические свойства, что определяет значительный интерес к подобным материалам с точки зрения практических приложений. Однако нарушение как временной, так и пространственной симметрии может быть связано не только с наличием магнитных моментов и электрической поляризации, но и со существованием отличной от нуля спонтанной плотности электрического тока в системах с торOIDным упорядочением [11].

По-видимому, впервые объект с симметрией торOIDного момента (рис. 1) был введён Зельдовичем [12] при обсуждении явления несохранения чётности. Несохранение чётности допускает существование псевдоскаляра a , меняющего знак при инверсии координат. Следовательно, частица, обладающая спином \mathbf{S} , также может быть охарактеризована и вектором \mathbf{T} , связанным со спином \mathbf{S} соотношением

$$\mathbf{T} = a\mathbf{S}.$$

Позднее t -нечётный полярный вектор в кристаллах появился в работах Ашера в связи с обсуждением возможности существования спонтанных токов [13] и кинето-магнитных и кинето-электрических эффектов [14], где был определён 31 магнитный класс, допускающий существование такого вектора. Принципиально, однако, что сам по себе электрический ток \mathbf{j} нельзя рассматривать в качестве параметра порядка, так как это запрещено требованием калибровочной инвариант-

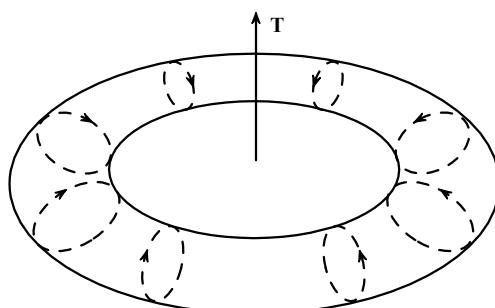


Рис. 1. Геометрический образ торOIDного момента.

ности энергии системы [15, 16]. Действительно, если в качестве параметра порядка выбран ток \mathbf{j} , то разложение Ландау для свободной энергии в магнитном поле H ($\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$)

$$F = aj^2 + bj^4 + \dots - \frac{1}{c} \mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$$

очевидным образом является неинвариантным относительно калибровочного преобразования $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla \chi$, где $\chi(\mathbf{r}, t)$ — произвольная функция.

В классическом электромагнетизме торOIDные моменты возникают как третье независимое, наряду с электрическими и магнитными моментами, семейство электромагнитных мультиполей [17, 18]. При этом торOIDный дипольный момент возникает в том же порядке мультипольного разложения, что и электрический и магнитный квадруполи [17–20]. Связь плотности тока с плотностью торOIDного дипольного момента имеет вид

$$\mathbf{j} = c \text{rot} \text{rot} \mathbf{T}, \quad (1)$$

а суммарный торOIDный момент элемента объёма выражается через плотность тока следующим образом:

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

Роль сопряжённого поля (источника) для параметра порядка в разложении плотности свободной энергии по степеням плотности торOIDного момента играет полный ток $\mathbf{J} = (c/4\pi) \text{rot} \mathbf{B}$. При этом, поскольку симметрия торOIDного момента совпадает также с симметрией вектора Пойнтинга, его источником может служить и векторное произведение $[\mathbf{EH}]$. Таким образом, разложение плотности свободной энергии в ряд по степеням торOIDного параметра во внешних полях имеет вид

$$F = \alpha T^2 + \beta T^4 + \dots - \gamma \mathbf{T} \cdot [\mathbf{EH}] - \mathbf{T} \cdot \text{rot} \mathbf{B}, \quad (3)$$

где, как обычно, $\alpha \propto (\theta - \theta_c)$, θ_c — температура перехода, α, β, γ — параметры материала. Представление о торOIDном моменте как о параметре порядка было введено в работах [5, 11] (см. также [2, 21, 22]), а в работах [23, 24] было предложено называть вещества с отличной от нуля плотностью торOIDного момента тороиками.

ТорOIDный момент может быть связан как с орбитальными токами, так и с локализованными моментами, в том числе чисто спиновой природы. Подставив в (2) выражение для плотности тока через намагниченность

$$\mathbf{j} = c \text{rot} \mathbf{M},$$

получим

$$\mathbf{T}_\Sigma = \frac{1}{2} \int (\mathbf{r} \times \mathbf{M}) d^3r,$$

что для дискретных моментов переходит в соотношение

$$\mathbf{T}_\Sigma = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{M}_i. \quad (4)$$

Простейшие конфигурации магнитных моментов, обладающие ненулевым торOIDным моментом, пред-

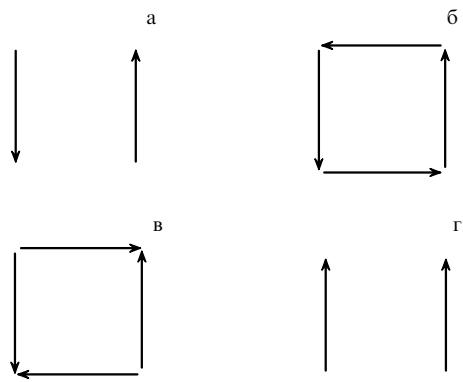


Рис. 2. Простейшие конфигурации магнитных моментов: (а, б) тороидный момент отличен от нуля, (в, г) тороидный момент равен нулю (см. пояснение в тексте).

ставлены на рис. 2а, б. При этом конфигурация рис. 2а обладает также и квадрупольным моментом, а конфигурация рис. 2в имеет квадрупольный момент, но не имеет тороидного. Заметим, что, как следует из (4), определение тороидного момента является однозначным и не зависит от выбора начала координат при условии равенства суммарного магнитного момента нулю. Однако даже при неравном нулю магнитном моменте, например в мультиферроиках, понятие тороидного момента как параметра порядка сохраняет смысл [20, 25]. Появление тороидного момента в точке фазового перехода при этом можно зарегистрировать, вычисляя по формуле (4) приращение тороидного момента, связанное с приращением магнитных моментов. Действительно, для тороидного момента системы из двух магнитных моментов $M_{1,2}$ (рис. 2г), ориентированных вдоль оси y и расположенных на оси x в точках $x_{1,2}$ ($x_2 = x_1 + d$), имеем

$$T_\Sigma = x_1 M_1 + x_2 M_2 = x_1(M_1 + M_2) + dM_2, \quad (5)$$

т.е. тороидный момент очевидным образом зависит от абсолютного значения x_1 , связанного с выбором начала координат. При $M_1 = M_2 = M_0$ симметрия системы не допускает существования тороидного момента. В этом можно непосредственно убедиться, выбрав начало системы координат посередине между моментами ($x_1 = -d/2$, $T_\Sigma = 0$). Переход в тороидное состояние имеет место при изменении величин магнитных моментов, соответствующих конфигурации на рис. 2г: $\delta M_{1,2} = \mp \delta M$. Вычисленное из формулы (5) изменение тороидного момента уже не зависит от выбора начала координат и совпадает с полным тороидным моментом, вычисленным по формуле (5) при "правильном" выборе начала координат посередине между моментами. В эксперименте возникновение тороидного момента можно зарегистрировать по появлению антисимметричной компоненты магнитоэлектрического тензора $\alpha_{ik} - \alpha_{ki}$. Именно так появление тороидного момента было зарегистрировано при переходе в спин-флоп-фазу в сильном магнитном поле в Cr_2O_3 [26], а также в ферромагнитном соединении $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [27]. Тороидное упорядочение обнаружено также в целом ряде других соединений (см. [25]), а недавно оптическим методом генерации второй гармоники в соединении LiCoPO_4 были идентифицированы тороидные домены [28].

Термодинамические свойства материалов с тороидальным моментом определяются разложением (3) и не зависят от природы тороидного момента (спиновой или орбитальной), за исключением величины коэффициента γ , характеризующего магнитоэлектрический эффект в выражениях

$$\mathbf{M} = \gamma \mathbf{E} \times \mathbf{T}, \quad \mathbf{P} = \gamma \mathbf{T} \times \mathbf{H}. \quad (6)$$

В спиновых тороиках величина γ определяется спин-орбитальным взаимодействием и в общем случае этот коэффициент мал. В тороиках орбитальной природы этот коэффициент определяется кулоновским взаимодействием и не содержит спин-орбитальной малости, поэтому магнитоэлектрический эффект может быть велик.

Рисунок 3 иллюстрирует физическую картину возникновения магнитоэлектрического эффекта в орбитальном тороике. В отсутствие внешних полей магнитные моменты токовых контуров, расположенных симметрично относительно оси тороида, в точности компенсируют друг друга и полный магнитный момент равен нулю. Заряд, создающий электрические токи, также равномерно распределён по поверхности тороида, и электрическая поляризация отсутствует. Внешнее магнитное поле ориентирует локальные токовые контуры, формирующие тороидный момент. Наличие макроскопической тороидной симметрии на микроскопическом уровне означает существование определённой жёсткости конструкции локальных токов, ограничивающей их возможные деформации. Как видно из рис. 3, токовые контуры нанизаны на тор и изменение их ориентации неизбежно связано с перераспределением контуров по тору, сопровождающимся перераспределением заряда и возникновением электрической поляризации. С другой стороны, электрическое поле, перемещая заряды, перемещает одновременно токовые контуры по поверхности тороида, что приводит к нарушению взаимной компенсации магнитных моментов элементарных токовых контуров и появлению суммарного магнитного момента тороида.

Согласно (6) тороидный момент дуален антисимметричной компоненте магнитоэлектрического тензора α_{ik} : $P_i = \alpha_{ik} H_k$, т.е. тороики представляют собой подкласс магнитоэлектриков [4, 7]. В более широком контексте тороики образуют подкласс антиферромагнетиков. Фундаментальное отличие тороиков от других антиферромагнетиков связано с тем, что переход в тороидное состояние сопровождается возникновением особенности

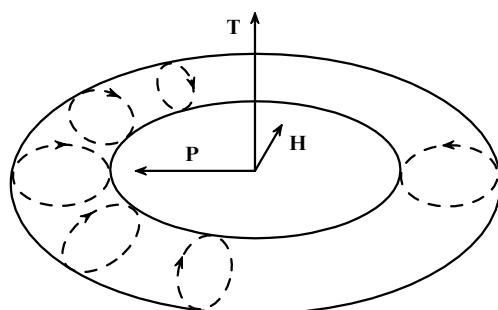


Рис. 3. Иллюстрация возникновения магнитоэлектрического эффекта в орбитальном тороике.

в точке перехода новой функции отклика. Это функция отклика на ток

$$T_{\text{ind}} = \chi_T J, \quad \chi_T \sim \frac{1}{\theta - \theta_c},$$

где θ_c — температура перехода. Данную функцию можно измерить, поместив образец между обкладками конденсатора, через которые пропускается ток смещения

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_D = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.$$

Наличие "своего" сопряжённого поля, роль которого играет ток, а также особой функции отклика объясняет необходимость использования в качестве параметра порядка именно плотности торOIDного момента в тех антиферромагнетиках, где симметрия допускает его существование.

Особые свойства тороиков орбитальной природы проявляются на микроскопическом уровне. Наличие в системе отличного от нуля материального t -нечётного полярного вектора \mathbf{T} , симметрия которого аналогична симметрии квазимпульса, означает возможность существования в выражении для энергии линейного по квазимпульсу инварианта:

$$\Delta E(\mathbf{k}) \propto \mathbf{T} \mathbf{k}. \quad (7)$$

Таким образом, спектр элементарных возбуждений в орбитальном тороике асимметричен по квазимпульсу [2, 16]. В меру величины спин-орбитального взаимодействия асимметрия спектра должна присутствовать также и в спиновых тороиках, но асимметрия в этом случае мала. Заметим, что орбитальное антиферромагнитное упорядочение возникает также в моделях сильно взаимодействующих частиц [29], где оно известно как "фазы с потоком" ("flux phase").

Качественные оценки, выполненные в работе [11], показывают, что орбитальные тороики могут обладать сильным диамагнетизмом в несверхпроводящем состоянии (сверхдиамагнетизмом). Намагниченность материала M , связанную с существованием контура площадью S с током J , можно представить как $M = aJS$, где a — некоторая постоянная. Парамагнитная составляющая отклика на внешнее поле δM_S при этом связана с изменением площади проекции контура, перпендикулярной направлению магнитного поля (т.е. с ориентацией контура), $\delta M_S = aJ\delta S$. Диамагнитная составляющая отклика определяется изменением тока в контуре, $\delta M_J = aS\delta J$. В случае, когда параметр порядка A — это намагниченность и плотность тока $\mathbf{j} = c \operatorname{rot} \mathbf{M}$, для полного тока можно записать $J \sim A/\rho$, где ρ — характерный размер проекции контура ($S \sim \rho^2$). Следовательно, $\delta M_J \sim -aA\delta\rho$, а $\delta M_S \sim 2aA\delta\rho$, и суммарное изменение намагниченности $\delta M = \delta M_S + \delta M_J \sim aA\delta\rho$ оказывается того же знака, что и δM_S , т.е. реакция контура с током носит парамагнитный характер.

Если роль параметра порядка играет плотность торOIDного момента, то ток, определяемый выражением (1), $J \sim A/\rho^2$, и диамагнитная и парамагнитная составляющие отклика в точности компенсируют друг друга. Однако в случае пространственно неоднородной системы есть основания ожидать суммарной диамагнит-

ной реакции, поскольку неоднородность может препятствовать изменению ориентации контура с током, подавляя тем самым парамагнитную составляющую отклика.

Микроскопическая теория сверхдиамагнетизма [16] в пространственно неоднородных тороиках основана на аналогии торOIDного параметра порядка и вектора-потенциала. Существенное отличие торOIDного параметра порядка от обычного вектора-потенциала связано с тем, что однородный вектор-потенциал не имеет физического смысла и может быть устранён однородным сдвигом в импульсном пространстве (калибровочным преобразованием). Тогда как асимметрия спектра по квазимпульсу в орбитальных тороиках неустранима никаким преобразованием, и она может приводить к наблюдаемым физическим эффектам.

В тороике с пространственно неоднородным орбитальным параметром порядка можно ввести эффективное псевдомагнитное поле $\mathbf{B}_{\text{eff}} = 4\pi \operatorname{rot} \mathbf{T}$. ТорOIDный параметр порядка при этом выступает в роли эффективного вектора-потенциала. Псевдомагнитное поле оказывает на носителях заряда действие, аналогичное действию обычного магнитного поля. Величина псевдомагнитного поля, которая определяется природой торOIDного упорядочения, может быть очень велика в тороиках орбитальной природы. Соответственно восприимчивость системы по отношению к истинному полю B определяется дифференциальной восприимчивостью в полном поле $B_{\text{tot}} = B_{\text{eff}} + B$:

$$\chi = - \left. \frac{\partial^2 F(B_{\text{tot}})}{\partial B^2} \right|_{B=0}.$$

Как хорошо известно [30], дифференциальная восприимчивость в сильных магнитных полях может быть отрицательной и большой по абсолютной величине, что проявляется, в частности, в существовании диамагнитных доменов [30, 31]. В случае пространственно неоднородного тороика дифференциальная восприимчивость в сильном псевдомагнитном поле есть не что иное, как отклик системы на слабое внешнее магнитное поле, и, следовательно, этот отклик может быть сильно диамагнитным.

Псевдомагнитные поля возникают также при описании в приближении среднего поля многочастичных эффектов в моделях квантового эффекта Холла [32, 33], сверхтекущего $\text{He}^3\text{-A}$ [34], а также в моделях высокотемпературной сверхпроводимости с нарушением t -инвариантности [35, 36]. Недавно на основе аналогии плотности торOIDного момента с вектором-потенциалом было показано [37], что в области доменной границы мультиферроика возникает псевдомагнитное поле, создающее силу, аналогичную силе Лоренца, но действующую на свет, что объясняет механизм оптического магнитоэлектрического эффекта [38].

Асимметрия спектра по квазимпульсу означает, что групповые скорости носителей $V(k) = (1/\hbar) dE(k)/dk$ с равными по величине и противоположными по направлению квазимпульсами уже не компенсируют друг друга, как в обычных материалах. При этом полный макроскопический ток в равновесии обращается в нуль при интегрировании по заполненным состояниям с равновесной функцией распределения $f_0(k) \equiv f_0(E(k))$, поскольку подынтегральное выражение сводится к пол-

ной производной:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -2e \int \mathbf{V}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{2e}{\hbar} \int \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} f_0(E(\mathbf{k})) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \\ &= \int \frac{d}{d\mathbf{k}} (\dots) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \equiv 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Однако в неравновесных условиях в том случае, когда неравновесная функция распределения не сводится к функции, зависящей только от энергии, $f(\mathbf{k}) \neq f(E(\mathbf{k}))$ (т.е., в частности, не имеет квазифермиевского вида), подынтегральное выражение в (8) уже не сводится к полной производной и в системе возникает макроскопический ток

$$\mathbf{j} = \eta \mathbf{T}, \quad (9)$$

где η — диссипативная константа. Ток (9) — это ток, протекающий в неравновесной системе в отсутствие градиента электрохимического потенциала. Появление такого тока известно как аномальный фотогальванический эффект (АФГЭ) [39, 40]. Ранее были описаны АФГЭ в системах без центра инверсии, связанные с асимметрией рассеяния носителей при внутризонных столкновениях и/или межзонных переходах [39–42]. Скорость носителей при этом — нечётная функция квазимпульса, и макроскопический ток АФГЭ возникает за счёт антисимметричной добавки к функции распределения во втором порядке по переменному полю. Для описания такой добавки к функции распределения при решении кинетического уравнения (или уравнения для матрицы плотности) необходимо выйти за рамки борновского приближения [39].

В объёмных материалах состояния с нетривиальной симметрией реализуются, как правило, в результате сложных межчастичных корреляций и требуют наложения достаточно жёстких условий на параметры межчастичного взаимодействия. Вnanoструктурах состояния с заданной пространственной симметрией может быть сформировано с помощью традиционных методов инженерии волновых функций, а нарушение инвариантности относительно обращения времени может быть имитировано воздействием внешнего магнитного поля. Так, в работе [43] показано, что асимметричный по импульсу спектр, характерный для систем с тороидным типом упорядочения, формируется в асимметричных nanoструктурах (туннельно связанных асимметричных квантовых ямах) в параллельном слоям магнитном поле \mathbf{H} . Наличие в такой системе материального вектора \mathbf{T} с симметрией тороидного момента, определяющего асимметрию спектра по квазимпульсу, непосредственно следует из симметрийных соображений:

$$\mathbf{T} \propto \mathbf{I} \times \mathbf{H}, \quad (10)$$

где \mathbf{I} — полярный вектор, направленный вдоль оси роста квантовых ям.

Что касается электрической поляризации

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{T} \times \mathbf{H} \quad (11)$$

в магнитоэлектрическом (МЭ) эффекте, то из (10) и (11) следует, что должно существовать два типа нелинейных по магнитному полю МЭ-эффектов — так называемые продольный и поперечный МЭ-эффекты. При продольном по отношению к оси роста (вектору асимметрии \mathbf{I})

6*

эффекте электрическая поляризация изменяется в слабых полях квадратично по полю:

$$P_x = \alpha_{\parallel} H_z^2, \quad (12)$$

где $\mathbf{I} \parallel x$, α_{\parallel} — зависящий от степени неравновесности коэффициент пропорциональности. Заметим, что в силу симметрии системы и наличия в ней полярной оси \mathbf{I} даже в отсутствие внешних полей имеется некоторая поляризация $\mathbf{P}_0 \propto \mathbf{I}$. Продольный магнитоэлектрический эффект представляет собой добавку к \mathbf{P}_0 , связанную с деформацией волновых функций носителей заряда в магнитном поле.

Более интересным представляется поперечный магнитоэлектрический эффект. При поперечном МЭ-эффекте плоскость гетероструктуры наклонена относительно направления магнитного поля так, что одна компонента магнитного поля H_z (формирующая тороидный момент) направлена вдоль плоскости квантовых ям, а другая, H_x (вызывающая перераспределение токовых орбит в тороидной конфигурации), — вдоль вектора асимметрии гетероструктуры \mathbf{I} . В этом случае возникает электрическая поляризация в латеральном направлении гетероструктуры вдоль плоскости квантовых ям:

$$P_z = \alpha_{\perp} H_z H_x \propto H^2 \sin \varphi \cos \varphi \quad (13)$$

(φ — угол наклона плоскости гетероструктуры относительно направления магнитного поля, α_{\perp} — соответствующий коэффициент пропорциональности), которая имеет место уже в масштабе латеральных размеров гетероструктуры, что на практике соответствует размерам порядка нескольких миллиметров (но может соответствовать и существенно большим размерам). Вследствие этого поперечный МЭ-эффект в отличие от продольного легко наблюдать и при приготовлении образцов не требуется применения литографии для создания потенциальных контактов — достаточно иметь два разнесённых на плоскости вплавленных металлических контакта произвольного размера и формы.

В случае, когда нарушение симметрии относительно обращения времени вызвано внешним магнитным полем, представляется интерес изучение неравновесных свойств, для наблюдения которых принципиально наличие асимметрии спектра элементарных возбуждений.

2. Фотогальванический эффект (ФГЭ) и магнитоэлектрический эффект измерялись нами как на нелегированных асимметричных гетероструктурах, в которых равновесные носители заряда отсутствуют, так и на легированных структурах с конечной плотностью равновесных носителей. Причём и в том и в другом случае всегда использовалось фотовозбуждение неравновесных носителей из валентной зоны посредством воздействия на гетероструктуру светом с энергией кванта, большей ширины запрещённой зоны (переходы зона — зона). В случае ФГЭ величина спонтанного тока согласно (9) определяется степенью неравновесности всей электронной системы и в легированных структурах со значительной плотностью равновесных носителей оказывается существенно меньшей (как показал эксперимент, на много порядков величины), чем в нелегированных.

Что касается МЭ-эффекта, то его возникновение изначально никак не обусловлено неравновесностью

носителей заряда и является следствием, как было сказано выше, перераспределения формирующих торOIDНЫЙ момент токовых траекторий орбитального движения носителей заряда, одновременно с которым перераспределяется и сам заряд в поперечном или продольном по отношению к вектору асимметрии направлении. Однако и в этом случае, как отмечалось в [43], величина электрической поляризации в МЭ-эффекте очень чувствительна к степени неравновесности системы, поскольку выражение для электрического дипольного момента в первом приближении содержит полную производную энергии по квазимпульсу и при суммировании по заполненным состояниям с равновесной функцией распределения обращается в нуль. Согласно [43] при включении диссипации, например в результате оптического возбуждения, следует ожидать резкого увеличения электрической поляризации. Что касается равновесной поляризации, то в пределе сильного магнитного поля она должна возникать только в высших по удерживающему потенциалу порядках величины [43].

Следует, однако, отметить, что наблюдать равновесную поляризацию в системе со свободными равновесными носителями, т.е. в металлической системе, какой является легированная гетероструктура, невозможно вследствие того, что в равновесных условиях электрическое поле внутри металлической системы должно быть равно нулю. В нашем случае это означает, что перераспределение носителей заряда, обусловленное причинами, вызывающими магнитоэлектрический эффект, полностью компенсируется свободными носителями так, чтобы установилось равномерное распределение заряда по всему объёму. Таким образом, получается, что и для легированных (металлических) асимметричных гетероструктур наблюдение магнитоэлектрического эффекта возможно только в неравновесных условиях, т.е. в нашем случае — при оптическом возбуждении носителей заряда.

Образцы исследованных асимметричных гетероструктур, схема измерений и геометрия опытов по фотогальваническому и магнитоэлектрическому эффектам. Эксперименты по наблюдению ФГЭ и МЭ-эффекта проводились на асимметричных относительно оси роста гетероструктурах систем GaAs/AlGaAs и AlGaAs/InGaAs/GaAs, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Исследовались образцы:

а) асимметричных нелегированных структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,1 - 0,25$) с тремя квантовыми ямами, разделёнными тонкими прозрачными барьерными слоями, в результате чего формировалась единая двумерная электронная система шириной порядка 250–350 Å с несколькими уровнями размерного квантования. Послойное устройство одной из таких гетероструктур (S1) приведено в табл. 1, а энергетический профиль, уровни размерного квантования и соответствующие волновые функции электронов представлены на рис. 4а;

б) асимметричных нелегированных структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,1 - 0,25$) с тремя квантовыми ямами, разделёнными толстыми непроницаемыми для электронов барьерами, так что три двумерных электронных слоя существуют независимо друг от друга (см. данные для структуры S1a в табл. 1 и на рис. 4б);

в) асимметричной легированной гетероструктуры (S512), представляющей собой одиночную квантовую

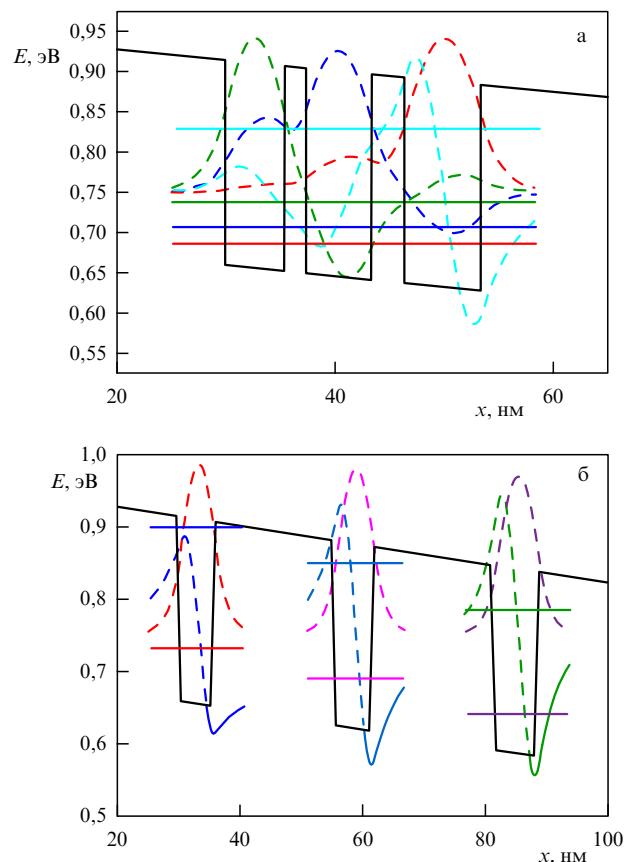


Рис. 4. Энергетические профили двух асимметричных нелегированных трёхъёмных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$) с туннельно связанными (а) — структура S1 — и разделёнными (б) — структура S1a — квантовыми ямами. Показаны уровни размерного квантования и соответствующие им волновые функции электронов.

Таблица 1. Послойное устройство двух асимметричных нелегированных трёхъёмных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$) с туннельно связанными (S1) и разделёнными (S1a) квантовыми ямами

| Состав слоя | Толщина слоя, Å | | Примечание |
|---------------------------------------|-----------------|------|---------------|
| | S1 | S1a | |
| GaAs | 100 | 100 | Защитный слой |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 200 | 200 | |
| GaAs | 54 | 54 | Квантовая яма |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 20 | 200 | Барьер |
| GaAs | 60 | 60 | Квантовая яма |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 30 | 200 | Барьер |
| GaAs | 70 | 70 | Квантовая яма |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 200 | 200 | |
| GaAs | 5000 | 5000 | Буфер |

яму $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0,2$) шириной 135 Å между сильно различающимися по высоте барьерами $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0,28$) и GaAs. Послойное устройство гетероструктуры приведено в табл. 2, а энергетический профиль показан на рис. 5. В данной квантовой яме ниже уровня Ферми имеется один уровень размерного квантования. За счёт легирования кремнием лежащей за спейсером области внешнего барьера в системе имеются равновесные носители заряда, двумерная плотность которых при комнатной температуре составляет $1,2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ($0,78 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ при $T = 4,2 \text{ K}$).

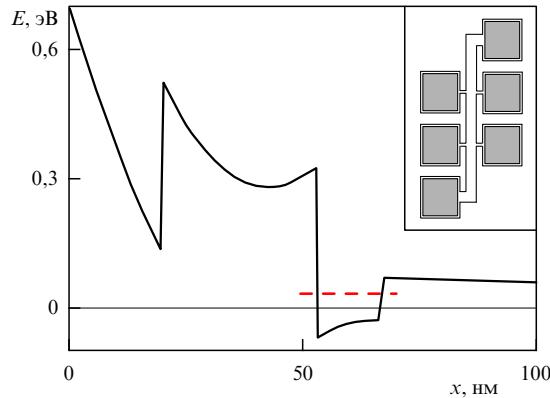


Рис. 5. Энергетический профиль асимметричной легированной гетероструктуры S512 системы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ с одним уровнем размерного квантования (штриховой отрезок). На вставке показана планарная форма приготовленных с помощью литографии образцов гетероструктуры с контактными металлизированными площадками (см. пояснение в тексте).

Таблица 2. Устройство асимметричной легированной гетероструктуры (S512), представляющей собой одиночную квантовую яму между сильно различающимися по высоте барьераами (см. рис. 5)

| Состав слоя | Толщина слоя, Å | x | Концентрация Si | Примечание |
|---------------------------------------|-----------------|------|------------------------------------|---------------------------------------|
| GaAs | 200 | | | |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 300 | 0,28 | $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ | Защитный слой Легированная область |
| $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 30 | 0,28 | | Спейсер |
| $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 135 | 0,2 | | Квантовая яма |
| GaAs | 4300 | | | Буфер |

Образцы нелегированных гетероструктур S1 и S1a прямоугольной формы (размером примерно 8×2 мм) имели по два потенциальных вплавленных металлических (индиевых) контакта, симметрично расположенных напротив друг друга на расстоянии нескольких миллиметров (рис. 6в и г). Образцы легированной структуры S512, приготовленные с помощью литографии, имели форму так называемого паучка (см. вставку на рис. 5), приспособленную для измерений транспортных свойств, и в плане представляли собой узкую полоску шириной 57 мкм, к которой ещё более узкими (10 мкм) перемычками подсоединялись металлизированные области потенциальных контактов. Перемычки располагались на расстоянии 0,27 мм друг от друга. Полная длина образца вместе с контактными площадками равнялась 1,1 мм.

Измерения ФГЭ и МЭ-эффекта проводились в специальной вставке с оптическим вводом, помещаемой вертикально в дюоар-вставку промежуточных температур сверхпроводящего соленоида. Световое излучение от галогенной лампы или голубого светодиода подводилось к образцу по гибкому световоду. Мощность подводимого излучения составляла в максимуме величину порядка 5 мВт, при этом плотность мощности излучения на освещаемой поверхности образца составляла примерно $0,35 \text{ мВт mm}^{-2}$. Контакты и прилегающие к ним участки образца закрывались специальным защитным экраном. При измерениях ФГЭ и продольного МЭ-эффекта плоскости слоёв образцов гетероструктур ориентировались вдоль магнитного поля, при

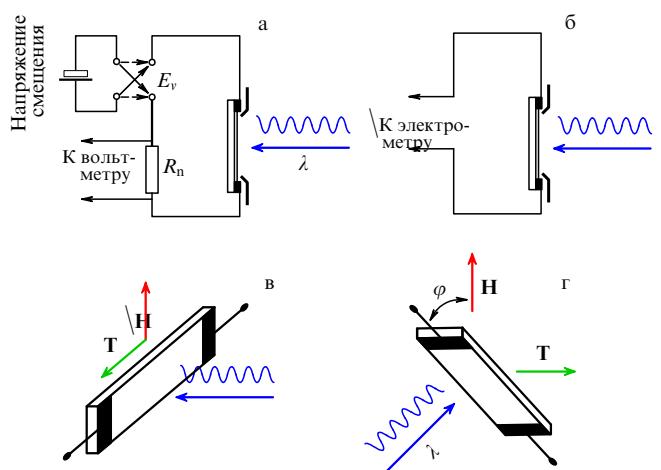


Рис. 6. Геометрия опытов и схема измерений ФГЭ и продольного МЭ-эффекта (а, в), а также поперечного МЭ-эффекта (б, г). Показаны взаимные ориентации направлений магнитного поля и торOIDного момента относительно плоскости гетероструктуры.

этом линия потенциальных контактов являлась перпендикулярной направлению поля (рис. 6в). При измерениях поперечного МЭ-эффекта линия потенциальных контактов образцов ориентировалась под углом к направлению магнитного поля так, чтобы линия контактов, вектор асимметрии структуры и вектор магнитного поля находились в одной плоскости (рис. 6г).

Электрическая схема измерений ФГЭ и МЭ-эффекта была предельно простой. Электрическая поляризация в магнетоэлектрическом эффекте измерялась на потенциальных контактах вольтметром с очень высоким входным сопротивлением или электрометром (рис. 6б). Что касается ФГЭ, то первоначально ток ФГЭ измерялся в простой последовательной замкнутой цепи из образца и эталонного измерительного сопротивления (рис. 6а) [44]. При этом определяемый по падению напряжения на измерительном сопротивлении ток является током короткого замыкания, так как сопротивление исследуемых образцов даже при максимальном освещении намного больше измерительного сопротивления. В измерительную цепь можно было при необходимости включать дополнительный источник напряжения. В таком режиме, например, исследовалось магнетосопротивление асимметричной гетероструктуры в случае фотоиндцируемых носителей тока [45] и измерялись вольт-амперные характеристики образцов [44]. Отметим, что вплавление металлического (в нашем случае — индиевого) контакта на некоторую глубину сопровождается возникновением вблизи квантовой ямы потенциального барьера, в результате чего под контактом и в непосредственной близости от него возникает обеднённая носителями область. Эта обеднённая приконтактная область обладает очень большим сопротивлением, особенно при низких температурах. Кроме того, при низких температурах вольт-амперная характеристика системы контакт/гетероструктура/контакт из-за нелинейных свойств приконтактных областей становится сильно нелинейной, что значительно искажает измеряемые полевые зависимости $J_{\text{PGE}}(H)$ [44]. Поэтому в дальнейшем ФГЭ, так же как и МЭ-эффект, практически всегда измерялся нами в разомкнутой цепи по разности потенциалов U_{PGE} на контактах к гетероструктуре с помощью

измерительного вольтметра. Для измерения продольного МЭ-эффекта вольтметр включался параллельно образцу, а для измерения поперечного МЭ-эффекта — последовательно с образцом. Изменение сопротивления образца при воздействии магнитного поля измерялось с помощью вольтметра с очень высоким входным сопротивлением. Для измерения ФГЭ и продольного МЭ-эффекта вольтметр включался параллельно образцу, а для измерения поперечного МЭ-эффекта — последовательно с образцом. Изменение сопротивления образца при воздействии магнитного поля измерялось с помощью вольтметра с очень высоким входным сопротивлением.

электрометра или вольтметра с очень высоким входным сопротивлением. При этом полностью исключалось влияние приконтактных областей, а при необходимости фотогальванический ток J_{PGE} определялся из измеряемой разности потенциалов U_{PGE} и известной величины электросопротивления гетероструктуры при заданном уровне светового возбуждения носителей.

Фотогальванический эффект в сильном магнитном поле. Первым экспериментальным свидетельством достаточно сильного ФГЭ в асимметричных гетероструктурах в соответствии с теоретическими предсказаниями [43] следует считать работу [46]. В этой работе было зафиксировано смещение вольт-амперных характеристик трёхъяймной асимметричной гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$) в зависимости от направления постоянного магнитного поля напряжённостью 5 кЭ на некоторую меняющуюся с температурой величину V_{PGE} ($\sim 0,25$ В при $T \approx 300$ К), названную авторами э.д.с. фотогальванического эффекта. Понятно, что представляло интерес исследовать ФГЭ подробно в широком интервале магнитных полей и температур на гетероструктурах с различным асимметричным профилем, что и было проделано нами в дальнейшем, начиная с работы [44].

На рисунке 7 приведены полученные нами результаты измерений полевых зависимостей $U_{\text{PGE}}(H)$ на различных образцах нелегированных трёхъяймных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$) в магнитных полях величиной до 140 кЭ при разных температурах и интенсивностях подсветки галогенной лампой. Из данных, представленных на рис. 7а и 7б для гетероструктуры S1, видно, что во всех случаях зависимости $U_{\text{PGE}}(H)$ представляют собой нечётные по H функции, линейные в малых полях и немонотонные, с хорошо выраженным экстремумами, в больших. Обращают на себя внимание высокие значения U_{PGE} , достигающие в максимуме (при $H \approx 20$ кЭ), в зависимости от температуры и условий освещения, 2–8 В на 1 см длины освещаемого участка гетероструктуры. Для комнатной температуры, например, с учётом измеренного электросопротивления (≈ 150 МОм) это соответствует фотогальваническому току $J_{\text{PGE}}^{\max} \approx 10$ нА, что совпадает с данными, полученными в режиме коротко-замкнутой цепи [44].

Линейное возрастание U_{PGE} при малых H является прямым следствием соотношений (9) и (10), т.е. того факта, что величина торOIDного момента линейна по H в малых магнитных полях. С увеличением магнитного поля U_{PGE} проходит через максимум и далее заметно уменьшается. Из общих соображений понятно, что по мере того, как с возрастанием H магнитная длина $L_H = (\hbar c/eH)^{1/2}$ становится меньше размера трёхъяймной квантовой ямы гетероструктуры вдоль вектора асимметрии, начинает сказываться магнитная локализация, в результате которой форма потенциала, удерживающего носители, в существенно меньшей степени оказывается на их поведении. Таким образом, величина вектора асимметрии в формуле (10) в области больших полей с увеличением поля уменьшается, а вместе с ней уменьшается и торOIDный момент. Результаты численных расчётов, выполненных для трёхъяймной гетероструктуры S1 в работе [45], показывают, что с увеличением H электроны практически полностью уходят из двух узких квантовых ям и локализуются в самой

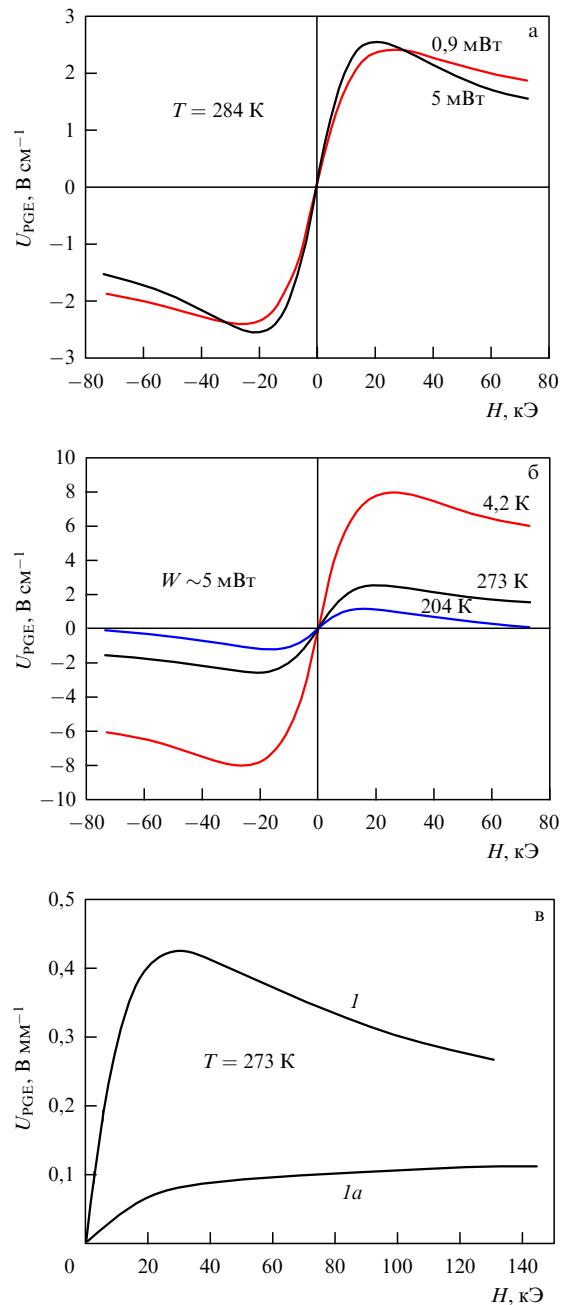


Рис. 7. Полевые зависимости фотогальванического эффекта $U_{\text{PGE}}(H)$ на образцах асимметричных трёхъяймных нелегированных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$): (а) для структуры S1 при комнатной температуре и мощностях подсветки $W = 5$ и 0,9 мВт; (б) для структуры S1 при $W = 5$ мВт и $T = 273$, 204 и 4,2 К; (в) для гетероструктур с различной туннельной связностью — кривые I и Ia относятся к образцам структур S1 и S1a (см. табл. 1). Значения U_{PGE} приведены в вольтах на единицу длины освещаемого участка гетероструктуры.

широкой яме. Это приводит не только к сильному уменьшению величины торOIDного момента, но и самым существенным образом оказывается на величине магнетосопротивления при движении photoиндущируемых носителей в латеральной плоскости гетероструктуры ($\Delta R(H)/R(0) = 1,85$ в поле 75 кЭ) [45], что, в свою очередь, приводит к более сильной полевой зависимости фотогальванического тока $J_{\text{PGE}}(H)$, по сравнению с зависимостью $U_{\text{PGE}}(H)$ [44].

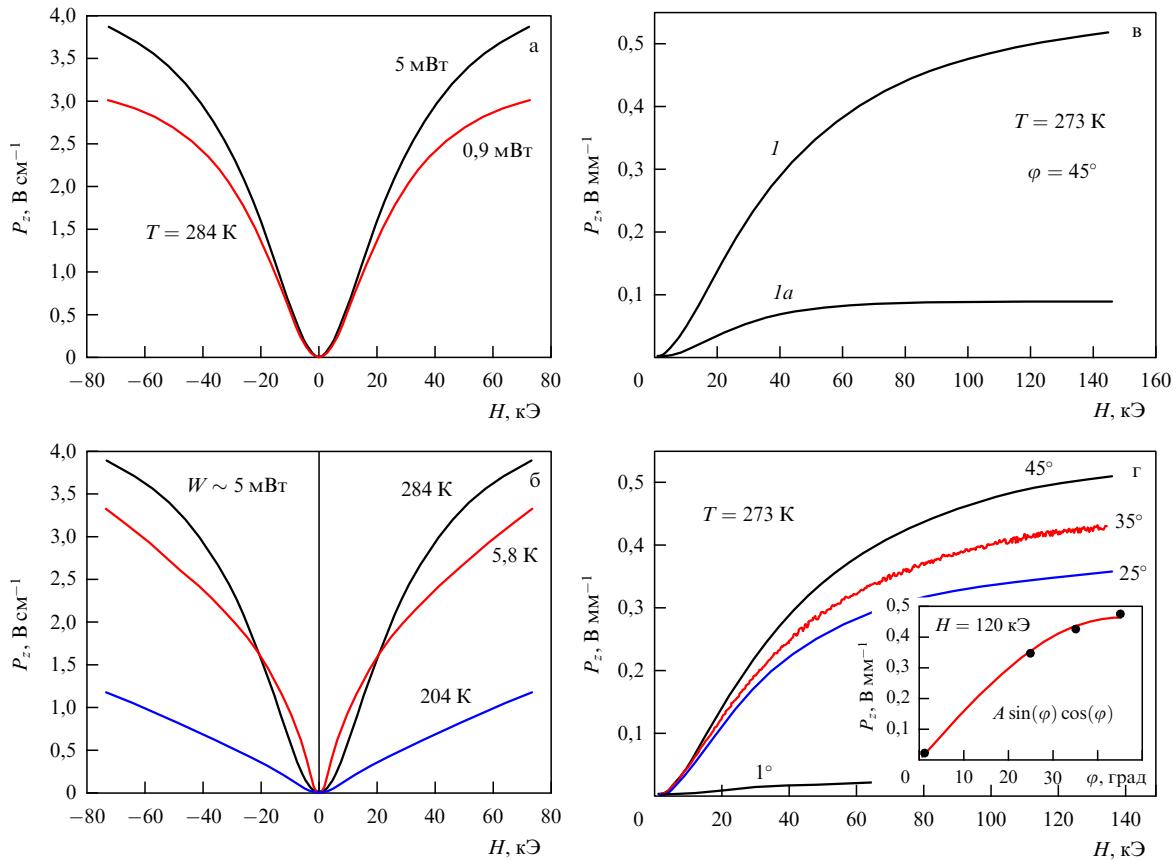


Рис. 8. Полевые зависимости электрической поляризации $P_z(H)$ в поперечном магнитоэлектрическом эффекте на образцах асимметричных трёхъярусных нелегированных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$): (а) для структуры S1 при комнатной температуре и мощностях подсветки $W = 5$ и $0,9$ мВт; (б) для структуры S1 при $W = 5$ мВт и $T = 273$, 204 и $4,2$ К; (в) для гетероструктур с различной тунNELьной связностью — кривые I и Ia относятся к образцам структур S1 и S1a (см. табл. 1); (г) при разных углах наклона гетероструктуры (S1) к направлению магнитного поля (на вставке приведена угловая зависимость P_z при $H = 120$ кЭ). Значения поляризации приведены в вольтах на единицу длины освещаемого участка гетероструктуры.

Сравнение экспериментальных данных по ФГЭ, полученных на гетероструктурах с туннельно-связанными (S1) и разделёнными (S1a) квантовыми ямами, показывает, что на образцах с разделёнными квантовыми ямами эффект гораздо слабее (ср. кривые I и Ia на рис. 7в), при этом на полевых зависимостях ФГЭ отсутствует максимум. Наблюданное сильное уменьшение ФГЭ на структурах с узкими квантовыми ямами, разделёнными непроницаемыми для электронов широкими барьерными слоями, можно объяснить тем, что в этом случае торOIDные состояния носителей образуются независимо друг от друга в каждой квантовой яме, потенциальный энергетический профиль которых и соответствующие волновые функции электронов гораздо менее асимметричны (рис. 4б). Как следствие, интегральная величина торOIDного момента, индуцируемого магнитным полем, в каждой квантовой яме и в совокупности во всей структуре в целом оказывается намного меньше той, которая существовала бы в случае туннельной связности квантовых ям, составляющих структуру. Понятно также, что магнитная локализация в этом случае должна проявиться в очень сильных полях (~ 500 кЭ), чем объясняется отсутствие максимума на полевых зависимостях ФГЭ.

Поперечный магнитоэлектрический эффект на нелегированных гетероструктурах системы $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$. Результаты измерений полевых зависимостей электрической

поляризации в поперечном магнитоэлектрическом эффекте на образцах нелегированных трёхъярусных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($x = 0,25$) представлены на рис. 8. Все данные относятся к углу наклона гетероструктуры относительно направления магнитного поля $\varphi = 45^\circ$, при котором, согласно (13), эффект максимален. Видно, что во всех случаях зависимости $P_z(H)$ имеют вид симметричных, чётных по H функций. В области малых полей, там, где торOIDный момент возрастает с увеличением поля линейно, электрическая поляризация квадратична по полю, $P_z \sim H^2$. В отличие от ФГЭ, при котором U_{PGE} с увеличением H проходит через максимум, в поперечном МЭ-эффекте поляризация продолжает в больших полях возрастать с тенденцией к насыщению, что является следствием двух факторов — уменьшения с увеличением поля торOIDного момента, индуцируемого латеральной компонентой поля H_z (см. (11) и (13)), и линейного возрастания нормальной компоненты поля H_x . Сравнение данных по поперечному МЭ-эффекту, измеренному на гетероструктурах с туннельно-связанными и разделёнными квантовыми ямами, даёт ту же картину, что и в случае ФГЭ, — на образцах с разделёнными квантовыми ямами эффект значительно меньше (ср. кривые I и Ia на рис. 8в). Выполненные с целью проверки измерения поперечного МЭ-эффекта при разных углах наклона плоскости гетероструктуры к направлению магнитного поля (рис. 8г) показали, что угловая зависимость

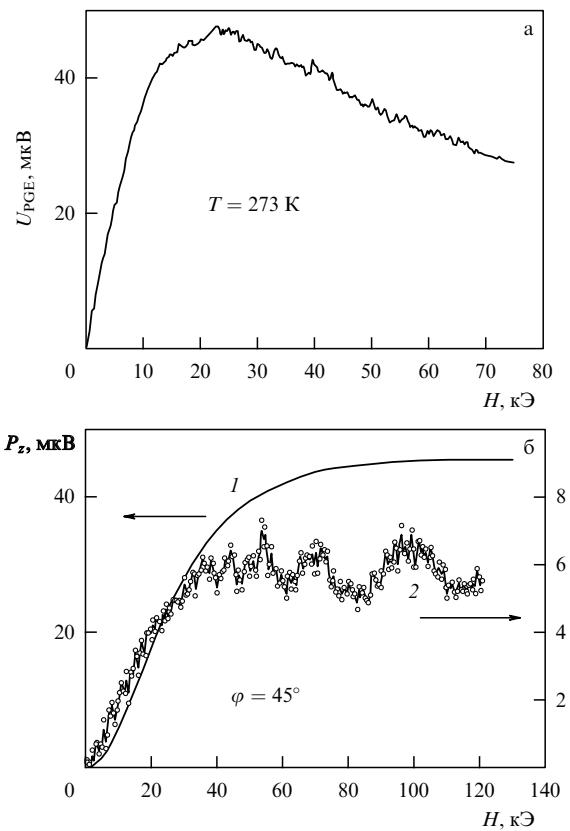


Рис. 9. Полевые зависимости фотогальванического эффекта (а) при $T = 273$ К и электрической поляризации P_z в поперечном магнитоэлектрическом эффекте, (б) при $T = 273$ К (кривая 1) и 4.2 К (кривая 2) на образце асимметричной легированной гетероструктуры S512.

поляризации с хорошей точностью следует выражению (13).

Фотогальванический эффект и поперечный магнитоэлектрический эффект на легированной гетероструктуре системы AlGaAs/InGaAs/GaAs. На рисунке 9а приведены полученные нами результаты измерений полевых зависимостей $U_{PGE}(H)$ при комнатной температуре в магнитных полях величиной до 75 кЭ на образце легированной гетероструктуры S512, а на рис. 9б — результаты измерений зависимостей $P_z(H)$ в поперечном магнитоэлектрическом эффекте (угол наклона гетероструктуры относительно направления магнитного поля $\alpha = 45^\circ$) в магнитных полях величиной до 140 кЭ при комнатной температуре (кривая 1) и температуре жидкого гелия (кривая 2).

Измерения проводились на соседних потенциальных контактах, расположенных на расстоянии 0,27 мм друг от друга. Подсветка осуществлялась галогенной лампой при мощности подводимого к образцу излучения (порядка 5 мВт), при которой плотность мощности на поверхности образца составляет 0,35 мВт мм^{-2} . Из сравнения величин U_{PGE} в максимуме зависимости $U_{PGE}(H)$ и электрической поляризации P_z в области её насыщения в сильных магнитных полях с соответствующими значениями для нелегированной гетероструктуры S1 следует, что при комнатной температуре при равных условиях освещённости значения U_{PGE} и P_z , приведённые на единицу длины освещаемого участка образца, для легированной структуры примерно в 3000 раз меньше.

Магнитоэлектрический эффект в легированной структуре, в отличие от такового в нелегированной структуре, сильно зависит от температуры — при понижении температуры от комнатной до 4,2 К в легированной структуре P_z уменьшается примерно на порядок величины (см. кривую 2 на рис. 9б). При этом, как видно из приведённых данных, в области сильных магнитных полей наблюдаются заметно выраженные осцилляции $P_z(H)$. Период этих осцилляций по обратному магнитному полю совпадает с периодом осцилляций в эффекте Шубникова–де Гааза при измерении полевых зависимостей магнетосопротивления в случае, когда магнитное поле направлено по нормали к поверхности образца.

Оба факта — сильное ослабление магнитоэлектрического эффекта с понижением температуры и наличие при низкой температуре осцилляций на зависимости $P_z(H)$ — иллюстрируют упомянутое выше участие равновесных носителей в компенсации электрической поляризации, образующейся за счёт неравновесной фотовозбуждённой доли носителей заряда. Понятно, что мера такой компенсации должна определяться временем релаксации τ в электронном транспорте и соответственно проводимостью системы ($\tau \ll \tau_r$, где τ_r — время рекомбинации фотовозбуждённых носителей). При уменьшении температуры от комнатной до 4,2 К время релаксации τ существенно увеличивается, что приводит к ещё большей (по сравнению с таковой при комнатной температуре) компенсации наведённого магнитным полем электрического дипольного момента, которая, кроме того, в сильных магнитных полях ($\omega_c\tau \gg 1$, где ω_c — циклотронная частота) начинает осциллировать с магнитным полем.

3. В настоящее время экспериментально обнаружены разнообразные проявления нового типа упорядочения в конденсированных системах — торoidalного упорядочения, предсказанного в начале 1980-х годов. Значительную роль в этом сыграли методы инженерии зонной структуры, которые позволили наблюдать описанные в настоящем сообщении особенности аномального фотогальванического и магнитоэлектрического эффектов в неравновесных условиях в искусственно выращенных гетероструктурах. Большой интерес представляет исследование возможности существования сверхдиамагнитного состояния в пространственно неоднородных тороиках, связанного с представлением о псевдомагнитном поле [16], действующем на носители заряда.

Заметим также, что магнитное поле может нарушать симметрию внутриподзонных переходов и приводить к возникновению АФГЭ, связанного с появлением асимметричной по импульсу добавки к функции распределения, что, по-видимому, наблюдалось в [47]. Существенно, что симметрия эксперимента в этом случае допускает также существование в системе торoidalного момента и связанной с ним асимметрии спектра по квазимпульсу, которая может быть причиной АФГЭ, рассмотренного в настоящем сообщении. Сравнение и выявление различий в экспериментальных проявлениях двух механизмов АФГЭ — обусловленного асимметрией функции распределения по импульсу в симметричном по электрическому полю приближении [40, 47] и обусловленного асимметрией спектра (см. (7)–(9)) — требуют дополнительного исследования.

Список литературы

1. Gorbatsevich A A, Kopaev V V, Kopaev Yu V *Ferroelectrics* **161** 303 (1994)
2. Gorbatsevich A A, Kopaev Yu V *Ferroelectrics* **161** 321 (1994)
3. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976) с. 489 [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
4. Ascher E, in *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (Eds A J Freeman, H Schmid) (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1975) p. 69
5. Волков Б А, Горбацевич А А, Копаев Ю В *ЖЭТФ* **86** 1870 (1984) [Volkov B A, Gorbatsevich A A, Kopaev Yu V *Sov. Phys. JETP* **59** 1087 (1984)]
6. Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* **137** 415 (1982) [Smolen-skii G A, Chupis I E *Sov. Phys. Usp.* **24** 475 (1982)]
7. Schmid H *Ferroelectrics* **162** 317 (1994)
8. Kimura T et al. *Nature* **426** 55 (2003)
9. Hur N et al. *Nature* **429** 392 (2004)
10. Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F *Nature* **442** 759 (2006)
11. Ginzburg V L, Gorbatsevich A A, Kopaev Yu V, Volkov B A *Solid State Commun.* **50** 339 (1984)
12. Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **33** 1531 (1957) [Zel'dovich Ya B *Sov. Phys. JETP* **6** 1184 (1958)]
13. Ascher E *Helv. Phys. Acta* **39** 40 (1966)
14. Ascher E *Int. J. Magn.* **5** 287 (1974)
15. Ландау Л Д (не опубликовано)
16. Горбацевич А А *ЖЭТФ* **95** 1467 (1989) [Gorbatsevich A A *Sov. Phys. JETP* **68** 847 (1989)]
17. Дубовик В М, Чешков А А *ЭЧАЯ* **5** 791 (1974) [Dubovik V M, Cheshkov A A *Sov. J. Part. Nucl.* **5** 318 (1974)]
18. Дубовик В М, Тосунян Л А *ЭЧАЯ* **14** 1193 (1983) [Dubovik V M, Tosunyan L A *Sov. J. Part. Nucl.* **14** 504 (1983)]
19. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория полей* (М.: Наука, 1988) с. 136 [Landau L D, Lifshitz E M *The Classical Theory of Fields* (Oxford: Pergamon Press, 1983)]
20. Spaldin N A, Fiebig M, Mostovoy M *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434203 (2008)
21. Дубовик В М, Кротов С С, Тугушев В В *Кристаллография* **32** 540 (1987) [Dubovik V M, Krotov S S, Tugushev V V *Sov. Phys. Crystallogr.* **32** 314 (1987)]
22. Dubovik V M, Tugushev V V *Phys. Rep.* **187** 145 (1990)
23. Санников Д Г *Письма в ЖЭТФ* **41** 229 (1985) [Sannikov D G *JETP Lett.* **41** 277 (1985)]
24. Санников Д Г, Желудев И С *ФТТ* **27** 1369 (1985) [Sannikov D G, Zheludev I S *Sov. Phys. Solid State* **27** 826 (1985)]
25. Ederer C, Spaldin N A *Phys. Rev. B* **76** 214404 (2007)
26. Попов Ю Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 302 (1999) [Popov Yu F et al. *JETP Lett.* **69** 330 (1999)]
27. Попов Ю Ф и др. *ЖЭТФ* **114** 263 (1998) [Popov Yu F et al. *JETP* **87** 146 (1998)]
28. Van Aken B V et al. *Nature* **449** 702 (2007)
29. Affleck I, Marston J B *Phys. Rev. B* **37** 3774 (1988)
30. Shoenberg D *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1984) [Шенберг Д *Магнитные осцилляции в металлах* (М.: Мир, 1986)]
31. Приворотский И А *ЖЭТФ* **52** 1755 (1967) [Privorotskii I A *Sov. Phys. JETP* **25** 1167 (1967)]
32. Girvin S M, MacDonald A H *Phys. Rev. Lett.* **58** 1252 (1987)
33. Zhang S C, Hansson T H, Kivelson S *Phys. Rev. Lett.* **62** 82 (1989)
34. Volovik G E *The Universe in a Helium Droplet* (New York: Oxford Univ. Press, 2003)
35. Kalmeyer V, Laughlin R B *Phys. Rev. Lett.* **59** 2095 (1987)
36. Halperin B I, March-Russell J, Wilczek F *Phys. Rev. B* **40** 8726 (1989)
37. Sawada K, Nagaosa N *Phys. Rev. Lett.* **95** 237402 (2005)
38. Jung J H et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 037403 (2004)
39. Белиничер В И, Стурман Б И *УФН* **130** 415 (1980) [Belinicher V I, Sturman B I *Sov. Phys. Usp.* **23** 199 (1980)]
40. Ивченко Е Л, Пикус Г Е, в сб. *Проблемы современной физики: Сборник статей к 100-летию со дня рождения А.Ф. Иоффе* (Отв. ред. А П Александров) (Л.: Наука, 1980) с. 275
41. Ivchenko E L, Pikus G E *Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 110) 2nd ed. (Berlin: Springer, 1997)
42. Стурман Б И, Фридкин В М *Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления* (М.: Наука, 1992)
43. Горбацевич А А, Капаев В В, Копаев Ю В *Письма в ЖЭТФ* **57** 565 (1993) [Gorbatsevich A A, Kapaev V V, Kopaev Yu V *JETP Lett.* **57** 580 (1993)]
44. Омельяновский О Е, Цебро В И, Кадушкин В И *Письма в ЖЭТФ* **63** 197 (1996) [Omelyanovskii O E, Tsebro V I, Kadushkin V I *JETP Lett.* **63** 209 (1996)]
45. Tsebro V I et al. *Phys. Low-Dim. Struct.* (1/2) 25 (1997)
46. Алещенко Ю А и др. *Письма в ЖЭТФ* **58** 377 (1993) [Aleshchenko Yu A et al. *JETP Lett.* **58** 384 (1993)]
47. Emelyanov S A, Meltser B Ya, Ivanov S V *Письма в ЖЭТФ* **76** 547 (2002) [*JETP Lett.* **76** 469 (2002)]

PACS numbers: 75.80.+q, 77.80.-e
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908i.0897

Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты

А.К. Звездин, А.П. Пятаков

1. Введение

В докладе рассмотрен ряд явлений, связанных с неоднородным магнитоэлектрическим взаимодействием. Взаимосвязь между пространственной модуляцией параметра порядка и электрической поляризацией, известная как флексоэлектрический эффект в жидких кристаллах, в случае мультиферроиков проявляется в виде модуляции спина, индуцированной электрической поляризацией, и обратного эффекта. С этим флексомагнитоэлектрическим взаимодействием связано также влияние сегнетоэлектрической доменной структуры на антиферромагнитную структуру и магнитоэлектрические свойства микромагнитных структур. Рассмотрено также влияние неоднородного магнитоэлектрического эффекта на динамические свойства мультиферроиков, в частности спектры магнонов.

Последнее десятилетие характеризуется всплеском интереса к средам со взаимосвязанными магнитными и электрическими свойствами* (см. обзоры [1 – 10], а также специальные выпуски журналов, посвящённые этой теме [11]). Интерес к данной области выражается, с одной стороны, в повышенном внимании к фундаментальным аспектам магнитоэлектрических явлений в мультиферроиках — веществах, в которых магнитное и электрическое упорядочения сосуществуют, а с другой — в ожиданиях конкретных практических приложений магнитоэлектриков в спиновой электронике (в частности, как основы магнитной памяти) и сенсорной технике.

Применение мультиферроиков позволит существенно расширить функциональные возможности спинtronики: используя новую степень свободы — электрическую поляризацию, можно получить дополнительный рычаг воздействия на магнитные и магниторезистивные свойства спинtronных элементов [12], а также реализовать логические устройства с четырьмя состояниями [13, 14]. Более того, использование магнитоэлектрических явлений в перспективе может позволить отказаться от записи информации с помощью электрических токов [15 – 18], что очень своевременно, поскольку дальней-

* С середины 1990-х годов число печатных работ по магнитоэлектрическим материалам каждые пять лет возрастало в два-три раза и в последние годы стало составлять около 800 публикаций в год.

шая миниатюризация традиционно используемых индуктивных элементов сталкивается с проблемой чрезмерного тепловыделения из-за увеличения плотности токов [19].

В последнее время наблюдается также повышенный интерес к фундаментальным механизмам взаимодействия магнитной и электрических подсистем в твёрдом теле [10, 20–27]. Возросло и разнообразие типов рассматриваемых магнитоэлектрических взаимодействий. Если в классическом обзоре [28], отражающем уровень знания о мультиферроиках на начало 1980-х годов, предполагалось, что поляризация \mathbf{P} и намагниченности подрешёток \mathbf{M}_s (s — номер магнитной подрешётки) связаны главным образом взаимодействием вида

$$F^{\text{ME}} = -\frac{1}{2} \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^{ijkl} P^i P^j M_s^k M_{s'}^l,$$

не требующим каких-то дополнительных условий кроме самого существования магнитного и электрического упорядочения, то в последнее время на первый план вышли другие типы взаимодействий, введённые в [28], а именно линейные по параметрам порядка. В частности, была установлена связь электрической поляризации с наличием в веществе пространственно модулированных спиновых структур [29–31], а также обнаружены эффекты управления магнитной структурой с помощью электрического поля, нечётные по полю [32–35]. Каково бы ни было происхождение пространственной модуляции — в результате ли конкурирующих обменных взаимодействий, как во фрустрированных мультиферроиках [29–33], или вследствие магнитоэлектрической природы, как в феррите висмута [1, 36], или в результате установления равновесной микромагнитной конфигурации [34, 35] — во всех случаях имело место отличие от нуля пространственных производных от магнитного параметра порядка $\nabla_i M_j$, что создавало предпосылки для проявления неоднородного *магнитоэлектрического взаимодействия*.

2. Неоднородное магнитоэлектрическое (флексомагнитоэлектрическое) взаимодействие

Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие вида $P_{il} \nabla_k n_l$, где \mathbf{n} — единичный вектор магнитного параметра порядка (намагниченность или вектор антиферромагнетизма), было введено в работах [37, 38] в связи с возможностью возникновения в магнитоупорядоченных кристаллах длиннопериодических структур, а также возможностью проявления обратного эффекта образования электрической поляризации на доменных границах [39]. Глубокая аналогия между пространственно модулированными спиновыми структурами в сегнетомагнетиках и пространственной модуляцией директора в нематическом жидкокристалле отмечена в [40]: она выражается в сходстве математических выражений для энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия в сегнетомагнетике и энергии флексоэлектрического взаимодействия в жидкокристалле, где в качестве параметра порядка выступает директор \mathbf{n} . Это даёт основание называть неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие *флексомагнитоэлектрическим*.

В изотропном случае или в случае кубической симметрии неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие с точностью до полной производной принимает

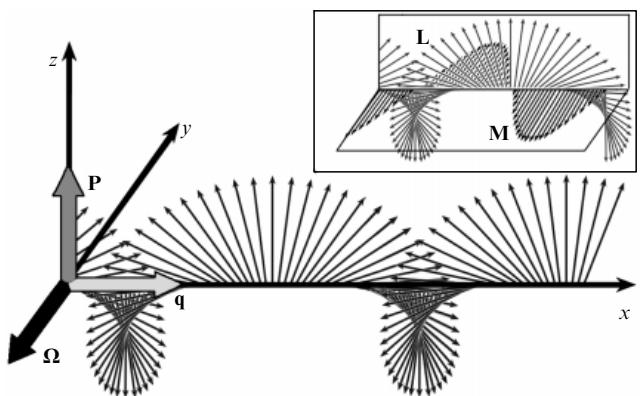


Рис. 1. Спиновая циклоида и три взаимно перпендикулярных вектора: ось вращения Ω , направление модуляции q и полярный вектор P . На вставке: спиновая циклоида $L(x)$ в вертикальной плоскости сопровождается в феррите висмута волной намагниченности $M(x)$ в горизонтальной плоскости xy .

элегантный вид [40]:

$$F_{\text{flexo}} = \gamma \mathbf{P} (\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + [\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}]). \quad (1)$$

Наиболее наглядный образ, иллюстрирующий взаимосвязь между поляризацией \mathbf{P} , волновым вектором пространственно модулированной структуры \mathbf{q} и осью вращения спинов Ω , приведён в работе [23]: векторы образует тройку взаимно перпендикулярных векторов: $\mathbf{P} \sim [\Omega \times \mathbf{q}]$ (рис. 1).

Из этого простого правила следует, что в сегнетоэлектриках следует ожидать появления пространственно модулированных структур циклоидального типа ($\mathbf{q} \perp \Omega$), а не геликоидального ($\mathbf{q} \parallel \Omega$), а для того чтобы доменные границы проявляли электрические свойства, намагниченность в них должна поворачиваться в плоскости, перпендикулярной доменной границе (доменные стенки типа Нееля).

3. Пространственно модулированная спиновая структура в феррите висмута BiFeO_3

Одним из первых мультиферроиков, в которых была обнаружена пространственно модулированная спиновая структура, стало соединение феррит висмута BiFeO_3 [41]. Позднее было установлено её магнитоэлектрическое происхождение: феррит висмута является собственным сегнетоэлектриком и спонтанная поляризация вследствие флексомагнитоэлектрического взаимодействия (1) стабилизирует пространственную модуляцию спина [42, 43].

Интересно, что обнаружение спиновой циклоиды и установление её природы позволило объяснить, почему долгое время не удавалось обнаружить в феррите висмута другое свойство мультиферроика, допускаемое магнитной симметрией, — слабый ферромагнетизм. Наличие пространственно модулированной структуры в феррите висмута приводит к тому, что величина спонтанного магнитного момента, пропорциональная x -компоненте вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} , периодически меняла знак и в среднем за период равнялась нулю (см. вставку на рис. 1). Только при подавлении спиновой циклоиды и переходе в однородное антиферромагнитное состояние становилось возможным наблюдение слабого ферромагнитного момента [44].

Переход между однородной и несоразмерной фазами можно рассматривать как спонтанное зарождение до-

менных границ, энергия которых равна

$$F_{DW} = 4\sqrt{AK_u} - \pi\gamma P_s, \quad (2)$$

где P_s — спонтанная электрическая поляризация, константы A и K_u определяют соответственно энергию неоднородного обмена и одноосную магнитную анизотропию:

$$F_{exch} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla n_i)^2 = A [(\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta (\nabla\varphi)^2], \quad (3)$$

$$F_{an} = -K_u \cos^2\theta, \quad (4)$$

полярный угол θ отсчитывается от оси z , расположенной вдоль оси c кристалла (см. рис. 1). Второе слагаемое в энергии доменных границ (2) получено интегрированием флексомагнитоэлектрического взаимодействия (1) по периоду структуры. Таким образом, условие фазового перехода $F_{DW} = 0$ принимает вид

$$\gamma = \frac{4}{\pi P_s} \sqrt{AK_u}. \quad (5)$$

Формула (5) может быть также получена из условия равенства термодинамических энергий однородной и несоразмерной фазы, распределение магнитного параметра в которой описывается эллиптическими функциями [43, 45].

В литературе также встречается другой метод нахождения условий фазового перехода, основанный на гармоническом приближении [36], при котором считается, что компоненты параметра порядка n изменяются по закону $n_i(x) \sim \sin(qx + \phi_i)$. Такой подход, хотя и является приближённым, позволяет получать численные оценки почти с 10%-ной точностью [45].

Условие (5) может быть использовано и для оценки критического магнитного поля H_c индуцированного фазового перехода. В этом случае одноосная анизотропия в (5) во внешнем магнитном поле H должна быть заменена эффективной анизотропией $K_{eff}(H) = K_u - \chi_\perp H^2/2$, где χ_\perp — магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма при $H \parallel c$. В общем случае произвольной ориентации магнитного поля значение H_c будет зависеть от его ориентации относительно плоскости циклоиды (см. приложение).

Эффективная магнитная анизотропия может также изменяться под действием других факторов: наличия примесей редкоземельных ионов, магнитострикционных вкладов, вызванных эпитаксиальными напряжениями, возникающими при осаждении вещества на подложку с несколько отличающейся постоянной решётки и др. Этим объяснялось подавление спиновой циклоиды и появление слабого ферромагнетизма в сильных магнитных полях в соединениях на основе феррита висмута, легированных редкоземельными ионами, и в тонких пленках [1, 46]. Последние вызвали всплеск интереса к ферриту висмута, сделав его самым популярным среди мультиферроиков объектом исследований, как фундаментальных, так и прикладных (см. обзоры [1, 8, 44, 47, 48]).

4. Антиферромагнитное упорядочение в пленках феррита висмута с полосовой сегнетоэлектрической доменной структурой

Как показывают многочисленные исследования, в тонких пленках (толщиной менее 500 нм) феррита висмута

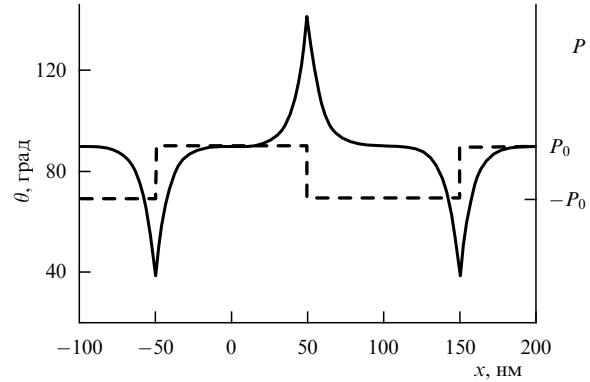


Рис. 2. Модуляция направления антиферромагнитного вектора (сплошная кривая, левая шкала) под действием сегнетоэлектрической доменной структуры (штриховая кривая, правая шкала) в мультиферроиках с флексомагнитоэлектрическим взаимодействием [52].

пространственно модулированная спиновая структура не наблюдается [46] (см. также обзоры [5, 8] и приведённые там ссылки). Однако это не означает, что неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие никак себя не проявляет. Даже в однородном антиферромагнитном состоянии наблюдается сегнетоэлектрическая доменная структура [49–51], которая, как показано в [52], посредством флексомагнитоэлектрического взаимодействия может модулировать антиферромагнитный вектор. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие (1) проявляется в скачке производной $\nabla\theta$ на границе между сегнетоэлектрическими доменами с электрической поляризацией, направленной вверх (+) и вниз (-):

$$A(\nabla\theta)\Big|_+^+ = \gamma P \Big|_-^+ = 2\gamma P_s. \quad (6)$$

Графическое изображение модуляции направления вектора антиферромагнетизма, задаваемого углом θ , показано на рис. 2.

Таким образом, при наличии сегнетоэлектрической доменной структуры однородное антиферромагнитное состояние не является состоянием с наименьшей энергией. Если же в материале существуют антиферромагнитная и сегнетоэлектрическая доменная структуры, то рассмотренный выше эффект может проявляться в виде пиннинга антиферромагнитной доменной структуры на сегнетоэлектрических доменных границах, что действительно наблюдалось экспериментально в манганитах [53].

5. Влияние флексомагнитоэлектрического взаимодействия на спектр магнонов в мультиферроиках

Наличие, пусть и в неявной форме, флексомагнитоэлектрического взаимодействия в однородном антиферромагнитном состоянии проявляет себя не только в статических структурах, но и динамических свойствах антиферромагнетиков, а именно спектров магнонных возбуждений, которые в мультиферроиках приобретают новое качество — свойства электромагнонов [54]. Влияние флексомагнитоэлектрического взаимодействия на спектры магнонов в мультиферроиках с модулированными структурами рассматривалось в работах [55–58].

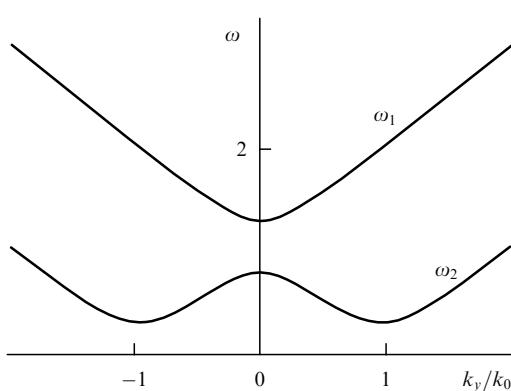


Рис. 3. Появление минимума в дисперсионной зависимости для низкочастотной ветви однородного антиферромагнетика с флексомагнитоэлектрическим взаимодействием. k_0 — величина волнового вектора циклоиды в пространственно модулированном состоянии [61].

В плёнках пространственно модулированные структуры отсутствуют, и поэтому магнитоэлектрическое взаимодействие (1), казалось бы, для них не актуально. Именно при таком допущении решалась задача о спектре магнонов в плёнках феррита висмута в недавней работе [59]. Однако, как показано в работах [60, 61], флексомагнитоэлектрическое взаимодействие (1) существенно влияет на спектр и свойства магнонов и в однородном состоянии: в дисперсионной зависимости появляется минимум при конечных волновых векторах для волн, распространяющихся в направлении, перпендикулярном электрической поляризации, в случае мультиферроика [61], или в направлении, перпендикулярном внешнему электрическому полю, в случае центросимметричного ферромагнетика [60]. Так, в случае тонких плёнок феррита висмута неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие обуславливает взаимодействие друг с другом двух ветвей спиновых волн при распространении волн вдоль слабоферромагнитного момента $\mathbf{k} \parallel \mathbf{M}_0$ и приводит к появлению минимума в низкочастотной ветви при волновом векторе, равном волновому вектору циклоиды \mathbf{k}_0 , в объёмном образце феррита висмута (рис. 3), что отражает развитие неустойчивости системы относительно перехода в неоднородное состояние при возрастании флексомагнитоэлектрического взаимодействия. Кроме того, наличие в веществе наряду с флексомагнитоэлектрическим взаимодействием (1) однородного магнитоэлектрического взаимодействия вида $\alpha E_i H_j$ приводит к неэквивалентности (невзаимности) распространения спиновых волн вдоль и против вектора антиферромагнетизма [61]. Указанные особенности могут проявиться в рассеянии света, комбинационном и Мандельштама–Брюлиэна, а также рассеянии нейтронов, что может быть использовано для определения параметров магнитоэлектрических взаимодействий.

Не менее интересна и практическая сторона дела, поскольку магноны в мультиферроиках с помощью электрического поля можно не только возбуждать, но и управлять ими. Недавно появились интересные идеи создания сверхминиатюрных логических устройств на основе магнонов. Дело в том, что в технологии полупроводниковых логических элементов при переходе размеров в нанодиапазон возникает проблема очень

больших электрических полей (близких к пороговым), необходимых для их функционирования. С другой стороны, разработанные к настоящему времени альтернативные спинтронные приборы, основанные на эффектах гигантского магнитосопротивления и переноса спинового момента, требуют больших плотностей тока ($\sim 10^6$ А см⁻² и более). В работах [62, 63] высказана идея, что возможным решением проблемы наноминиатюризации может быть использование долгоживущих магнонов в магнитных диэлектриках.

6. Поверхностный флексомагнитоэлектрический эффект

Особые условия, реализующиеся в тонких плёнках феррита висмута, приводили к подавлению пространственно модулированных спиновых структур, существующих в объёме, однако возможной и даже более естественной является обратная ситуация: наличие центра инверсии в группе симметрии объёмного кристалла запрещает флексомагнитоэлектрическое взаимодействие, в то время как на поверхности создаются условия для образования спиновой циклоиды. Главное отличие поверхности раздела сред, а также систем с пониженной размерностью от объёмных материалов состоит в том, что электроны и атомы поверхности подвержены воздействию физических полей, несимметричных по отношению к операции пространственной инверсии. Это создаёт предпосылки для возникновения в тонкой магнитной плёнке или на границе раздела магнитных сред флексомагнитоэлектрического эффекта.

Возможность образования пространственно модулированных спиновых структур на поверхности и в тонких плёнках магнитных материалов была предсказана в работе [64], в которой также сформулировано условие фазового перехода между однородной и неоднородной фазами, которое аналогично (5). Та же формула справедлива и для границы между фазами жидкого кристалла, с той поправкой, что в роли энергии анизотропии с константой K выступает энергия сцепления молекул жидкого кристалла с подложкой, а в роли обменной жёсткости A — константа упругого взаимодействия.

Эффект образования пространственно модулированных спиновых структур на поверхности и в тонких плёнках магнитных материалов был подтверждён экспериментально в монослоях марганца [65] и в двойном атомном слое железа, эпитаксиально выращенном на вольфрамовой подложке с кристаллографической ориентацией (110) [66]. С помощью сканирующей тунNELьной микроскопии спин-поляризованных электронов авторы [65] наблюдали магнитную модуляцию с периодом около 0,5 нм. Использование зондов с различной ориентацией магнитного момента позволило установить, что данная структура в магнитном монослое соответствует спиновой циклоиде [65], а в двойном слое железа — доменным границам неелевского типа с определённой хиральностью [66].

7. Флексомагнитоэлектрический эффект как причина несобственной поляризации в мультиферроиках

Как показано в разделе 2, флексомагнитоэлектрическое взаимодействие (1) при нарушении в веществе пространственной инверсии приводит к образованию модулированных спиновых структур, но возможен и обратный эффект: пространственная модуляция спина может

приводить к исчезновению центра симметрии из числа элементов симметрии кристалла и появлению электрической поляризации.

Именно такой механизм, как полагают, обусловливает возникновение электрической поляризации в ортотромбических мanganитах $RMnO_3$ ($R = Tb$ [29, 33], Dy [9, 32], Gd [30]), в ванадатах $Ni_3V_2O_8$ [67], в гексаферритах $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ [31] и объясняет наблюдаемые в этих веществах магнитоэлектрические эффекты: управление электрической поляризацией с помощью магнитного поля [29, 30] и обратный эффект трансформации пространственно модулированных структур под действием электрического поля [32, 33].

Действительно, как следует из рис. 1, изменение электрической поляризации на противоположное должно приводить к изменению относительного расположения оси вращения и направления модуляции, т.е. к изменению хиральности спирали, что и было продемонстрировано в работах [32, 33].

В случае сегнетоэлектриков, таких как $BiFeO_3$ и $BaMnF_4$, в которых электрическая поляризация уже присутствует в материалах, пространственная модуляция спина порождает дополнительную поляризацию, обнаружить которую становится возможным только при особых условиях — при фазовых переходах между состоянием с пространственно модулированными спиновыми структурами и однородным антиферромагнитным состоянием, т.е. при выполнении условия (5).

Флексоэлектрическая поляризация, проявляющаяся при таких фазовых переходах, может быть найдена из вклада в термодинамический потенциал:

$$\Delta P = -\frac{\partial F_{\text{flexo}}}{\partial E} = \gamma \kappa \frac{d\theta}{dx}, \quad (7)$$

где κ — электрическая восприимчивость материала, $P = \kappa E$, E — электрическое поле. При усреднении по периоду циклоиды получаем

$$\langle \Delta P \rangle = \frac{1}{\lambda} \int_0^{2\pi} \Delta P(x) \frac{dx}{d\theta} d\theta = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma \kappa, \quad (8)$$

где λ — период циклоиды.

На рисунке 4 показаны магнитоэлектрические аномалии, проявляющиеся в виде скачков электрической поляризации в некотором критическом поле, которые

могут быть объяснены такими фазовыми переходами между однородной и несоразмерной фазами.

На рисунке 4а показана магнитоэлектрическая зависимость для феррита висмута. Скачок поляризации наблюдается в критическом поле ~ 200 кЭ при подавлении пространственно модулированной структуры. Рисунок 4б иллюстрирует различный ход магнитоэлектрической кривой для $BaMnF_4$ в зависимости от угла наклона к оси b кристалла вектора магнитного поля, приложенного в плоскости bc , наблюдавшийся в экспериментах [68], но до сих пор не объяснённый теоретически. Как мы предполагаем, эта аномалия отражает фазовый переход из однородного антиферромагнитного состояния в несоразмерную фазу при ориентации поля под углом 45° к оси b кристалла.

Действительно, симметрия $BaMnF_4$ (класс 2, пространственная группа $A2_1am$) допускает неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие вида

$$F_{\text{flexo}} = (\gamma_{01} + \gamma_{11} H_y H_z) P_x \frac{\partial \theta}{\partial x} = \\ = \left(\gamma_{01} + \frac{\gamma_{11} H^2}{2} \cos 2\psi \right) P_x \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad (9)$$

где ψ — угол, образуемый вектором магнитного поля с осью b кристалла. Это взаимодействие отличается от знакомого нам флексомагнитоэлектрического взаимодействия (1) тем, что коэффициент γ в данном случае может зависеть от величины и ориентации внешнего магнитного поля. Как нетрудно видеть из (9), магнитоэлектрический коэффициент достигает максимального значения при $\psi = 45^\circ$, и действительно критическое магнитное поле в этой области является минимальным, составляя около 4,5 кЭ (рис. 4б).

Остается сожалеть, что описанные выше красивые эффекты наблюдаются либо при низких температурах, как в $RMnO_3$ и $BaMnF_4$, либо при высоких полях, как в $BiFeO_3$, что затрудняет их практическое использование.

8. Плёнки ферритов-гранатов и флексомагнитоэлектрический эффект при комнатных температурах

На фоне всплеска энтузиазма, вызванного созданием новых материалов на основе феррита висмута, несколько недооценёнными оказались перспективы ис-

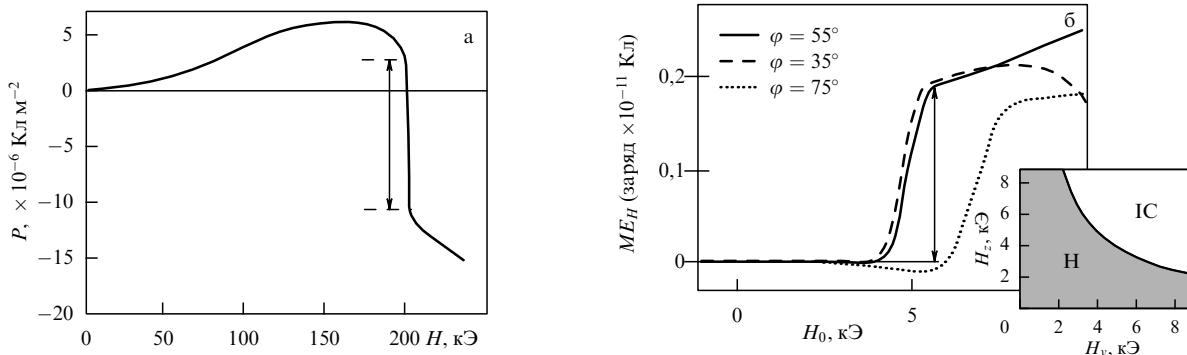


Рис. 4. Магнитоэлектрические аномалии при фазовых переходах: (а) несоразмерная фаза — однородное состояние в феррите висмута [36], (б) однородное состояние — несоразмерная фаза в $BaMnF_4$ [68] (на вставке — фазовая диаграмма в координатах $H_y - H_z$, H — однородное антиферромагнитное состояние, IC — несоразмерная фаза).

пользования других материалов, проявляющих магнитоэлектрические свойства при комнатных температурах, прежде всего плёнок ферритов-гранатов. Линейный магнитоэлектрический эффект в этих материалах по оценкам, сделанным на основе данных измерения электриоиндцированного эффекта Фарадея, оказался на порядок больше, чем в классическом магнитоэлектрике Cr_2O_3 [69].

Кроме того, плёнки ферритов-гранатов являются, пожалуй, наиболее удобным объектом для исследования микромагнитных структур методами магнитооптики, что приобретает особую важность при изучении проявлений флексомагнитоэлектрического взаимодействия в микромагнетизме. Действительно, пространственная модуляция намагниченности может быть обусловлена не только конкуренцией обменных взаимодействий (как в мanganитах) или неоднородным магнитоэлектрическим эффектом (как в феррите висмута), но и микромагнитными причинами — минимизацией энергии, связанной с полями размагничивания. Поскольку с такой модуляцией может быть также ассоциирована некоторая электрическая поляризация, то появляется возможность управлять микромагнитной структурой с помощью электрического поля.

Влияние электрического поля на микромагнитные структуры предсказывалось в серии работ [23, 39, 40, 70–72]. В этом аспекте рассматривались такие пространственно модулированные структуры, как доменные границы [39, 70, 72], спиновые циклоиды [40], магнитные вихри [23] и вертикальные линии Блоха [71], и было показано, что с ними связаны определённые распределения электрической поляризации. В недавней статье И.Е. Дзялошинского [72] предсказывается, что электрическое поле, превышающее некоторое критическое значение, может зародить в однородно намагниченной среде магнитную неоднородность в виде доменной границы. Такое явление, несомненно, может представлять интерес как прообраз памяти с электрической записью и магнитным считыванием. К сожалению, оценки порогового поля, при котором происходит зарождение такой неоднородности, не приводятся, но можно ожидать, что оно должно быть значительным.

Если не зарождение, то, по крайней мере, смещение уже существующих магнитных доменных границ под действием электрического поля было обнаружено в эпитаксиальных плёнках ферритов-гранатов (толщиной около 10 мкм), выращенных на подложке из гадолиний-галлиевого граната [34, 35]. На рисунке 5 показано

действие на магнитную структуру электрического поля, созданного электродом (заострённой медной проволокой), касающимся диэлектрической поверхности плёнки [34]. Положительный относительно подложки плёнки потенциал на игле электрода вызывает притяжение доменной стенки к электроду (рис. 5а), отрицательный — отталкивание. При снятии напряжения доменная граница, подобно оттянутой струне, возвращается в исходное положение равновесия. Впрочем, не всегда изменения, вызванные электрическим полем, носили обратимый характер: если из неустойчивой конфигурации система переходила в более устойчивую, то доменные границы застывали в новых положениях.

Основные особенности эффекта:

- 1) изменение знака эффекта при смене электрической полярности;
- 2) независимость эффекта от полярности магнитного домена, над которым находится игла (Т-чётность);
- 3) определяющая роль кристаллографической ориентации подложки (эффект наблюдался в плёнках с ориентацией подложки (210) и (110) и не наблюдался в плёнках (111))

— свидетельствуют в пользу флексомагнитоэлектрического происхождения эффекта.

Действительно, и зависимость от электрической полярности, и Т-чётность непосредственно следуют из формулы (1), а зависимость от ориентации подложки связана с отличием микромагнитных конфигураций в высокосимметричных плёнках (111) от конфигураций в низкосимметричных плёнках (110) и (210). В плёнках (111) направление оси анизотропии совпадает с нормалью к плёнке, границы между доменами являются доменными стенками типа Блоха ($\text{div} \mathbf{M} = 0$, $\mathbf{M} \times \text{rot} \mathbf{M} = 0$, в естественном для микромагнетизма предположении $|\mathbf{M}| = \text{const}$) и эффект в них не наблюдается, в то время как в плёнках (210) и (110) вследствие наклона оси анизотропии по отношению к нормали доменные границы имеют неелевскую компоненту и эффект становится отличным от нуля.

На возможность движения доменных границ в неоднородном электрическом поле указывается в статье [72], причём скорость доменной границы должна быть пропорциональна градиенту поля. Как показывают экспериментальные исследования динамики доменных границ в импульсных электрических полях (рис. 5б, в), скорость действительно возрастает с увеличением потенциала остряя. Возрастает также и результирующее отклонение доменной границы от положения равновесия.

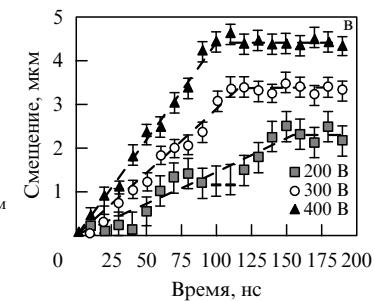
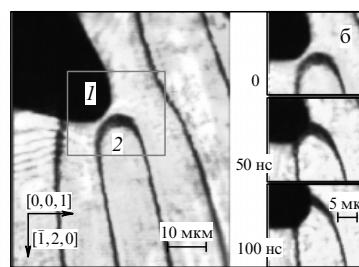
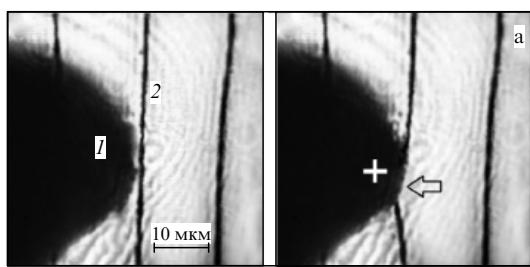


Рис. 5. Электрическое управление положением доменной границы в эпитаксиальных плёнках ферритов-гранатов: (а) магнитооптическое изображение плёнки феррита-граната в проходящем свете: тёмные линии — границы между доменами, 1 — электрод, 2 — доменная граница [34]. (б) Движение головки магнитного домена, вызванное электростатическим воздействием [35]. (в) Зависимость смещения доменной границы от времени при различных потенциалах на электроде [35].

Сопоставив результаты измерений в электрическом поле с измерениями в магнитном поле, удалось определить величины, характеризующие эффект: напряжение 500 В (что соответствует напряжённости на острие 1 МВ см⁻¹) производит такой же эффект, как и магнитное поле 50 Э [35]. Отсюда можно также определить константу эффекта, а по ней оценить пороговое поле, которое согласно [72] может зародить магнитную неоднородность $E_t = 4\sqrt{KA}/\pi \gamma \sim 200$ МВ см⁻¹. Данная величина порогового поля далека от той, которой можно достичь при нормальных условиях.

Впрочем, проблематичность зарождения магнитных структур электрическим полем ещё не закрывает перспективы создания устройств магнитной записи на основе флексомагнитоэлектрического эффекта, поскольку в новой концепции магнитной памяти, предложенной в [73], запись информации осуществляется не перемагничиванием элемента памяти, а сдвигом границы между доменами. При характерных размерах узла памяти 100 нм и скорости доменной границы 100 м с⁻¹ (порядок величины скорости в [35]) время переключения элемента составит 1 нс.

Авторы выражают благодарность А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Попову, Г.П. Воробьёву, А.А. Мухину, З.В. Гареевой, А.С. Логгинову, А.В. Николаеву, Гансу Шмиду (Hans Schmid), Д.И. Хомскому и Мануэлю Бибесу (Manuel Bibes) за сотрудничество и дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-02-01068-а) и Progetto Lagrange-Fondazione CRT.

Приложение.

Индукцированный магнитным полем фазовый переход

Зависимость критического поля от его ориентации по отношению к плоскости циклоиды найдём в гармоническом приближении. При этом предполагается, что анизотропия не влияет на форму циклоиды и зависимость полярного угла описывается линейным законом

$$\theta = qx. \quad (\text{П.1})$$

Волновой вектор модулированной структуры q_0 , соответствующий минимуму энергии циклоиды, находят минимизацией зависящих от пространственных производных вкладов в свободную энергию по волновому числу q [42]. Воспользовавшись (1) и (2), получим

$$\frac{\partial(F_{\text{exch}} + F_L)}{\partial q} = \frac{\partial(Aq^2 - \gamma P_z q)}{\partial q} = 0. \quad (\text{П.2})$$

Для q , соответствующих минимуму энергии, имеем

$$q_0 = \frac{\gamma P_z}{2A}. \quad (\text{П.3})$$

Во внешнем поле $H = (0, H_y, H_z)$ вклады в свободную энергию, соответствующие магнитному упорядочению в пространственно модулированном состоянии, выражаются в виде

$$F_{\text{cycloid}} = Aq_0^2 - \gamma P_z q_0 - K_u \cos^2 \theta - \frac{\chi_{\perp} H_z^2}{2} \sin^2 \theta - \frac{\chi_{\perp} H_y^2}{2}, \quad (\text{П.4})$$

где χ_{\perp} — магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма.

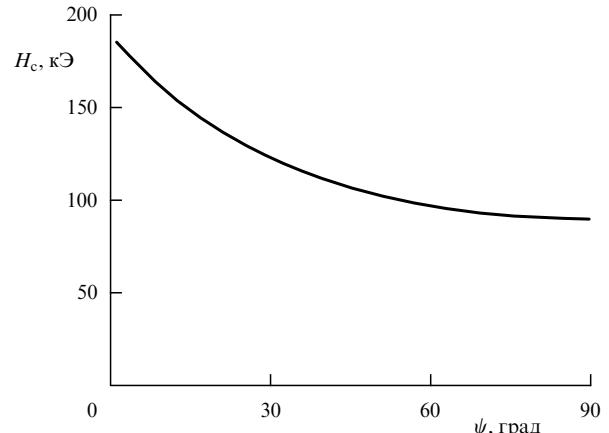


Рис. 6. Зависимость критического поля фазового перехода из пространственно модулированного состояния в однородное антиферромагнитное состояние в феррите висмута от угла ориентации вектора поля по отношению к оси c .

Используя (П.3) и проводя усреднение энергии по периоду λ , получаем

$$\langle F_{\text{cycloid}} \rangle_{\lambda} = -Aq_0^2 - \frac{K_u}{2} - \frac{\chi_{\perp} H_z^2}{4} - \frac{\chi_{\perp} H_y^2}{2}. \quad (\text{П.5})$$

Для однородного состояния, при котором вектор антиферромагнетизма перпендикулярен магнитному полю и оси c ($\theta = 90^\circ, \varphi = 0$), свободная энергия приобретает вид

$$F_{\text{hom}} = -m_s H_x - \frac{\chi_{\perp} H_z^2}{2} - \frac{\chi_{\perp} H_y^2}{2}, \quad (\text{П.6})$$

где m_s — намагниченность, обусловленная слабым ферромагнетизмом.

Критическое поле фазового перехода H_c находим из условия равенства (П.5) и (П.6):

$$H_c = \frac{-2m_s \sin \psi + 2\sqrt{m_s^2 \sin^2 \psi + \chi_{\perp} \cos^2 \psi (Aq_0^2 + K_u/2)}}{\chi_{\perp} \cos^2 \psi}, \quad (\text{П.7})$$

где ψ задаёт угол ориентации поля относительно кристаллографических осей: $H_c = (0, H_c \sin \psi, H_c \cos \psi)$.

Зависимость критического поля от угла для параметров материала $A = 3 \times 10^{-7}$ эрг см⁻¹, $q_0 = 10^6$ см⁻¹ (соответствует периоду циклоиды 62 нм), $\chi_{\perp} = 4,7 \times 10^{-5}$, $m_s \sim 5$ Гс [45] и $K_u = 3 \times 10^5$ эрг см⁻³ (включает в себя магнитную анизотропию $K_u^0 = 6 \times 10^5$ эрг см⁻³, а также вклад, обусловленный слабым ферромагнетизмом, $K_{\text{DM}} = -m_s^2/(2\chi_{\perp}) \approx -3 \times 10^5$ эрг см⁻³ [74]) приведена на рис. 6. Ещё раз подчеркнём, что данные результаты получены в пренебрежении деформацией формы циклоиды во внешнем магнитном поле, т.е. в предположении, что циклоида остаётся гармонической и описывается зависимостью (П.1) и волновым вектором q_0 (П.3).

Список литературы

1. Зvezdin A K, Пятаков А П УФН **174** 465 (2004) [Zvezdin A K, Pyatakov A P *Phys. Usp.* **47** 416 (2004)]
2. Spaldin N A, Fiebig M *Science* **309** 391 (2005)
3. Fiebig M *J. Phys. D* **38** R123 (2005)

4. Туров Е А, Николаев В В УФН **175** 457 (2005) [Turov E A, Nikolaev V V *Phys. Usp.* **48** 431 (2005)]
5. Prellier W, Singh M P, Murugavel P *J. Phys. Condens. Matter* **17** R803 (2005)
6. Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F *Nature* **442** 759 (2006)
7. Tokura Y *Science* **312** 1481 (2006)
8. Ramesh R, Spaldin N A *Nature Mater.* **6** 21 (2007)
9. Cheong S-W, Mostovoy M *Nature Mater.* **6** 13 (2007)
10. van den Brink J, Khomskii D I *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434217 (2008)
11. Kleemann W, Kreisel J (Guest Eds) "Special issue: Current progress in multiferroics and magnetoelectrics" *Phase Transit.* **79** (12) (2006); "Special sections containing papers on multiferroics and magnetics" *J. Phys. Condens. Matter* **20** (43) (2008)
12. Gajek M et al. *Nature Mater.* **6** 296 (2007)
13. Béa H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434221 (2008)
14. Scott J F *Nature Mater.* **6** 256 (2007)
15. Binek Ch, Doudin B *J. Phys. Condens. Matter* **17** L39 (2005)
16. Logginov A S, Pyatakov A P, Zvezdin A K *Proc. SPIE* **5955** 56 (2005)
17. 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)]
18. Bibes M, Barthélémy A *Nature Mater.* **7** 425 (2008)
19. Chappert C, Fert A, van Dau F N *Nature Mater.* **6** 813 (2007)
20. Spaldin N A, in *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (NATO Sci. Ser., Ser. II, Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 164, Eds M Fiebig, V V Eremenko, I E Chupis) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004) p. 87
21. Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205 (2005)
22. Sergienko I A, Dagotto E *Phys. Rev. B* **73** 094434 (2006)
23. Mostovoy M *Phys. Rev. Lett.* **96** 067601 (2006)
24. Kimura T, JPSJ Online — News and Comments [November 10, 2006]; http://jpsj.jpap.jp/news/jpsj-nc_20.html
25. Moskvin A S, Drechsler S-L *Phys. Rev. B* **78** 024102 (2008)
26. Nagaosa N *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434207 (2008)
27. Lee S et al. *Nature* **451** 805 (2008)
28. Смоленский Г А, Чупис И Е УФН **137** 415 (1982) [Smolen'skii G A, Chupis I E Sov. Phys. Usp. **25** 475 (1982)]
29. Kimura T et al. *Nature* **426** 55 (2003)
30. Кадомцева А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **81** 22 (2005) [Kadomtseva A M et al. *JETP Lett.* **81** 19 (2005)]
31. Ishiwata Sh et al. *Science* **319** 1643 (2008)
32. Милов Е В и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 610 (2007) [Milov E V et al. *JETP Lett.* **85** 503 (2007)]
33. Yamasaki Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 147204 (2007)
34. 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)]
35. Logginov A S et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 182510 (2008)
36. Попов Ю Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **57** 65 (1993) [Popov Yu F et al. *JETP Lett.* **57** 69 (1993)]
37. Витебский И М *ЖЭТФ* **82** 357 (1982) [Vitebskii I M Sov. Phys. *JETP* **55** 390 (1982)]
38. Барьяхтар В Г, Яблонский Д А *ФТТ* **24** 2522 (1982) [Bar'yakhatar V G, Yablonskii D A Sov. Phys. *Solid State* **24** 1435 (1982)]
39. Барьяхтар В Г, Львов В А, Яблонский Д А *Письма в ЖЭТФ* **37** 565 (1983) [Bar'yakhatar V G, Lvov V A, Yablonskii D A *JETP Lett.* **37** 673 (1983)]
40. Sparavigna A, Strigazzi A, Zvezdin A *Phys. Rev. B* **50** 2953 (1994)
41. Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E *J. Phys. C* **15** 4835 (1982)
42. Sosnowska I, Zvezdin A K *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 167 (1995)
43. Залесский А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **71** 682 (2000) [Zaleskii A V et al. *JETP Lett.* **71** 465 (2000)]
44. Кадомцева А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 705 (2004) [Kadomtseva A M et al. *JETP Lett.* **79** 571 (2004)]
45. Жданов А Г и др. *ФТТ* **48** 83 (2006) [Zhdanov A G et al. *Phys. Solid State* **48** 88 (2006)]
46. Bai F et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 032511 (2005)
47. Zavaliche F et al. *Phase Transit.* **79** 991 (2006)
48. Haumont R, Kreisel J, Bouvier P *Phase Transit.* **79** 1043 (2006)
49. Chu Y-H et al. *Adv. Mater.* **18** 2307 (2006)
50. Chu Y H et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 252906 (2007)
51. Catalan G et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 027602 (2008)
52. Gareeva Z V, Zvezdin A K *Phys. Status Solidi RRL* **3** 79 (2009)
53. Fiebig M et al. *Nature* **419** 818 (2002)
54. Pimenov A et al. *Nature Phys.* **2** 97 (2006)
55. Попов А И, Есина Г А, Звездин А К *ФТТ* **38** 3091 (1996) [Popov A I, Esina G A, Zvezdin A K *Phys. Solid State* **38** 1691 (1996)]
56. Katsura H, Balatsky A V, Nagaosa N *Phys. Rev. Lett.* **98** 027203 (2007)
57. Cano A, Kats E I *Phys. Rev.* **78** 012104 (2008)
58. de Sousa R, Moore J E *Phys. Rev. B* **77** 012406 (2008)
59. de Sousa R, Moore J E *Appl. Phys. Lett.* **92** 022514 (2008)
60. Mills D L, Dzyaloshinskii I E *Phys. Rev. B* **78** 184422 (2008)
61. Звездин А К, Мухин А А *Письма в ЖЭТФ* **89** 385 (2009) [Zvezdin A K, Mukhin A A *JETP Lett.* **89** 328 (2009)]
62. Kostylev M P et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 153501 (2005)
63. Khitun A, Bao M, Wang K L *IEEE Trans. Magn.* **44** 2141 (2008)
64. Звездин А К *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (4) 7 (2002)
65. Bode M et al. *Nature* **447** 190 (2007)
66. Heide M, Bihlmayer G, Blügel S *Phys. Rev. B* **78** 140403(R) (2008)
67. Lawes G et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 247201 (2004)
68. Sciau Ph et al. *Ferroelectrics* **105** 201 (1990)
69. Кричевцов Б Б, Павлов В В, Писарев Р В *Письма в ЖЭТФ* **49** 466 (1989) [Krichevtsov B B, Pavlov V V, Pisarev R V *JETP Lett.* **49** 535 (1989)]
70. Khalfina A A, Shamsutdinov M A *Ferroelectrics* **279** 19 (2002)
71. Logginov A S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2569 (2007)
72. Dzyaloshinskii I *Europhys. Lett.* **83** 67001 (2008)
73. Parkin S S P, US Patent 7,031,178 (2006)
74. Ruette B et al. *Phys. Rev. B* **69** 064114 (2004)

PACS numbers: **75.80. + q, 77.80. – e**
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908j.0904

Терагерцевая спектроскопия и магнитоэлектрические свойства мультиферроиков на основе мanganитов

А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин,
А.С. Прохоров, А.А. Волков, А.В. Пименов,
А.М. Шуваев, А. Лойдл

Представлены результаты магнитных, магнитоэлектрических и терагерцевых ($3-40 \text{ cm}^{-1}$) спектроскопических исследований некоторых марганцевых мультиферроиков (TbMnO_3 , $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$, $0 < x \leq 0.5$), обладающих пространственно модулированной спиновой структурой (синусоидальная, циклоидальная), в которых наряду с обычными магнитоактивными спиновыми возбуждениями обнаружены новые моды — электромагноны, возбуждаемые электрическим полем. Изучено поведение этих возбуждений при разнообразных спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходах и их связь с магнитной структурой. Установлено, что при подавлении модулированной структуры магнитным полем электромагноны исчезают и это сопровождается значительными изменениями диэлектрической проницаемости.

В последнее время наблюдается всё возрастающий интерес к веществам, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения (мультиферроики) и в которых соответствующие магнитные и электрические степени свободы связаны между собой [1–5]. Это обусловливает не только новые физические свойства таких веществ, но и даёт возможность упра-

влять их состоянием с помощью внешних магнитных или электрических полей, что открывает хорошие перспективы для создания новых функциональных материалов и устройств на их основе.

Большой резонанс вызвало обнаружение в последние годы новых классов мультиферроиков, в которых сегнетоэлектрическое упорядочение имеет несобственный характер и является связанным с особенностями магнитной структуры этих веществ, а магнитоэлектрическая связь в них проявляется существенно сильнее, чем в известных ранее сегнетомагнетиках [6]. Общей чертой таких мультиферроиков является наличие в них конкуренции (фрустрации) обменных взаимодействий и образования несоразмерных магнитных структур, в том числе циклоидального типа, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами.

Впервые такие свойства были обнаружены в некоторых орторомбических (пространственная группа симметрии $Pbnm$) мanganитах $RMnO_3$ ($R = Tb, Dy, Gd$) [7–10]. В этих мanganитах при температурах ниже точки Нееля T_N образуется пространственно модулированная синусоидальная магнитная структура со спинами, направленными вдоль оси b , которая при дальнейшем понижении температуры переходит либо в обычную склоненную антиферромагнитную структуру A_yF_z (Eu, Gd), либо в циклоидальную (спиральную) структуру (Tb, Dy) [11], которая обладает спонтанной электрической поляризацией. Обнаруженная в $TbMnO_3$ и $DyMnO_3$ переориентация электрической поляризации в магнитном поле [7–9] указывает на наличие сильной магнитоэлектрической связи в этих мультиферроиках.

Наличие такой сильной магнитоэлектрической связи должно проявляться не только в статических, но и в динамических (спектроскопических) свойствах данных мультиферроиков и может приводить к возникновению новых магнитоэлектрических возбуждений. Такие спиновые моды, возбуждаемые электрическим высокочастотным полем, получившие название электромагнонов, были обнаружены нами недавно в $TbMnO_3$ и $GdMnO_3$ в терагерцевом диапазоне длин волн [12]. Характерной особенностью этих возбуждений является то, что они вносят значительный вклад в диэлектрическую проницаемость системы. Подобные электроактивные спиновые возбуждения были обнаружены затем в мультиферроиках YMn_2O_5 и $TbMn_2O_5$ [13], $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ [14–16]. Сейчас экспериментальные исследования в этом направлении ведутся широким фронтом [17–22]. Для объяснения наблюдаемых сегнетоэлектрических свойств и магнитоэлектрических спиновых возбуждений в мультиферроиках с модулированными спиновыми структурами были предложены как феноменологические подходы [23, 24], так и микроскопические модели [25–28], однако полного объяснения этих явлений пока нет.

В данном сообщении представлены результаты магнитных, магнитоэлектрических и терагерцевых спектроскопических исследований некоторых марганцевых мультиферроиков ($TbMnO_3$, $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$, $0 < x \leq 0,5$), часть из которых опубликована в наших работах [12, 15, 16, 20, 29–31]. Спектры пропускания $T(v)$ измерялись с помощью техники квазиоптической поляризационной ЛОВ-спектроскопии [32, 33] (ЛОВ — лампа обратной волны) в диапазоне частот $v = 3–40 \text{ cm}^{-1}$ при температурах 3–300 К и магнитных полях величиной до 8 Тл. В качестве образцов исследовались плоскопараллельные

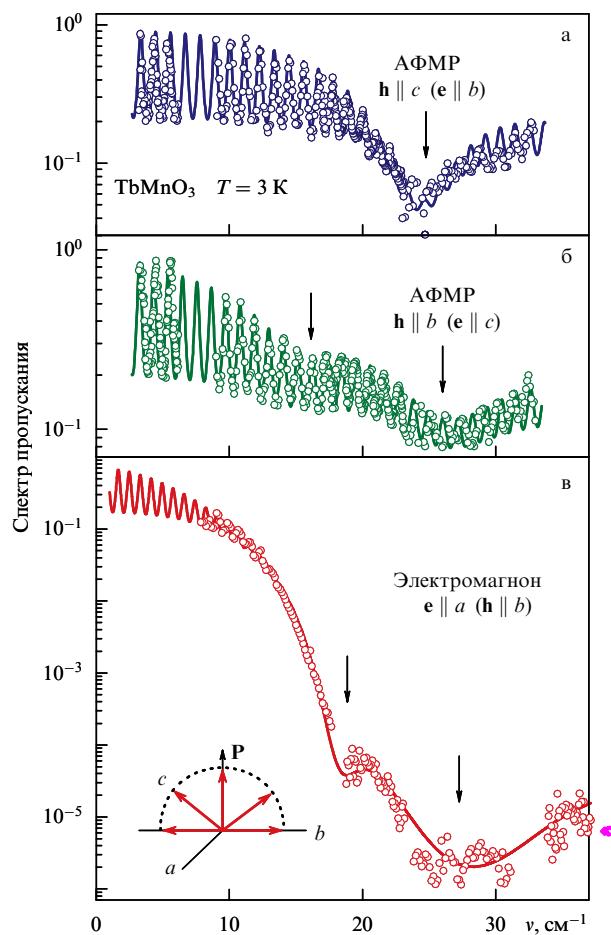


Рис. 1. Примеры спектров пропускания плоскопараллельных пластинок (~1 мм) $TbMnO_3$ a -среза (а, б) и c -среза (в) при различных поляризациях электромагнитного излучения. На вставке приведена циклоидальная спиновая структура ионов Mn^{3+} и поляризация. Кружки соответствуют экспериментальным данным, кривые — результатам расчёта.

ориентированные пластинки монокристаллов манганитов толщиной около 1 мм и поперечными размерами примерно 7–9 мм, которые были выращены методом зонной плавки с радиационным нагревом. Использованная методика позволяет получать спектры диэлектрической (магнитной) проницаемости и полный набор параметров резонансных мод, включая не только частоты и ширины линий, но и их интенсивности (вклады в диэлектрическую или магнитную проницаемости) [34].

Рассмотрим сначала спектроскопические свойства наиболее изученного манганита $TbMnO_3$, в котором в точке Нееля $T_N \sim 42$ К сначала возникает продольная синусоидальная волна спиновой плотности с волновым вектором \mathbf{k} и направлением спинов Mn^{3+} вдоль *кристаллической оси* b , которая с понижением температуры до $T \approx 27–28$ К переходит в циклоидальную структуру с вектором \mathbf{k} , также направленным вдоль оси b , причём этот переход сопровождается появлением поляризации, а при $T < 9$ К возникает антиферромагнитное упорядочение Tb -подсистемы [7, 11].

На рисунке 1 представлены примеры спектров пропускания $TbMnO_3$ при разной геометрии эксперимента. Характерной особенностью спектров пропускания является наличие связанных с интерференцией электромагнитной волны в образце осцилляций пропускания, на

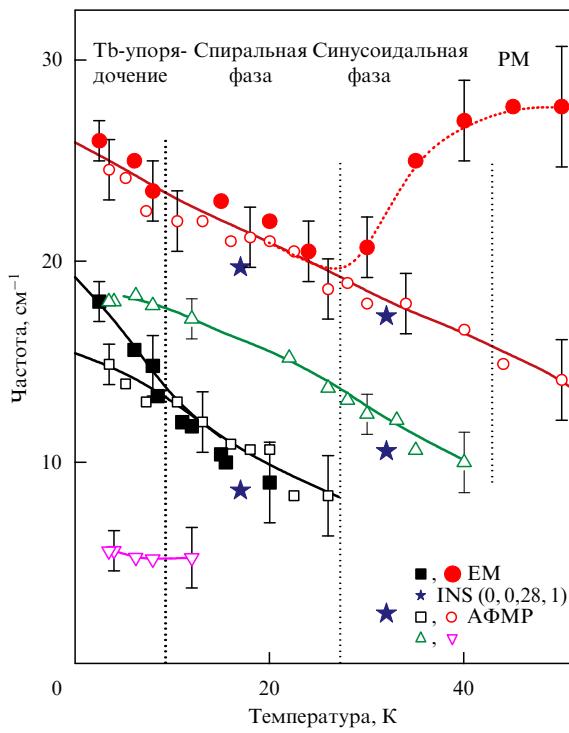


Рис. 2. Температурные зависимости резонансных частот различных спиновых возбуждений в TbMnO_3 . Тёмные кружки и квадраты соответствуют электромагнонам, которые наблюдаются только при $\mathbf{e} \parallel a$, а полые символы соответствуют магнитоактивным модам АФМР (Mn-подсистемы) и возбуждениям Tb-подсистемы: кружки — $\mathbf{h} \parallel b$ и $\mathbf{h} \parallel c$, квадраты — $\mathbf{h} \parallel b$ и треугольники — $\mathbf{h} \parallel a$. В синусоидальной фазе при $T > 27$ К положение электромагнонов по частоте не очень хорошо определено из-за сильного уширения и возрастание их частоты фактически отражает сильное увеличение ширины их линии при переходе в парамагнитную фазу. Звёздочками обозначены данные по неупругому рассеянию нейтронов (INS) [18, 19]. Линии, проходящие через точки, даны для удобства восприятия. Вертикальные пунктирные прямые разделяют различные фазы.

фоне которых наблюдаются резонансные моды. Наиболее интенсивные линии поглощения наблюдаются в поляризации $\mathbf{e} \parallel a$ (рис. 1в), они практически не зависят от поляризации высокочастотного магнитного поля \mathbf{h} и представляют собой электроактивные моды (электромагноны) [12]. Отметим наличие тонкой структуры (расщепления) электромагнонной моды, обозначенной стрелками на рис. 1. В двух других поляризациях — $\mathbf{h} \parallel c$, $\mathbf{e} \parallel b$ и $\mathbf{h} \parallel b$, $\mathbf{e} \parallel c$, представленных соответственно на рис. 1а и б, также наблюдаются линии поглощения примерно на тех же частотах, что и для электромагнонов, но их интенсивность на несколько порядков меньше интенсивности линий электромагнонов. Эти более слабые линии идентифицированы как моды антиферромагнитного резонанса (АФМР).

На рисунке 2 приведены температурные зависимости резонансных частот наблюдаемых в TbMnO_3 мод. Отметим совпадение частот двух мод АФМР в поляризации $\mathbf{h} \parallel c$ и $\mathbf{h} \parallel b$, обозначенных полыми кружками и квадратами, с частотами электромагнонов, возбуждаемых $\mathbf{e} \parallel a$, которые показаны тёмными символами, что позволяет говорить о смешанном, магнито- и электроактивном, характере данных возбуждений. Анализ показывает, что спиновые колебания в этой моде соответствуют отклонению плоскости вращения спинов (вектора антиферро-

магнетизма) в циклоиде от плоскости bc кристалла, что сопровождается появлением динамической компоненты электрической поляризации, направленной вдоль оси a . Другая мода АФМР (обозначенная на рис. 2 треугольниками), возбуждаемая только магнитным полем $\mathbf{h} \parallel a$, соответствует колебаниям антиферромагнитного момента в плоскости циклоиды bc и представляет собой моду фазонного типа. Самая низкочастотная мода при $\mathbf{h} \parallel a$ (перевёрнутые треугольники), возникающая при упорядочении ионов Tb^{3+} , связана, по-видимому, с возбуждениями в редкоземельной подсистеме. В циклоидальной сегнетоэлектрической фазе частоты электромагнонов и АФМР достаточно хорошо определены, несмотря на их заметную ширину, а при переходе в синусоидальную фазу при $T > 27$ К положение электромагнонов по частоте становится уже не очень определённым из-за сильного уширения, поэтому возрастание их частоты (см. рис. 2) фактически отражает сильное увеличение ширины линии. Отметим также, что при переходе в парамагнитную фазу наблюдается заметное поглощение, связанное, по-видимому, со спиновыми флуктуациями, — на рис. 2 это отражается в том, что некоторые кривые заходят в область температур, превышающих T_N .

На рисунке 2 звёздочками показаны также частоты некоторых мод, наблюдаемых в TbMnO_3 с помощью метода неупругого рассеяния нейтронов (Inelastic Neutron Scattering — INS) [18, 19], которые в целом соглашаются с обнаруженными нами возбуждениями. Отметим, что эти моды соответствуют неоднородным колебаниям с направленным вдоль оси b волновым вектором $k_0 \approx 0,28$, совпадающим с волновым вектором \mathbf{k}_m статической модулированной магнитной структуры, $k_m \approx k_0$. Поэтому возбуждение этих колебаний в квазиоптических спектрах практически однородным электромагнитным полем с волновым вектором $k_{ph} \approx 0$ осуществляется с участием процессов переброса и не нарушает закона сохранения импульса: $k_{ph} = k_m - k_0 \approx 0$.

Примеры проявления электромагнонов в спектрах действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon(v) = \epsilon_1(v) + i\epsilon_2(v)$ и их подавление в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel c$ представлены на рис. 3. Видно, что две электромагнонные моды, наблюдаемые при $B = 0$ на частотах ~ 16 и 24 cm^{-1} , исчезают при приложении вдоль оси c магнитного поля величиной 8 Тл, под действием которого циклоидальная спиновая структура переходит в обычную антиферромагнитную скошенную фазу [8, 9, 12]. В направленном вдоль оси a или b магнитном поле, которое индуцирует переориентацию спиновой циклоиды в плоскость ab , а спонтанной поляризации — от оси c к оси a , электромагнонные моды сохраняются и расщепляются на несколько компонент [31]. Это свидетельствует о тесной связи электромагнонов со спиновой структурой системы.

Рассмотрим теперь магнитоэлектрические и терагерцевые спектроскопические свойства нового семейства мультиферроиков на основе легированных иттрием манганидов $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x \leq 0,5$) [15, 16, 29, 30]. Привлекательной чертой этой системы является то, что она предоставляет возможность целенаправленно контролировать и менять тип магнитного упорядочения — от скошенной антиферромагнитной фазы до пространственно модулированных магнитных структур, обладающих спонтанной электрической поляризацией, —

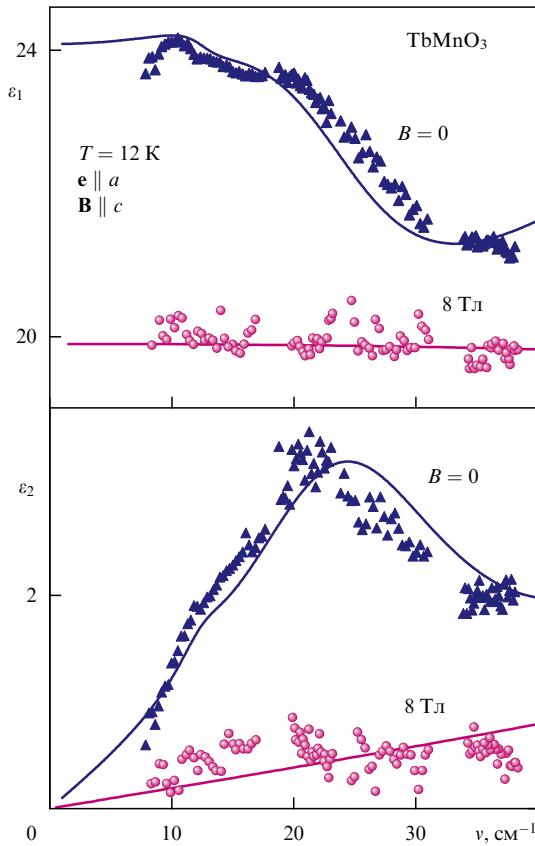


Рис. 3. Подавление электромагнитов в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel c$ в спектрах действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(v) = \varepsilon_1(v) + i\varepsilon_2(v)$ вдоль оси a . В поле величиной 8 Тл циклоидальная спиновая структура переходит в обычную антиферромагнитную скошенную фазу, в которой электромагнит исчезает.

путём изменения орторомбических искажений кристаллической решётки и углов связи Mn—O—Mn, определяющих соотношения различных вкладов в обменные взаимодействия. Кроме того, в этой системе практически отсутствует редкоземельный магнетизм, что позволяет непосредственно следить за Mn-подсистемой. Исследования магнитных, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств этих систем выявили существование разнообразных спонтанных и индуцированных полем фазовых переходов, свидетельствующих о тесной взаимосвязи электрической поляризации с магнитной структурой [29, 30].

На рисунке 4а приведены примеры температурных зависимостей намагниченности σ в магнитном поле величиной 10 кЭ, диэлектрической проницаемости ε и поляризации P кристалла $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{MnO}_3$. Видно, что переход в синусоидальную несоразмерную (IC) фазу даёт излом $\sigma_b(T)$ при T_N , а последующий переход в сегнетоэлектрическую циклоидальную фазу (FE) при T_{FE} сопровождается не только появлением поляризации P , но и аномалиями $\sigma_a(T)$, $\varepsilon_a(T)$, $\varepsilon_c(T)$. При этом вблизи T_{FE} обнаружена спонтанная переориентация поляризации от оси c к оси a . Для малых концентраций ($x < 0.2$) основным состоянием при низких температурах является уже обычная скошенная антиферромагнитная структура (CAF), в которую система переходит из синусоидальной параэлектрической фазы. В промежуточной области

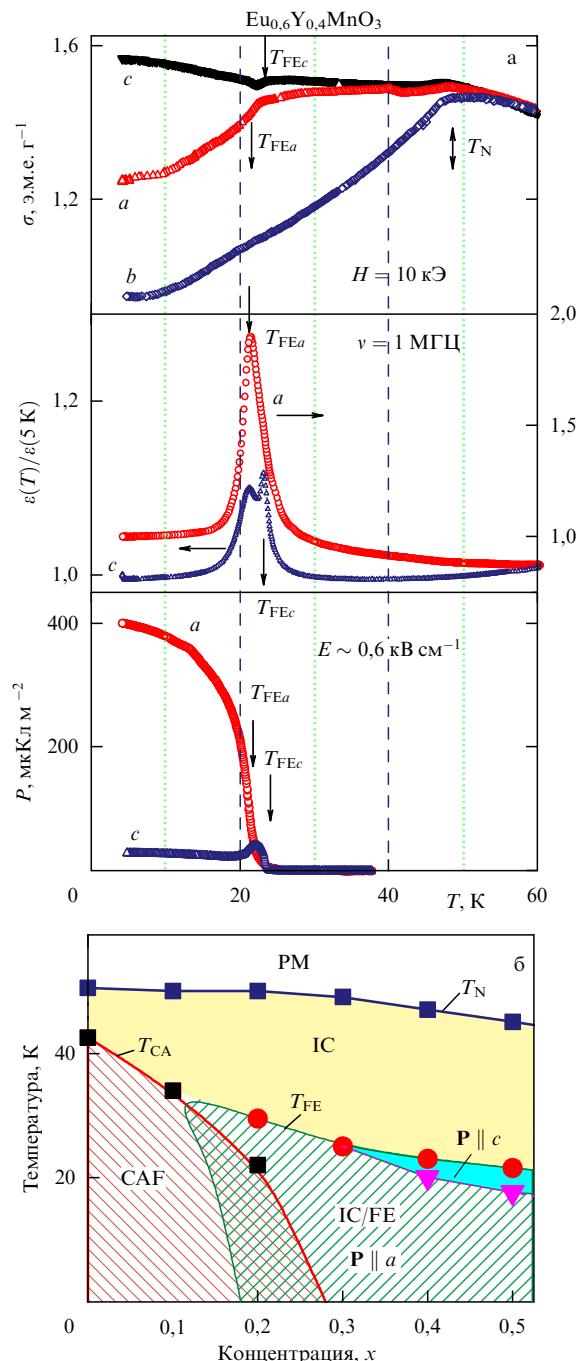


Рис. 4. (а) Температурные зависимости намагниченности σ (в поле 10 кЭ), диэлектрической проницаемости ε (на частоте $v = 1$ МГц) и электрической поляризации P кристалла $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{MnO}_3$. Обозначения на кривых a , b , c соответствуют кристаллографическим осям, вдоль которых измерялись соответствующие величины. При пироэлектрических измерениях поляризации кристалл предварительно охлаждался в электрическом поле $E \approx 0.6$ кВ см $^{-1}$. Стрелками обозначены фазовые переходы. (б) Фазовая T – x -диаграмма систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$. PM — парамагнитная фаза, IC — синусоидальная несоразмерная, IC/FE — сегнетоэлектрическая спиральная (циклоидная), CAF — скошенная антиферромагнитная.

($x \sim 0.2$) поведение системы имеет ярко выраженный гистерезисный характер и зависит от предыстории: при охлаждении в отсутствие поля вплоть до самых низких температур реализуется FE-фаза, а при охлаждении в небольшом поле $\mathbf{H} \parallel c$ (~ 1 кЭ) происходит переход в

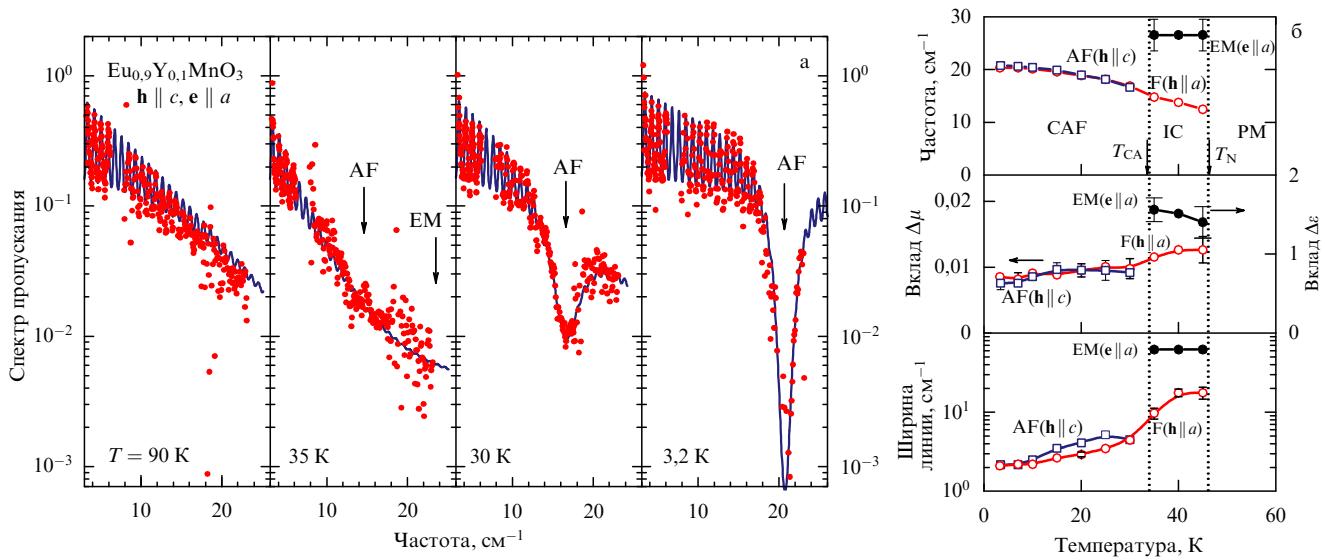


Рис. 5. (а) Температурная эволюция спектров пропускания $\text{Eu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnO}_3$ в поляризации $e \parallel a$, $h \parallel c$ в процессе фазовых переходов из парамагнитного состояния (PM) в синусоидальную несоразмерную фазу (IC) и затем в антиферромагнитное скошенное состояние (CAF); точки — экспериментальные результаты, кривые — теоретические. (б) Температурные зависимости резонансных частот, ширин линий и соответствующих вкладов в диэлектрическую или магнитную проницаемость электромагнона (EM) и квазиферромагнитной (F) и квазиантиферромагнитной (AF) мод АФМР. Вертикальными пунктирными прямыми обозначены границы фаз.

скошенную антиферромагнитную фазу. На рисунке 4б приведена фазовая T – x -диаграмма, иллюстрирующая обнаруженные магнитные и электрические состояния в системе $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$.

Обратимся теперь к терагерцевым спектроскопическим свойствам $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ (см. также [15, 16]). На рисунке 5а приведены примеры спектров пропускания для слаболегированного $\text{Eu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnO}_3$ в поляризации $e \parallel a$, $h \parallel c$, в котором согласно фазовой диаграмме сначала происходит фазовый переход в синусоидальную несоразмерную (IC) фазу, а затем — в обычное антиферромагнитное скошенное состояние (CAF). Видно, что с понижением температуры в синусоидальной фазе ($T \approx 35$ К) возникает широкая полоса поглощения, представляющая собой электромагнитную моду (EM), возбуждаемую высокочастотным полем $e \parallel a$. При фазовом переходе в скошенную антиферромагнитную фазу электромагнит исчезает, образец просветляется и появляется относительно узкая линия поглощения (при $T \approx 30$ К), представляющая собой квазиантиферромагнитную моду АФМР, возбуждаемую магнитным полем $h \parallel c$. При дальнейшем понижении температуры частота этой моды возрастает, а ширина убывает.

На рисунке 5б представлены температурные зависимости параметров электромагнона и квазиферромагнитной (F) и квазиантиферромагнитной (AF) мод АФМР, которые были получены путём обработки спектров пропускания с использованием для частотной дисперсии диэлектрической ε и магнитной μ проницаемостей модели осциллятора. Отметим релаксационный характер электромагнитной моды, ширина линии которой превышает частоту, а также заметный вклад этой моды, $\Delta\varepsilon \sim 1,5$, в диэлектрическую проницаемость. Обратим внимание также на существенное уменьшение ширины линий F- и AF-мод АФМР при переходе в скошенное антиферромагнитное состояние.

При более высоких концентрациях иттрия, когда основным состоянием системы при низких температу-

рах становится циклоидальная сегнетоэлектрическая фаза с поляризацией вдоль оси a , электромагноны, как и в TbMnO_3 , представляют собой хорошо определённые интенсивные резонансные моды, наблюдаемые при $e \parallel a$. На рисунке 6 приведены в качестве примера низкотемпературные спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0,2$ и $0,5$, которые наглядно демонстрируют эти моды. Они имеют близкие частоты, а вклад их в диэлектрическую проницаемость существенно возрастает с увеличением концентрации x : от $\Delta\varepsilon \sim 2$ при $x = 0,2$ до $\Delta\varepsilon \sim 7-8$ при $x = 0,5$, что указывает на усиление соответствующего магнитоэлектрического взаимодействия.

Хотя последовательной микроскопической теории, описывающей механизмы возникновения сегнетоэлектрического взаимодействия и динамической связи в рассматриваемых мультиферионах, ещё не разработано, однако уже ясно, что вектор электрической поляризации возникает из-за нарушения центросимметричности системы в результате появления в определённом температурном интервале несоизмеримых с кристаллической решёткой циклоидальных магнитных структур. В настоящее время наиболее широко привлекается к рассмотрению обменно-релятивистское неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие, которое приводит к появлению локального вектора поляризации $\mathbf{p} \sim [\mathbf{e}_{ij}[\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j]]$ при неколлинеарном расположении соседних спинов, где \mathbf{e}_{ij} — вектор, соединяющий спины \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j [23, 25, 26] (обратное взаимодействие Дзялошинского). Суммарный вектор поляризации для такой циклоидальной структуры оказывается пропорциональным векторному произведению волнового вектора магнитной структуры \mathbf{k} и нормали к плоскости вращения спинов \mathbf{e} : $\mathbf{P} \sim [\mathbf{e}\mathbf{k}]$ [23]. В континуальном приближении, как показывает теоретико-групповой анализ, наблюдаемые сегнетоэлектрические свойства данных мультиферионов обусловлены неоднородным магнитоэлектрическим взаимодействием

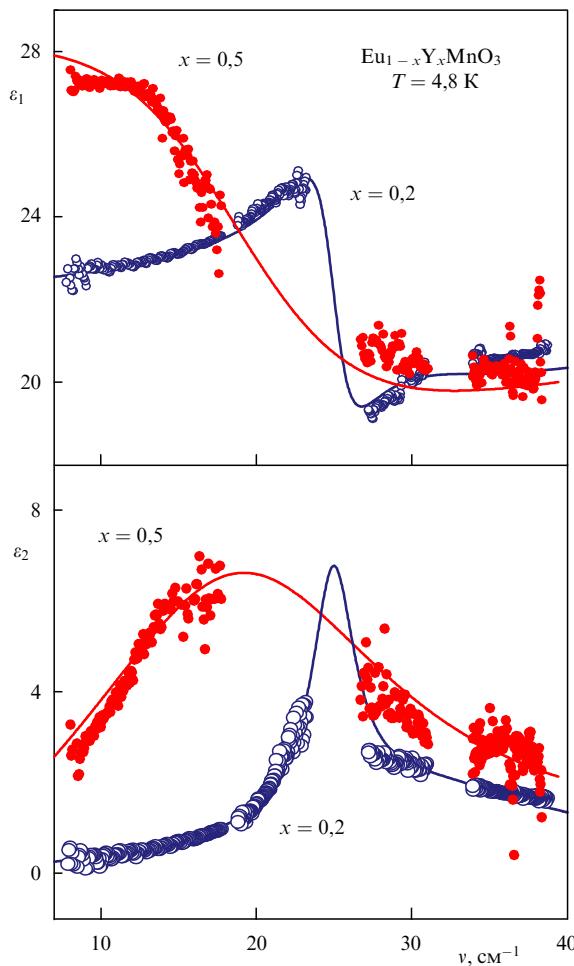


Рис. 6. Электромагнитная мода в спектрах действительной (ε_1) и мнимой (ε_2) частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(v) = \varepsilon_1(v) + i\varepsilon_2(v)$ вдоль a -оси мультиферроиков $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0,2$ и $0,5$ в циклоидальной сегнетоэлектрической фазе. Точки — экспериментальные данные, кривые — результаты расчёта.

лифшицевского типа

$$\Phi_{\text{me}} = -a_x P_x \left(A_x \frac{\partial A_y}{\partial y} - A_y \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \\ - a_z P_z \left(A_z \frac{\partial A_y}{\partial y} - A_y \frac{\partial A_z}{\partial y} \right),$$

где \mathbf{A} — вектор антиферромагнетизма [12, 20], которое приводит как к спонтанной поляризации, так и определяет вклад в диэлектрическую проницаемость и связь однородного электрического поля со спиновыми возбуждениями. При таком магнитоэлектрическом взаимодействии смена плоскости вращения спинов Mn^{3+} в циклоиде $bc \rightarrow ab$ должна приводить к изменению условия возбуждения электромагнитов ($\mathbf{e} \parallel a \rightarrow \mathbf{e} \parallel c$), однако, как показывают наши и другие исследования, этого не происходит и электромагниты наблюдаются только при поляризации $\mathbf{e} \parallel a$. Это означает, что возможен и другой тип магнитоэлектрической связи, который недавно был предложен в работе [22]. Этот тип магнитоэлектрической связи, имеющий обменное происхождение, связан с особенностями кристаллической структуры и определяет вклад в диэлектрическую проницаемость вдоль

оси a , независимо от ориентации циклоиды. Однако, как выяснилось, этот вклад дают только высоколежащие спиновые возбуждения, соответствующие границе зоны Бриллюэна. Поэтому полной ясности в том, какую роль играют магнитоэлектрические взаимодействия такого типа в формировании отклика электромагнитов, пока нет, и требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 09-02-01355, Бел_a-08-02-90060) и Программы РАН "Квантовая макрофизика".

Список литературы

1. Fiebig M *J. Phys. D* **38** R123 (2005)
2. Tokura Y *Science* **312** 1481 (2006)
3. Cheong S-W, Mostovoy M *Nature Mater.* **6** 13 (2007)
4. Khomskii D I *J. Magn. Magn. Mater.* **306** 1 (2006)
5. Ramesh R, Spaldin N A *Nature Mater.* **6** 21 (2007)
6. Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* **137** 415 (1982) [Smolen-skii G A, Chupis I E *Sov. Phys. Usp.* **25** 475 (1982)]
7. Kimura T et al. *Nature* **426** 55 (2003)
8. Goto T et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 257201 (2004)
9. Kimura T, Lashley J C, Ramirez A P *Phys. Rev. B* **73** 220401(R) (2006)
10. Кадомцева А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **81** 22 (2005) [Kadomtseva A M et al. *JETP Lett.* **81** 19 (2005)]
11. Kenzelmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 087206 (2005)
12. Pimenov A et al. *Nature Phys.* **2** 97 (2006)
13. Sushkov A B et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 027202 (2007)
14. Aguilar R V et al. *Phys. Rev. B* **76** 060404(R) (2007)
15. Pimenov A et al. *Phys. Rev. B* **77** 014438 (2008)
16. Мухин А А и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71** 1658 (2007) [Mukhin A A et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 1617 (2007)]
17. Kida N et al. *Phys. Rev. B* **78** 104414 (2008)
18. Sénff D et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 137206 (2007)
19. Sénff D et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434212 (2008)
20. Pimenov A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434209 (2008)
21. Takahashi Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 187201 (2008)
22. Aguilar R V et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 047203 (2009)
23. Mostovoy M *Phys. Rev. Lett.* **96** 067601 (2006)
24. Harris A B *Phys. Rev. B* **76** 054447 (2007)
25. Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205 (2005)
26. Sergienko I A, Dagotto E *Phys. Rev. B* **73** 094434 (2006)
27. Katsura H, Balatsky A V, Nagaosa N *Phys. Rev. Lett.* **98** 027203 (2007)
28. Chenglong Jia et al. *Phys. Rev. B* **76** 144424 (2007)
29. Ivanov Yu et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e130 (2006)
30. Hemberger J et al. *Phys. Rev. B* **75** 035118 (2007)
31. Pimenov A et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 107203 (2009)
32. Volkov A A et al. *Infrared Phys.* **25** 369 (1985)
33. Kozlov G V, Volkov A A "Coherent source submillimeter wave spectroscopy", in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids* (Ed. G Grüner) (Berlin: Springer, 1998) p. 51
34. Gorshunov B et al. *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **26** 1217 (2005)

PACS numbers: 63.20.2e, 68.35.Rh, **75.80.+q**, 77.55.1f, **77.80.-e**
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200908k.0909

Гетероэпитаксиальные плёнки мультиферроика феррита висмута, дopedированного неодимом

В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, Ю.И. Юзюк

Возможность существования спонтанных магнитных моментов и поляризации не противоречит общим критериям возникновения ферромагнетизма и сегнетоэлектри-

чества в отдельности. Магнитное упорядочение определяется обменным взаимодействием электронных спинов, а сегнетоэлектрическое — перераспределением зарядовой плотности в кристаллической решётке. Феррит висмута (BiFeO_3) — один из первых сегнетомагнетиков, в котором было обнаружено сегнетоэлектрическое [1, 2] и антиферромагнитное [3, 4] упорядочение с уникально высокими температурами электрического ($T_c = 1083$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочения, но высокая электропроводность образцов затрудняла их исследование и практическое применение [5].

При комнатной температуре кристаллическая структура монокристалла феррита висмута описывается пространственной группой $R\bar{3}c$. Ромбоэдрическая элементарная ячейка ($a = 0,562$ нм, $\alpha = 59,35^\circ$) содержит две формулярные единицы. Спонтанная поляризация ориентирована в направлении [111] псевдокубической пировской ячейки. Антиферромагнитное упорядочение G-типа возникает так, что магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально антипараллельную ориентацию, поворачиваются по спирали, ориентированной вдоль направления [101]. Согласно данным по дифракции нейтронов [6] период этой циклоиды 62 нм. Взаимодействие спиновых волн с оптическими фононами в монокристаллах BiFeO_3 недавно исследовалось методами рассеяния света [7].

В последнее время интерес к ферриту висмута резко возрос, что связано с обнаружением в плёнках этого соединения гигантского магнитоэлектрического (МЭ) эффекта — возникновения намагниченности под действием электрического поля [8] — и гигантской магнитоёмкости — возникновения электрической поляризации под действием магнитного поля [9]. В обычных условиях эти эффекты не наблюдаются вследствие наличия циклоиды — пространственно модулированной структуры, в которой векторы намагниченности подрешёток периодически меняют направление от точки к точке. Наличие циклоиды приводит к тому, что в среднем по объёму линейный МЭ-эффект и спонтанная намагниченность равны нулю [10]. Наблюдаемый магнитоэлектрический эффект в плёнках BiFeO_3 с наноразмерной толщиной указывает на разрушение пространственно модулированной структуры в плёнках, вызванное высокими внутренними деформационными полями из-за несоответствия параметров решётки плёнки и подложки и связанной с этим деформацией элементарной ячейки [11, 12]. Эти напряжения в наноразмерных плёнках вследствие электрострикции приводят к появлению дополнительного вклада в поляризацию. Подобный эффект имеет место в сегнетоэластиках. Поэтому наличие магнитного упорядочения, перераспределение зарядовой плотности и электрострикции приводят к появлению новых свойств гетероструктур на основе сегнетомагнетиков (по современной терминологии — мультиферроиков), важных с точки зрения практического использования.

Таким образом, разработка способов синтеза и кристаллизации гетероструктур мультиферроиков на различных подложках становится актуальной задачей. Для реального применения плёнок мультиферроиков необходимо, чтобы сегнетоэлектрическая поляризация, пьезоэлектрический коэффициент и намагниченность имели достаточно высокие значения, так же как и магнитоэлектрическое взаимодействие.

В последние годы мультиферроидные материалы с высокими значениями физических характеристик были получены легированием традиционного однофазного мультиферроика BiFeO_3 различными ионами редкоземельных металлов [12, 13]. Легирование ионами неодима способствует подавлению циклоидальной структуры и может приводить к увеличению остаточной поляризации и намагниченности насыщения [13], а также к уменьшению сегнетоэлектрического коэрцитивного поля и токов утечки [12].

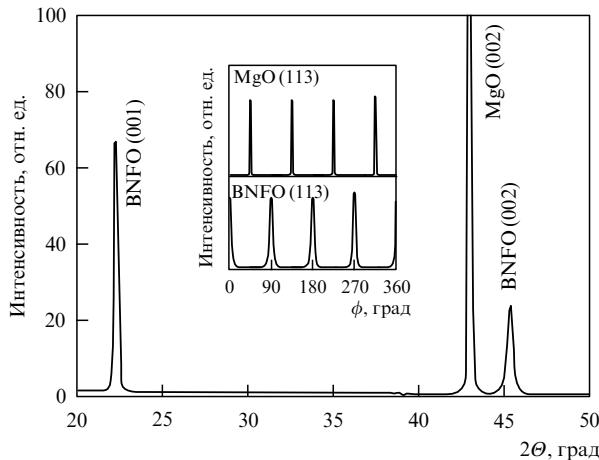
В настоящем докладе представлены результаты по получению и исследованию гетероэпитаксиальных плёнок мультиферроика BiFeO_3 , легированного неодимом, на монокристаллических подложках MgO .

Для получения плёнок $(\text{Bi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02})\text{FeO}_3$ (BNFO) на (001)-срезах монокристаллов MgO нами использовалась методика высокочастотного (ВЧ) распыления стехиометрических керамических мишней того же состава при повышенных давлениях кислорода, которая ранее была успешно применена для получения эпитаксиальных плёнок титаната бария-стронция (BST) [14]. Основное отличие используемой методики осаждения от известных состояло в том, что для обеспечения роста плёнок использовался сильноточный ВЧ-разряд. Подводимая ВЧ-мощность (73 Вт см^{-2}), специальная геометрия электродов, высокое давление кислорода ($0,6$ торр) позволяли распылять оксид на кластерном уровне и создавать в плазме дисперсную фазу исходного оксида, которая служит паровой фазой для растущей плёнки. Основное отличие получения гетероструктур титаната бария-стронция от получения BNFO — это влияние температуры подложки на синтез и кристаллизацию плёнки. В структурах титаната бария-стронция повышение температуры от 300°C до 700°C приводило к последовательному увеличению степени структурного совершенства плёнок: рентгеноаморфная — поликристаллическая — текстуринированная — монокристаллическая. Тогда как в структурах на основе BNFO при повышении температуры подложки от 340°C до 550°C наблюдалась обратная последовательность: монокристаллические плёнки, текстуринированные плёнки, поликристаллические плёнки и плёнки, состоящие из смеси оксидов.

Измерение состава мишени и плёнок проводилось с помощью анализатора "Comebach-micro". В качестве эталона использовался монокристалл BiFeO_3 . Концентрация неодима в плёнках совпадала с концентрацией в мишени с точностью до 1 %.

Структурное совершенство плёнок, параметры элементарной ячейки в направлениях нормали к плоскости подложки и в плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между плёнкой и подложкой при комнатной температуре устанавливались рентгенографированием на дифрактометре ДРОН-7 ($\Theta - 2\Theta$ -метод, съёмка симметричных и асимметричных брэгговских отражений, K_α -излучение Cu). Осаждение плёнок BNFO на MgO (100) показало, что пороговая температура подложки в процессе напыления для монокристаллического роста плёнки составляет 350°C , что ниже температур как сегнетоэлектрического, так и антиферромагнитного фазовых переходов. Повышение температуры до значений более чем 500°C приводит к конденсации плёнки в виде смеси простых оксидов.

Рентгено-дифракционный спектр ($\Theta - 2\Theta$ -сканирование) монокристаллической плёнки BNFO толщиной



35 нм на подложке MgO(100) в интервале углов от 20° до 50° приведён на рис. 1. На рентгенограмме присутствуют только отражения (001) и (002) перовскитной фазы BNFO и отражение (002) от подложки, что свидетельствует о том, что ось [001] пленки параллельна оси [001] подложки MgO. Вертикальное разориентирование пленки относительно нормали к подложке, определённое по ширинам кривых качания, составляет $\sim 1^\circ$.

Для доказательства факта гетероэпитаксиального роста, определения азимутального разориентирования пленки и ориентационных соотношений между пленкой и подложкой использовался метод φ -сканирования псевдокубических отражений (113) пленки и отражений (113) подложки. Соответствующие рентгенограммы отражений (113) от пленки и подложки представлены на вставке рис. 1. В пленке присутствует только одна азимутальная ориентация пленки относительно подложки: ось [001] пленки параллельна оси [001] подложки MgO, а оси [100] и [010] пленки ориентированы вдоль направлений [110] и [110] подложки соответственно. Поэтому на рентгенограмме (см. вставку на рис. 1) присутствует четыре отражения при повороте образца в своей плоскости на угол 360° , но отражения от пленки и подложки смещены на угол 45° относительно друг друга.

Для более точного определения параметра элементарной ячейки пленки c в направлении нормали к пленке рентгено-дифракционным методом использовались отражения (001)-типа. Для определения параметров ячейки пленки в плоскости подложки ab использовался асимметричный метод съёмки отражений типа (024). Рентгено-дифракционное исследование при комнатной температуре пленок BNFO с различной толщиной на подложках MgO(001) выявило наличие особенностей в зависимостях параметров элементарной ячейки пленки как вдоль нормали к плоскости подложки, так и в плоскости подложки. Параметры элементарной ячейки рассчитаны в тетрагональном приближении. Как показано на рис. 2, в области толщин от 20 нм до 650 нм параметр решётки c пленок BNFO вдоль нормали к плоскости подложки уменьшается, а параметры в плоскости подложки $a = b$ увеличиваются при возрастании толщины пленки. В области малых толщин параметр

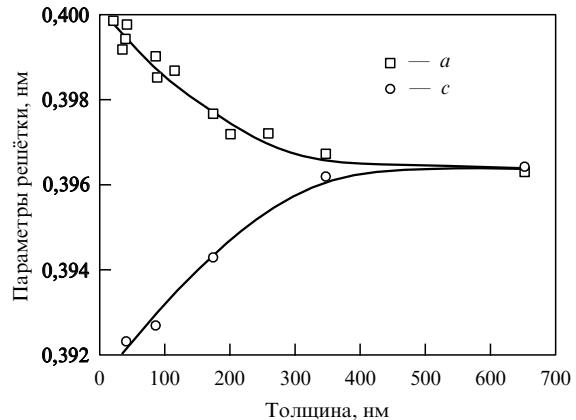


Рис. 2. Зависимость параметров решётки по нормали к поверхности пленки и в плоскости пленки от толщины пленки.

решётки с пленок больше, чем параметр решётки перовскитной подъячейки ромбоэдрически искажённой фазы объёмного образца (0,3964 нм), а параметр a — меньше, что свидетельствует о присутствии в пленках сжимающих напряжений в плоскости подложки. Для очень толстых пленок BNFO на MgO(001) параметры элементарной ячейки релаксируют к параметрам объёмного состояния.

Здесь следует заметить, что на практике подложка MgO (структуре типа NaCl, параметр решётки $a = 0,4212$ нм) в основном используется для создания растягивающих напряжений в пленках BST, что много-кратно подтверждалось различными авторами, в том числе нами. Учитывая близость параметров решёток BST и BNFO, такое поведение параметров элементарной ячейки пленок BNFO при уменьшении толщины пленок трудно объяснить в рамках представлений о доминирующем влиянии несоответствия параметров решётки пленки и подложки.

Следует отметить, что эпитаксиальный рост перовскитов на подложках MgO(001) анализировался теоретически в [15], где было показано, что энергетически более выгодно, с точки зрения минимизации напряжений и существенного уменьшения плотности дислокаций несоответствия в пленке, такое сопряжение ячейки пленки и подложки, при котором ячейка пленки перовскита PbTiO₃ развернута на угол 45° относительно MgO в плоскости сопряжения. Однако в пленках сегнетоэлектрических перовскитов BST на подложках MgO, исследованных нами ранее [14], рост пленок всегда происходил при параллельном сопряжении осей пленки и подложки. Эпитаксиальный рост с разворотом кристаллографических осей пленки относительно подложки MgO является специфической особенностью пленок BNFO, причины которой ещё предстоит выяснить. В пленках феррита висмута на других подложках таких эффектов сопряжения не наблюдалось.

Для исследования диэлектрических характеристик пленок на их поверхность наносились планарные электроды с помощью методов контактной фотолитографии и ионно-лучевого распыления алюминия с подслоем ванадия. Планарные электроды представляли собой встречноштыревую структуру с алюминиевыми электродами толщиной около 0,3 мкм. Встречноштыревой планарный конденсатор состоял из 470 штырей с ди-

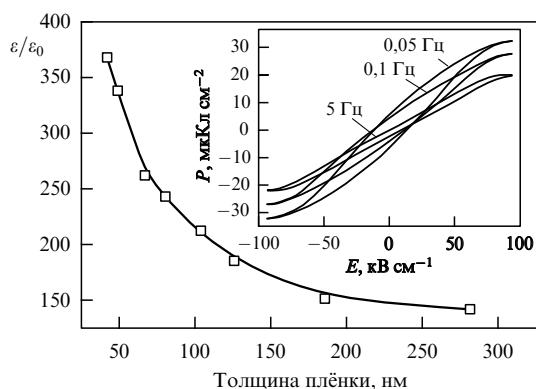


Рис. 3. Влияние толщины плёнки BNFO на её диэлектрическую проницаемость. На вставке показаны петли диэлектрического гистерезиса.

электрическим зазором между ними 0,65–0,75 мкм при длине каждого штыря 140 мкм и его ширине 1,55–1,75 мкм. Реальные геометрические размеры планарного конденсатора для вычисления диэлектрической проницаемости после литографического процесса определялись на микроскопе "Leitz Latimet". Ёмкость, проводимость и токи утечки планарных конденсаторов измерялись на измерителе параметров полупроводниковых приборов "Keightley 4200SCS" на частоте 1 МГц с помощью зондовой станции РМ-5 MicroTec. Результаты измерений топологии электродов и ёмкости использовались для расчёта диэлектрической проницаемости по формулам, приведённым в работе [16].

Токи утечки по постоянному току во всех исследуемых образцах не превышали 10^{-9} А при внешнем напряжении на планарных электродах 45 В, а тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц составлял всего 0,08. Зависимость диэлектрической проницаемости от толщины плёнки представлена на рис. 3. На вставке рис. 3 показаны петли диэлектрического гистерезиса (толщина плёнки 70 нм), из которых видно, что на частоте 0,05 Гц остаточная поляризация составляла 7 мКл см⁻², а с возрастанием частоты уменьшалась до 2 мКл см⁻² при частоте 5 Гц и оставалась неизменной при частотах вплоть до 10^3 Гц. Полученные на наших образцах петли диэлектрического гистерезиса отличаются от представленных в работе [8] для плёнок того же состава, которые даже при высоких частотах остаются "прямоугольными". Формы петель диэлектрического гистерезиса, приведённые в работе [12], занимают промежуточное положение по отношению к рассмотренным выше, однако в последней работе приложенное электрическое поле было на порядок большим. Следует заметить, что формы петель диэлектрического гистерезиса, измеренных в обычной структуре конденсатора (металл–диэлектрик–металл) и при планарной структуре электродов, должны существенно различаться вследствие принципиально различного распределения поля. Исследование процессов переключения поляризации в планарных конденсаторах практически только начинается, несмотря на то, что практическое использование гетероструктур BNFO на диэлектрических подложках возможно только при такой топологии электродов.

Фононные спектры плёнок исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры микро-КРС возбуждались поляризованным

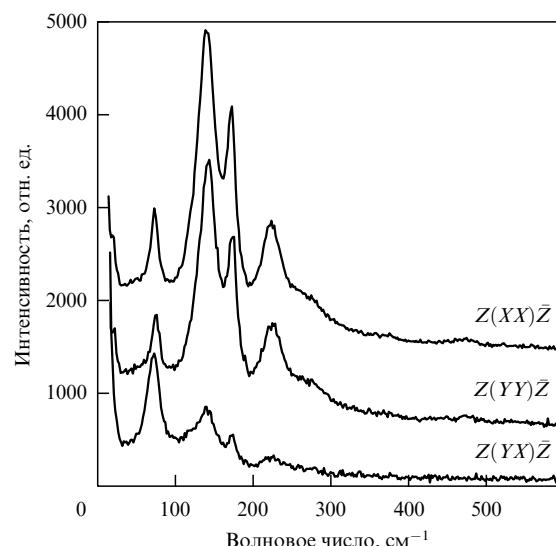


Рис. 4. Поляризованные спектры КРС плёнки BNFO в геометриях нормального обратного рассеяния.

излучением аргонового лазера ($\lambda = 514,5$ нм) и регистрировались однопроходным спектрометром "Renishaw", оснащённым фильтром NExT (Near-Excitation Tuneable filter) для анализа низкочастотной области спектров. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа "Leica", диаметр сфокусированного пучка на образце составлял 2 мкм. Поляризованные спектры КРС были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки MgO. Использованная далее система координат была выбрана следующим образом: $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$.

Спектры КРС плёнки BNFO толщиной 270 нм, полученные в геометрии нормального обратного рассеяния, в которой падающий луч направлен по нормали к поверхности плёнки вдоль оси Z , приведены на рис. 4. Поляризованные спектры этой плёнки содержат все линии, наблюдавшиеся ранее в спектрах монокристалла феррита висмута при комнатной температуре [17]. Элементарная ячейка ромбодиэдрального монокристалла феррита висмута содержит две формульные единицы. Предсказанные фактор-групповым анализом оптические моды $4A_1 + 9E$ были идентифицированы в спектрах монокристалла [17]. Допирание неодимом практически не влияет на фононные спектры.

В спектрах плёнки BNFO не наблюдается каких-либо заметных сдвигов частот оптических мод, свидетельствующих о сильных механических напряжениях плёнки. Это, по-видимому, обусловлено описанным выше специфическим сопряжением плёнки с кристаллической решёткой MgO. В спектрах обратного рассеяния от торца плёнки, приведённых на рис. 5, в геометрии рассеяния $Y(XZ)\bar{Y}$ наблюдается линия 74 cm^{-1} , происходящая от компоненты E(TO) мягкой моды, и три интенсивные линии: 142 , 171 и 225 cm^{-1} , которые происходят от мод A_1 -симметрии ромбодиэдральной фазы монокристалла BiFeO_3 [17]. Спектры КРС двух диагональных ориентаций ($Y(XX)\bar{Y}$ и $Y(ZZ)\bar{Y}$) практически эквивалентны, что также исключает тетрагональную с-доменную структуру плёнки.

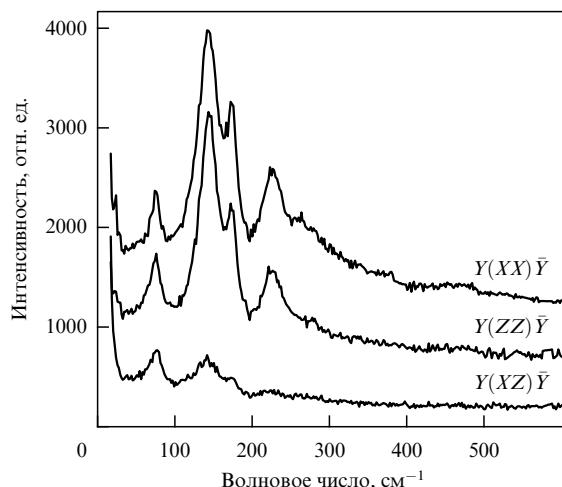


Рис. 5. Поляризованные спектры КРС плёнки BNFO в геометриях обратного рассеяния от торца плёнки.

Важной особенностью спектров плёнки BNFO на MgO является их поляризационная зависимость, не наблюдавшаяся ранее в плёнках чистого или дopedированного неодимом феррита висмута. Так, в спектрах КРС поликристаллических ромбоэдрических плёнок BNFO на подложках Pt/TiO₂/SiO₂/Si [12] и плёнок чистого BiFeO₃ на LaNiO₃/SrTiO₃ [18] поляризационной зависимости не наблюдалось вследствие поликристаллического характера плёнок. Спектры тетрагональных *c*-доменных плёнок BiFeO₃, выращенных на подложках SrTiO₃(001) [19], были поляризованы в соответствии с правилами отбора для тетрагональной точечной группы *P4mm*. А именно, в геометрии рассеяния *Y(XZ)Ȳ* (система координат совпадает с выбранной нами) наблюдаются моды только Е-симметрии. Спектр КРС, соответствующий геометрии *Z(YX)Ȳ*, содержит только слабые линии, появляющиеся из диагональных геометрий вследствие поляризационных нарушений, а собственных линий, соответствующих данному типу симметрии, обнаружено не было, что подтверждает тетрагональную симметрию плёнки с направлением поляризации вдоль [001] в плёнке на подложке SrTiO₃(001).

Поляризационные характеристики спектров КРС исключают ромбоэдрическую симметрию плёнки BNFO на MgO. Кроме того, наличие интенсивных линий в геометрии рассеяния *Z(YX)Ȳ* в нашей плёнке BNFO однозначно свидетельствует о том, что плёнка на MgO не является тетрагональной *c*-доменной. Как показано на рис. 4, низкочастотная мода (72 cm^{-1}) в геометрии *Z(YX)Ȳ* почти вдвое шире по сравнению с низкочастотным пиком в спектре *Z(YY)Ȳ*, частота которого составляет 75 cm^{-1} . Этот факт свидетельствует о расщеплении E(TO)-моды ромбоэдрической фазы феррита висмута на две компоненты, проявляющиеся в различных геомет-

риях рассеяния, что возможно только в результате понижения симметрии плёнки BNFO до орторомбической или моноклинной. Спектры в геометриях *Z(YY)Ȳ* и *Z(XX)Ȳ* практически эквивалентны, а разворот образца вокруг оси *Z* на угол 45° не влияет на поляризационные характеристики спектров, что, по-видимому, обусловлено сложной 90° -ной доменной структурой. Наличие в спектре *Z(YX)Ȳ* интенсивной компоненты мягкой моды предполагает направление спонтанной поляризации в плоскости плёнки или, по крайней мере, наличие компоненты поляризации в плоскости.

Симметрийный анализ структурных искажений, индуцированных разворотом кислородных октаэдров и полярными смещениями катионов, в плёнках перовскитов на кубических подложках выполнен недавно в [20], где перечислены более 30 возможных фаз. Для определения симметрии плёнок феррита висмута, dopedированного неодимом, на монокристаллических подложках MgO(001) необходимы прецизионные структурные исследования. Поскольку в плёнках разрушение спиновой циклоиды может происходить за счёт механических напряжений, то особый интерес представляют исследования плёнок с различной толщиной.

Список литературы

1. Веневцев Ю Н, Жданов Г С, Соловьев С П *Кристаллография* **5** 520 (1960)
2. Смоленский Г А и др. *ФТТ* **2** 2982 (1960) [Smolenskii G A et al. *Sov. Phys. Solid State* **2** 2651 (1960)]
3. Смоленский Г А и др. *ЖЭТФ* **43** 877 (1962) [Smolenskii G A et al. *Sov. Phys. JETP* **16** 622 (1963)]
4. Киселев С В, Озеров Р П, Жданов Г С *ДАН СССР* **145** 1255 (1962) [Kiselev S V, Ozerov R P, Zhdanov G S *Sov. Phys. Dokl.* **7** 742 (1963)]
5. Рогинская Ю Е и др. *ЖЭТФ* **50** 69 (1966) [Roginskaya Yu E et al. *Sov. Phys. JETP* **23** 47 (1966)]
6. Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E *J. Phys. C* **15** 4835 (1982)
7. Cazayous M et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 037601 (2008)
8. Wang J et al. *Science* **299** 1719 (2003)
9. Kimura T et al. *Nature* **426** 55 (2003)
10. Кадомцева А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 705 (2004) [Kadomtseva A M et al. *JETP Lett.* **79** 571 (2004)]
11. Зvezdin A K, Пятаков А П *УФН* **174** 465 (2004) [Zvezdin A K, Pyatakov A P *Phys. Usp.* **47** 416 (2004)]
12. Yuan G L et al. *J. Appl. Phys.* **101** 024106 (2007)
13. Huang F et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 242914 (2006)
14. Мухортов В М, Юзюк Ю И *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение* (Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008)
15. Lahoche L et al. *J. Appl. Phys.* **91** 4973 (2002)
16. Вендик О Г, Зубко С П, Никольский М А *ЖТФ* **69** (4) 1 (1999) [Vendik O G, Zubko S P, Nikol'skii M A *Tech. Phys.* **44** 349 (1999)]
17. Fukumura H et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e367 (2007)
18. Yang Y et al. *J. Appl. Phys.* **103** 093532 (2008)
19. Singh M K, Ryu S, Jang H M *Phys. Rev. B* **72** 132101 (2005)
20. Широков В Б, Юзюк Ю И, Леманов В В *ФТТ* **51** 972 (2009) [Shirokov V B, Yuzyuk Yu I, Lemanov V V *Phys. Solid State* **51** 1025 (2009)]