

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

На правах рукописи

Пятаков Александр Павлович

**МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И ФЛЕКСОМАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ И МАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

МОСКВА — 2013

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1. Магнитоэлектрические явления в магнитоупорядоченных средах	18
1.1.1. Линейный МЭ эффект	18
1.1.2. Мультиферроики и магнитоэлектрические явления в них	22
1.1.3. Мультиферроики с пространственно модулированными спиновыми структурами. Спин-флексоэлектрический эффект	27
1.1.4. Микроскопические механизмы магнитоиндуцированной электрической поляризации	32
1.1.5. Магнитоэлектрические свойства интерфейсов	34
1.1.6. Доменные границы	37
1.2. Высокотемпературные мультиферроики и магнитоэлектрические материалы перспективные для приложений	40
1.2.1. Перовскитоподобные мультиферроики. Феррит висмута.	40
1.2.2. Другие высокотемпературные магнитоэлектрические материалы	52
1.3. Возможные практические применения магнитоэлектрических материалов	54
1.3.1. Сенсоры магнитного поля	54
1.3.2. Электрически переключаемые постоянные магниты	56
1.3.3. Устройства магнитной памяти и спиновой электроники	57
1.3.4. Устройства СВЧ техники, магноники и магнитофотоники	61
1.3.5. Беспроводная передача энергии и энергосберегающие технологии	65
Выводы к обзору литературы	68
ГЛАВА 2. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОМАГНЕТИКЕ BiFeO_3	69
2.1. Симметричный подход к описанию сегнетоэлектрических, магнитных и магнитоэлектрических свойств BiFeO_3	71
2.2. Микроскопический механизм возникновения неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия в феррите висмута и перовскитоподобных материалах	77
2.3. Термодинамический потенциал мультиферроика. Пространственно модулированная спиновая структура (ПМСС)	81
2.4. Индуцированный магнитным полем фазовый переход: Спиновая циклоида - однородное антиферромагнитное состояние	87
2.5. Магнитно-резонансные исследования феррита висмута	93
2.5.1. Измерения спектров антиферромагнитного резонанса в сильных магнитных полях. Экспериментальная установка	93
2.5.2. Результаты измерений АФМР спектров в сильных магнитных полях	95
2.5.3. Теоретический анализ спектров антиферромагнитного резонанса	98
2.6. Возникновение слабого ферромагнетизма при разрушении пространственно модулированной структуры в сильных полях	100
2.6.1. Экспериментальная зависимость	100
2.6.2. Теоретический анализ кривой намагничивания	102
2.7. Скачки электрической поляризации при магнитоиндуцированном фазовом переходе с подавлением циклоиды. Спин-флексоэлектрический эффект	105
2.8. Подавление спиновой циклоиды в пленках феррита висмута. Фазовый	107

переход, индуцированный механическим напряжением	
2.9 Выводы к главе 2	113
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МИКРОМАГНИТНЫХ СТРУКТУР	117
3.1. Магнитоэлектрические свойства доменных стенок в пленках феррит - гранатов	117
3.1.1. Исследуемые образцы	118
3.1.2. Методика эксперимента	121
3.1.3. Перемещение магнитных доменных границ под действием электрического поля	125
3.1.4. Обсуждение экспериментальных результатов. Теоретическая модель явления	130
3.1.5. Наклон плоскости доменных границ в электрическом поле	136
3.1.6. Переключение электрической полярности доменных границ в пленках феррит-гранатов с помощью магнитного поля	138
3.2. Электрическая поляризация микромагнитных структур размерности меньшей двух	144
3.2.1. Магнитный вихрь в электрическом поле	145
3.2.2. Линия Блоха	148
3.2.3. Точка Блоха	151
Выводы к главе 3	152
ГЛАВА 4. МАГНИТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ	156
4.1. Кристаллическая структура и симметрия редкоземельных боратов	156
4.2. Магнитная симметрия ниже антиферромагнитного фазового перехода в редкоземельных ферроборатах	158
4.3. Магнитная анизотропия и фазовые переходы в редкоземельных ферроборатах	163
4.3.1. Ферробораты с анизотропией типа легкая ось. Спин-флоп.	164
4.3.2. Ферробораты с анизотропией типа легкая плоскость	165
4.3.3. Ферробораты с конкурирующими магнитными анизотропными взаимодействиями	169
4.4. Различные факторы, влияющие на величину магнитоэлектрических эффектов в редкоземельных ферроборатах	175
4.4.1. Вклады подсистем ионов редкой земли и ионов железа в магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов	175
4.4.2. Связь анизотропии редкоземельного иона с величиной магнитоэлектрических эффектов в ферроборатах	177
4.4.3. Проявление поля f-d обмена в полевых зависимостях магнитоэлектрической поляризации.	177
Выводы к главе 4	179
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	185

Список сокращений, используемых в диссертации

АСМ – атомно-силовая микроскопия (атомно-силовой микроскоп)

АФМР – антиферромагнитный резонанс

ВБЛ – вертикальная линия Блоха

ДГ – доменная граница

МЭ – магнитоэлектрический (-ая) (-ое)

ПМСС – пространственно модулированная спиновая структура

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия (сканирующий зондовый микроскоп)

СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр

ЦМД – цилиндрический магнитный домен

ЭОП – электронно-оптический преобразователь

Р-четность (нечетность) – пространственная четность (инвариантность относительно инверсии)

Т-четность (нечетность) – временная четность (инвариантность относительно инверсии времени)

Введение

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Давно замечено, что три класса кристаллических твердых тел: ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на различную природу возникающих в них упорядочений, демонстрируют целый ряд сходных свойств: возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестности фазового перехода в упорядоченное состояние, наличие гистерезиса и др. Японским ученым Кетзиро Аизу они были объединены в один класс веществ с общим названием *ферроики*, по наличию в английских наименованиях (ferromagnetics, ferroelastics, ferroelectrics) общей приставки «ферро». *Мультиферроики* – класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. В диссертационной работе рассмотрены материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением – *сегнетомагнетики*, которые в настоящее время чаще называют по имени более широкого класса мультиферроиками. Связь между магнитной и электрической подсистемой в мультиферроиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических (МЭ) эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала, и наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Результаты исследований, начавшихся сразу после открытия магнитоэлектрических эффектов и синтеза первых сегнетомагнетиков в конце 50-х – начале 60-х годов прошлого века, отражены в ранних обзорах и монографиях Г.А. Смоленского, И.Е. Чупис, В.В. Гагулина, Ю.Н. Веневцева и др. Вплоть до начала текущего столетия магнитоэлектрики и мультиферроики представляли интерес для сравнительно узкого круга специалистов, так как малые величины магнитоэлектрических эффектов и низкие температуры, при которых они проявлялись, не позволяли говорить об их практическом применении. Наблюдающийся в последние годы всплеск исследовательской активности в этой области, названный «магнитоэлектрическим ренессансом», нашел свое выражение в многочисленных обзорах и специальных выпусках журналов, посвященных мультиферроикам. Он связан, с одной стороны, с существенным прогрессом в понимании механизмов магнитоэлектрического взаимодействия в мультиферроиках, с другой стороны – с обнаружением материалов, которые при комнатных температурах и в умеренных магнитных полях проявляют магнитоэлектрические свойства, что породило ожидания

конкретных практических приложений магнитоэлектриков в спиновой электронике, магнитной памяти и сенсорной технике.

В то же время общее количество высокотемпературных мультиферроиков до сих пор остается небольшим, а те, что проявляют магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре, характеризуются малой (или нулевой) намагниченностью и значительными потерями за счет конечной проводимости. В связи с этим актуален поиск новых сценариев реализации магнитоэлектрических явлений в твердом теле, среди которых особого внимания заслуживает механизм образования электрической поляризации, связанный с пространственно модулированными спиновыми структурами (спиновыми циклоидами), аналогичный флексоэлектрическому эффекту в жидких кристаллах, в которых подобная изгибу (лат. flexion) искажение ориентационной структуры, соответствующая циклоидальной пространственной модуляции директора, порождает электрическую поляризацию (рис.1). Возникновение электрической поляризации при пространственной модуляции магнитного параметра порядка называют *флексомагнитоэлектрическим* (неоднородным магнитоэлектрическим) эффектом. Это явление универсально для всех магнитоупорядоченных сред и действует не только в мультиферроиках, но и в centrosymmetric магнитных диэлектриках, что позволяет существенно расширить класс магнитоэлектрических объектов.

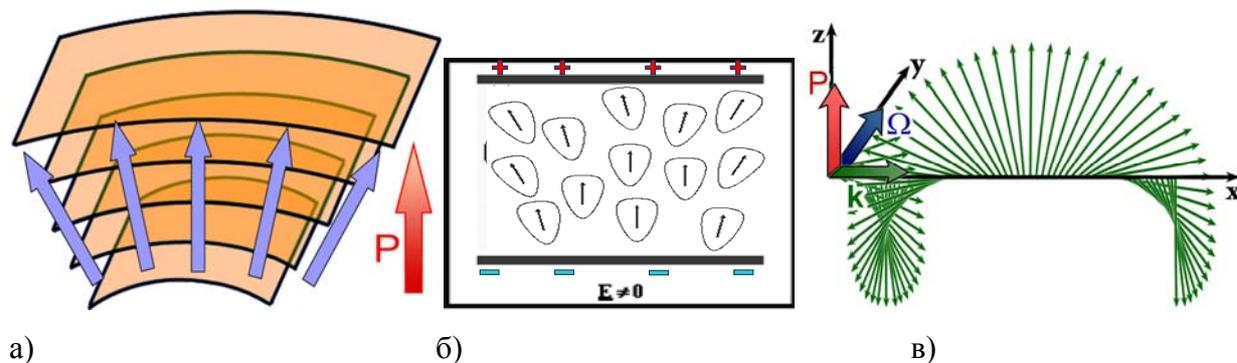


Рис. 1. Флексоэлектрический эффект: а) в диэлектриках за счет возникновения градиента механической деформации при изгибе б) в жидких кристаллах при пространственной модуляции директора, указывающего ориентацию молекул в) в магнитоупорядоченных средах при возникновении спиновой циклоиды. \mathbf{P} — электрическая поляризация, \mathbf{E} — электрическое поле, \mathbf{k} — направление модуляции магнитного параметра порядка, $\mathbf{\Omega}$ — нормаль к плоскости разворота магнитного параметра порядка.

В средах без центра симметрии, но без выделенного полярного направления магнитное упорядочение также может порождать электрическую поляризацию. Это проявляется в сегнетоэлектрических аномалиях, которые наблюдаются в разнообразных спонтанных и магнитоиндуцированных спин-переориентационных фазовых переходах, реализующихся в редкоземельных магнетиках. Наконец, представляет интерес изучение свойств

модифицированных материалов на основе уже найденных высокотемпературных магнитоэлектриков и мультиферроиков, поскольку добавление примесей, а также изготовление их в виде тонких пленок, приводит к существенному изменению их свойств.

Целью диссертационной работы является установление новых механизмов магнитоэлектрических эффектов в мультиферроиках и магнитных диэлектриках, для достижения которой в работе решались следующие **задачи**:

- Теоретическое рассмотрение магнитоэлектрических эффектов, наблюдаемых при магнитных фазовых переходах, связанных с подавлением и возникновением спиновой циклоиды в магнитном поле. Экспериментальное исследование таких фазовых переходов в феррите висмута методом антиферромагнитного резонанса и нахождение условий их реализации.
- Теоретическое исследование магнитной структуры тонких пленок феррита висмута, обладающих улучшенными магнитоэлектрическими свойствами, необходимым условием реализации которых является подавление спиновой циклоиды и установление однородной антиферромагнитной структуры. Определение критических механических напряжений, при которых в пленке однородная антиферромагнитная структура становится энергетически более выгодной;
- Теоретическое исследование электрической поляризации, ассоциированной с магнитными неоднородностями и микромагнитными структурами, такими как доменные границы, вертикальные линии Блоха, магнитные вихри;
- Экспериментальное изучение эффектов влияния электрического поля на магнитную доменную структуру в пленках феррит-гранатов: управляемое электрическим полем перемещение магнитных доменных границ, наклон плоскости доменных границ;
- Анализ механизмов магнитоэлектрических эффектов в редкоземельных ферроборатах и роли редкоземельных ионов в магнитоэлектрических взаимодействиях. Теоретическое исследование спин-переориентационных фазовых переходов, при которых в этом классе соединений наблюдаются аномалии в зависимостях электрической поляризации от магнитного поля.

Рассмотрение магнитных фазовых переходов и магнитоэлектрических эффектов, связанных с пространственно модулированными спиновыми структурами в магнитоэлектрических материалах ведется на примере соединения BiFeO_3 (феррит висмута). Такой выбор обусловлен тем, что феррит висмута, благодаря своей относительно простой

химической и кристаллической структуре и большому разнообразию наблюдаемых в нем магнитоэлектрических эффектов, удобен как модельный объект для теоретических исследований. Так, в нем возможно одновременное существование слабого ферромагнетизма и линейного магнитоэлектрического эффекта. Еще одним замечательным свойством феррита висмута является существование в нем спиновой циклоиды, порожденной спонтанной электрической поляризацией вследствие флексомагнитоэлектрического эффекта. Кроме того, феррит висмута представляет практический интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что связано с рекордно высокими температурами электрического ($T_c=1083$ К) и магнитного ($T_N=643$ К) упорядочений.

Электрическая поляризация, ассоциированная с микромагнитными структурами, исследовалась на примере пленок феррит-гранатов, являющихся классическим объектом микромагнитных исследований вследствие простоты визуализации в них доменных структур с помощью магнитооптических методов. Наблюдение в пленках феррит-гранатов электромагнитооптических эффектов на магнитных доменных границах давало основание к поиску в них нового типа магнитоэлектрических явлений, связанного с магнитными неоднородностями.

Влияние редкоземельных ионов на магнитоэлектрические эффекты в мультиферроиках в наилучшей степени иллюстрирует семейство редкоземельных ферроборатов. В этом недавно открытом классе мультиферроиков наблюдается большое разнообразие магнитных фазовых переходов, сопровождающихся магнитоэлектрическими аномалиями.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Теоретически исследованы механизмы флексомагнитоэлектрического взаимодействия и условия возникновения в мультиферроиках пространственно модулированных спиновых структур в зависимости от параметров материала (величины обменного взаимодействия, одноосной анизотропии, неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия и спонтанной намагниченности), а также внешнего магнитного поля. Данная теоретическая модель позволила впервые объяснить следующие явления, наблюдающиеся в мультиферроиках:
 - аномалии магнитоэлектрических зависимостей в мультиферроиках BiFeO_3 (феррите висмута) и BaMnF_4 , возникающие при подавлении и возникновении спиновой циклоиды, которые долгое время не находили объяснения в рамках модели, учитывающей только однородное магнитоэлектрическое взаимодействие.
 - возникновение слабого ферромагнетизма в феррите висмута в сильных магнитных полях.

- подавление пространственно модулированной спиновой структуры за счет механических напряжений, возникающих при эпитаксиальном росте пленок феррита висмута
 - возникновение спонтанной намагниченности в тонких пленках феррита висмута;
- Впервые проведены измерения в сильных магнитных полях спектров электронного спинового резонанса высокотемпературного мультиферроика BiFeO_3 , что позволило определить важные для микроскопической теории флексомагнитоэлектрического взаимодействия параметры, в частности, поле Дзялошинского-Мории $H_{DM}=120$ кЭ.
 - Экспериментально и теоретически исследованы проявления флексомагнитоэлектрического взаимодействия в микромагнетизме. Впервые экспериментально подтверждено предсказанное В.Г. Барьяхтаром и др. в 1983 году [27] наличие у магнитных доменных границ электрической поляризации, проявляющейся в их движении под действием электрического поля. Предсказан эффект зарождения и стабилизации с помощью электрического поля магнитных вихрей, а также их топологических антиподов – антивихрей, редко встречающихся в стабильном состоянии.
 - Проведено теоретическое рассмотрение механизмов магнитоэлектрических эффектов в новом классе мультиферроиков – редкоземельных ферроборатах. Установлена зависимость магнитоэлектрических свойств от типа редкоземельного иона, в частности от таких факторов, как магнитная анизотропия редкоземельного иона, а также поля обмена между ионами железа и редкой земли.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

- Фазовые переходы в мультиферроиках из пространственно модулированного магнитного состояния в однородное состояние сопровождаются скачком электрической поляризации, вызванным флексомагнитоэлектрическим эффектом, а также, при наличии локального скоса магнитных подрешеток, возникновением макроскопической намагниченности, обусловленной слабым ферромагнетизмом. В случае феррита висмута соответствующие значения намагниченности и флексомагнитоэлектрической поляризации, наблюдаемых при подавлении спиновой циклоиды в магнитном поле, в тонких пленках и в замещенных составах, составляли, соответственно ~ 5 Гс и ~ 20 мкКл/м².

- Взаимосвязь константы флексомагнитоэлектрического взаимодействия и константы антисимметричного обмена, обуславливающего слабый ферромагнетизм в феррите висмута. Оценки параметров микроскопических взаимодействий согласуются с данными магнитных, магниторезонансных и нейтронографических измерений, а также с ранее проводимыми оценками величины флексомагнитоэлектрического взаимодействия, полученными на основе данных о величине обменной жесткости и периоде спиновой циклоиды.
- Флексомагнитоэлектрическое взаимодействие оказывает существенное влияние на микромагнитные распределения в магнитных диэлектриках:
 - в тонких пленках магнитных диэлектриков оно стабилизирует структуры с одинаковым направлением разворота во всех доменных границах (стенки имеют одну киральность).
 - внешнее электрическое поле вызывает смещение магнитных доменных границ. Измерения в пленках феррит-гранатов показывают, что воздействие электрического поля ~ 1 МВ/см эквивалентно магнитному полю 50 Э.
 - электрическое поле от полосковых электродов приводит к наклону плоскости магнитных доменных границ
 - Внешнее магнитное поле вызывает трансформацию структуры доменных границ в пленках магнитных диэлектриков. Изменение киральности доменной стенки приводит к переключению ее электрической поляризации. В пленках феррит-гранатов характерные поля переключения киральности лежат в диапазоне 10-100 Э.
- Наличие в магнитных диэлектриках флексомагнитоэлектрического взаимодействия создает возможность зарождения в них магнитных вихрей и антивихрей с помощью электрического поля. Теоретический анализ показывает, что зарождение магнитного вихря (антивихря) в магнитной частице, находящейся в поле точечного электрода возникает при достижении некоторой критической разности потенциалов между электродом и подложкой пленки, на которой расположена частица. Оценка критического напряжения зарождения вихря в частицах высокотемпературного мультиферроика феррита висмута дает значение ~ 100 В.
- Магнитоэлектрические свойства редкоземельных ферроборатов определяются следующими факторами:
 - основным состоянием и анизотропией редкоземельного иона (наибольшие величины магнитоэлектрических эффектов наблюдаются для ионов с анизотропией типа легкая плоскость).

- магнитным моментом редкоземельного иона и полем f-d обмена (величина магнитоэлектрической поляризации пропорциональна их произведению).

Практическая значимость.

Задача о преобразовании электрического поля в магнитное и обратно является одной из центральных проблем в таких областях техники, как микроэлектроника, информационные системы, сенсорная техника. Вот некоторые из возможных практических приложений магнитоэлектрических эффектов, рассмотренных в диссертации:

1. Пленки феррита висмута как материалы, проявляющие свои магнитоэлектрические свойства при комнатных температурах могут использоваться в сенсорах магнитного поля, элементах магнитной памяти, а также в интегральной СВЧ технике.
2. Эффект движения магнитных доменных границ под действием электрического поля может найти применение в устройствах памяти, запись информации в которых осуществляется не перемагничиванием элемента памяти, а смещением доменной стенки (концепция памяти на доменных границах, разрабатываемая в NEC Corporation, IBM). Вместо используемых в настоящее время методов управляемого перемещения доменных границ посредством импульсов магнитного поля или спинового тока (и то и другое приводит к значительным потерям энергии) можно воспользоваться флексомагнитоэлектрическим эффектом, описанным в диссертации.
3. Предсказанный в диссертации эффект зарождения в магнитной наночастице под действием электрического поля от точечного электрода вихревого или антивихревого (в зависимости от электрической полярности) распределения намагниченности, позволяет рассматривать данную систему как прототип электрически переключаемого элемента магнитной памяти с двумя логическими состояниями.

Личный вклад автора в исследованиях магнитоэлектрических явлений микромагнитных структур являлся определяющим и состоял в постановке задач, проведении и руководстве экспериментальными исследованиями, в теоретическом анализе полученных результатов. При исследовании магнитоэлектрических явлений в феррите висмута А.П. Пятаков принимал непосредственное участие как в теоретических, так и экспериментальных исследованиях. При исследовании магнитоэлектрических явлений в редкоземельных ферроборатах роль А.П. Пятакова заключалась в теоретическом объяснении экспериментальных результатов.

Апробация результатов.

Основные результаты, изложенные в диссертации, доложены в 49 докладах (из них 11 приглашенных докладов и лекций) на всероссийских и международных конференциях: «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ – 19,20,21,22), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2005, 2008, 2011, International Conference “Functional Materials” (ICFM 2003, 2005, 2007, 2009, 2011), Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG 2004, 2007, 2010), Spin Waves 2009 2011, The International Conference on Magnetism (ICM-2006, 2009) и др.

Публикации Результаты диссертации опубликованы в 35 статьях в реферируемых научных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, содержащего выводы, списка литературы. Общий объем составляет 212 страниц текста, включающего 97 рисунков, 7 таблиц и 383 библиографические ссылки.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях в реферируемых научных журналах:

1. Ruetter B., Zvyagin S., Pyatakov A.P., Bush A., Li J.F., Belotelov V.I., Zvezdin A.K., and Viehland D., Observation of Magnetic-field Induced Phase Transition in BiFeO₃ by High-field Electron Spin Resonance: Cycloidal to Homogeneous Spin Order // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 064114.
2. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // УФН. – 2004. – Т. 174. – С. 465-470.
3. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Воробьев Г.П. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79. – С. 705-716.
4. Li J.-F., Wang J.-L., Wuttig M., Ramesh R., Wang N.-G., Ruetter B., Pyatakov A. P., Zvezdin A. K., and Viehland D., Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84 – P. 5261.
5. Viehland D., Li J.F., Zvyagin S., Pyatakov A.P., Bush A., Ruetter B., Belotelov V.I., Zvezdin A.K., Induced phase transition in BiFeO₃ by high-field electron spin resonance, //Ferroelectrics. – 2004. – V.301. – P. 229-234.
6. Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J.F., Wang N., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Cross L.E., Viehland D., Destruction of spin cycloid in (111)_c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization //Appl. Phys. Lett. – 2005 – V. 86. – P. 032511.
7. Звездин А. К., Кротов С. С., Кадомцева А. М., Воробьев Г. П., Попов Ю. Ф., Пятаков А. П., Безматерных Л. Н., Попова Е. Н., О магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолиния GdFe₃(BO₃)₄ // Письма в ЖЭТФ. – 2005. Т. 81. – С. 335-340.
8. Wang N., Cheng J., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Li J.F., Cross L.E., Viehland D. Multiferroic properties of modified BiFeO₃ - PbTiO₃ - based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization // Phys. Rev. B. – 2005. –V.72. – N.1. –P. 104434.
9. Жданов А.Г., Звездин А.К., Пятаков А.П., Косых Т.Б., Viehland D., Влияние электрического поля на магнитные переходы “несоразмерная – соразмерная фаза” в мультиферроике типа BiFeO₃ // Физика Твёрдого Тела. – 2006. – Т.48. – №.1. – С.83-89.
10. Zhdanov A.G., Kosykh T.B., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Viehland D., Peculiarities of incommensurate–commensurate phase transitions in multiferroics // JMMM. –2006. – V.300. – iss.1. – P. e437-e439.
11. Zvezdin A.K., Kadomtseva A.M., Krotov S.S., Pyatakov A.P., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P. Magnetoelectric interaction and magnetic field control of electric polarization in multiferroics //JMMM. – 2006. – V.300. – iss.1. – P.224-228.

12. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.83. вып.11. – С.600-605.
13. Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Pyatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., and Viehland D. Phase transitions in multiferroic BiFeO_3 crystals, thin-layers, and ceramics: Enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail' //Phase Transitions. –2006. –V. 79. – iss. 12. – P. 1019-1042.
14. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Pyatakov A.P., Shust V.A., Zhdanov A.G., Zvezdin A.K. Electric field control of micromagnetic structure //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 310. – iss.2. – P. 2569-2571.
15. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Пятаков А.П., Кувардин А.В., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Безматерных Л.Н. Исследование магнитоэлектрических взаимодействий в редкоземельных ферроборатах // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132. – №1. – С.134-137.
16. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В., Пятаков А.П. Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита граната //Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т.86. – №2. – С.124-127.
17. Звездин А.К., Логгинов А.С., Мешков Г.А., Пятаков А.П. Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники // Известия РАН, Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – № 11. – С. 1604-1605.
18. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films, //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. – P. 182510.
19. Logginov A., Meshkov G., Nikolaev A., Nikolaeva E., Pyatakov A., Zvezdin A., Electric Field Driven Magnetic Domain Wall Motion in Iron Garnet Films // Solid State Phenomena. – 2009. – V. 152-153 “Magnetism and magnetic materials”. – P. 143-146.
20. Pyatakov A.P., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Popov Yu.F., Krotov S.S., Zvezdin A.K., Lukina M.M., Nature of unusual spontaneous and field induced phase transitions in multiferroics RMn_2O_5 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V.321. – P. 858-860.
21. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Flexomagnetoelectric effect in bismuth ferrite //Phys. Status Solidi B. – 2009. – V. 246. – P. 1956–1960.
22. Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Магнитная анизотропия и магнитоэлектрические свойства ферроборатов $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ //ЖЭТФ. – 2009. – Т.136. – вып. 1(7). – С.80-86.
23. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты //Успехи физических наук. – 2009. – Т.179. – С. 897-904.
24. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Flexomagnetoelectric interaction in multiferroics //The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems. – 2009. – V.71. – N. 3. – P. 419-427.

25. Pyatakov A.P., Sergeev A.S., Sechin D.A., Meshkov G.A., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., Logginov A.S., Zvezdin A.K., Magnetic domain wall motion triggered by electric field. //J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – V. 200. – P. 032059.
26. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камиллов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Зvezdin A.K., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов.//Физика Низких Температур. – 2010. – Т. 36. – вып. 6. – С. 640-653.
27. Пятаков А.П., Мешков Г.А., Логгинов А.С. О возможности зарождения в магнитных диэлектриках магнитных вихрей и антивихрей с помощью электрического поля // Вестник Московского Университета, Серия 3 Физика и Астрономия. – 2010. – №4. – С. 92-94.
28. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Зvezdin A.K., Мухин А.А., Иванов В.Ю. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 138 – Вып. 2. – С. 226-230.
29. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Sergeev A.S., Sechin D.A., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., Logginov A.S., Spin Flexoelectricity and New aspects of Micromagnetism //Advances in Science and Technology. – 2010. – V. 67. 12th International Ceramics Congress Part F. – P. 149-157.
30. Pyatakov A. P., Sechin D. A., Sergeev A. S., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Logginov A. S. and Zvezdin A. K., Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films //Europhys. Letters. – 2011. – V. 93. – P. 17001.
31. Meshkov G.A., Pyatakov A. P., Belanovsky A. D., Zvezdin K. A., Logginov A. S., Writing Vortex Memory Bits Using Electric Field // Journal of the Magnetism Society of Japan. – 2012. – V. 36. – N. 1_2. – P. 46-48.
32. Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Зvezdin A.K., Гудим И.А., Темеров В.Л., Безматерных Л.Н. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства легкоплоскостных ферроборатов с малым ионным радиусом// ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – Вып. 5. – С. 930-938.
33. Pyatakov A.P., Meshkov G.A., Zvezdin A.K. Electric polarization of magnetic textures: New horizons of micromagnetism // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324. – Iss. 21. – P. 3551–3554.
34. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. On the problem of coexistence of the weak ferromagnetism and the spin flexoelectricity in multiferroic bismuth ferrite // Europhys. Letters. – 2012. – V. 99. – P. 57003
35. Пятаков А.П., Зvezdin A.K. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.

Избранные тезисы докладов на конференциях (лекции и приглашенные доклады)

1. Popov Yu. F., Kadomtseva A.M., Zvezdin A.K., Vorob'ev G.P., Pyatakov A.P., Kamilov K.I. Weak ferromagnetism discovery at modulated structure destruction for BiFeO₃. // Abstracts, MEIPIC-5 (Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals. – Sudak, 2003. – P. 31
2. Zvezdin A.K., Kadomtseva A.M., Krotov S.S., Pyatakov A.P., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P. Magnetoelectric interactions and magnetic field control of electric polarization in multiferroics. // Books of Abstract “Moscow International Symposium on Magnetism”, Moscow, 2005. – P.476
3. Pyatakov A.P. New multiferroic materials: single crystal, thin films, ceramics. // Abstracts of the International conference “Functional Materials”. – Partenit (Ukraine), 2005. – P. 164
4. Звездин А.К., Логгинов А.С., Мешков Г.А., Пятаков А.П. Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники. // Сборник трудов XX международной школы-семинара “Новые магнитные материалы микроэлектроники”. – Москва, 2006. – С. 575
5. A.P. Pyatakov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, L. Bezmaternykh, A.K. Zvezdin. Magnetoelectric interaction in multiferroic rare earth ferrobates. // EASTMAG-2007 “Magnetism on a nanoscale”, Abstract Book. – Kazan. – 2007 – P.29
6. A.K.Zvezdin, A.P. Pyatakov, Spin modulation and multiferroicity, International Conference “Functional Materials”, ICFM-2007, Abstracts, Ukraine, Crimea, Partenit October 1-6 2007. – P. 202
7. A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, Spin flexoelectricity and new physical effects it induces, // Abstracts of the International conference “Functional Materials”. – Partenit (Ukraine), 2009, P. 216
8. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Sergeev A.S., Sechin D.A., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., Logginov A.S. Spin Flexoelectricity and New aspects of Micromagnetism. // 12th International Ceramics Congress, Abstracts, part F. - Montecatini Terme (Italy), 2010. – P.149-157
9. A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov, Magnetoelectric interactions in multiferroics, International Conference on Nanoscale Magnetism ICNM-2010, September 28-2 October 2010, Book of abstract – Gebze, Turkey, 2010. – P.46
10. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Symmetry and magnetoelectric interactions in multiferroics. // “Moscow International Symposium on Magnetism” Book of Abstracts”. – Moscow, 2011. – P. 810
11. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Incommensurate Structures and Domains Walls in Multiferroics. // Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF (International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures- Russian/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity), Abstract book. – Ekaterinburg, 2012. – P. 42

Глава 1. Литературный обзор

Минувшее десятилетие характеризовалось значительным ростом активности в области исследования материалов, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1-14]. Эти годы интенсивных исследований не прошли даром: если 2000-е годы начались с вопроса «Почему так мало магнитных сегнетоэлектриков?» [1], то заканчивается первое десятилетие нынешнего века вопросом «почему их так много?» [14].

Обзор построен следующим образом. Вводная часть знакомит читателя с основными магнитоэлектрическими явлениями. В следующей части рассмотрены наиболее интересные с практической точки зрения материалы, проявляющие магнитоэлектрические свойства при комнатных температурах: материалы на основе феррита висмута, пленки ферритов гранатов и др.; последняя часть посвящена возможностям практического приложения магнитоэлектриков.

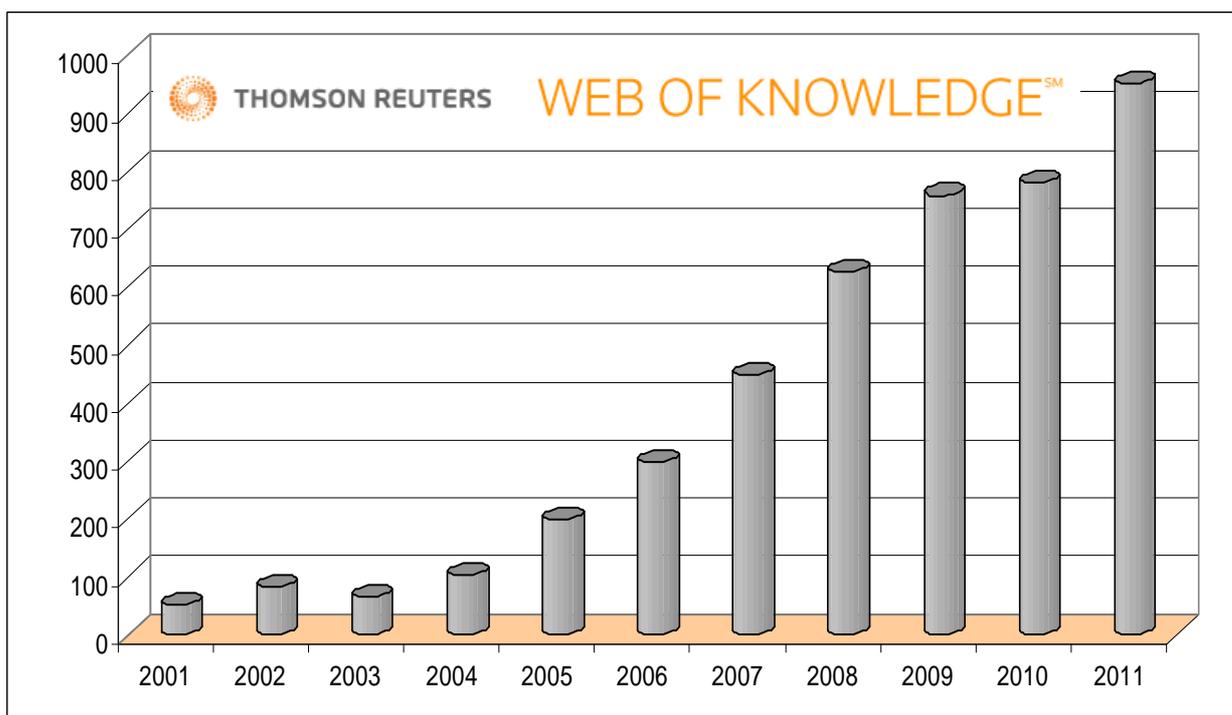


Рис. 1.1. Количество публикаций по тематике магнитоэлектрических материалов и мультиферроиков в текущем столетии (по данным ISI Web of Knowledge)

1.1. Магнитоэлектрические явления в магнитоупорядоченных средах

1.1.1. Линейный МЭ эффект

Физика магнитоэлектрических явлений, активно развиваемая в наши дни, также как и электромагнетизм, описываемый уравнениями Максвелла, относятся к фундаментальной проблеме взаимосвязи электрических и магнитных явлений. При внешней схожести этих понятий они подразумевают разные по своей природе эффекты. Электромагнитные явления тесно связаны с электродинамикой, то есть проявляются только при движении электрических зарядов, или при изменении магнитных и электрических полей во времени. Магнитоэлектрические эффекты не ограничиваются динамическими явлениями: даже статическое электрическое поле порождает намагниченность, а статическое магнитное – электрическую поляризацию. В практическом плане это может быть большим преимуществом, поскольку позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами. Возникает заманчивая возможность создания магнитов, которые бы включались и выключались подачей не тока, а постоянного электрического напряжения и, подобно постоянным магнитам, не требовали бы расхода энергии для поддержания намагниченного состояния.

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

В 1956 году Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц [24] конкретизировали понятие магнитоэлектрических материалов: так стали называться среды, симметрия которых допускает существование *линейного магнитоэлектрического эффекта*, т.е. возникновения электрической поляризации пропорциональной магнитному полю и намагниченности пропорциональной электрическому полю (обратный МЭ эффект):

$$M_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} \cdot E_j \quad (1.1 \text{ а})$$

$$P_i = \frac{\alpha_{ji}}{4\pi} \cdot H_j \quad (1.1 \text{ б})$$

где \mathbf{M} – намагниченность, \mathbf{E} – напряженность электрического поля, \mathbf{P} – поляризация, \mathbf{H} – напряженность магнитного поля, α_{ij} — тензор магнитоэлектрического эффекта.

Отметим, что формулы (1.1) связывают векторы с различными трансформационными свойствами относительно операций инверсии пространства P и времени T : полярные \mathbf{P} и \mathbf{E} , меняющие знак при инверсии пространства и остающиеся неизменными при инверсии времени (т.е. P – нечетные, T -четные) и аксиальные \mathbf{M} и \mathbf{H} (T - нечетные, P -четные). Таким образом, необходимым условием существования линейного магнитоэлектрического эффекта в веществе являлось нарушение P и T - четности по отдельности, но сохранение комбинированной PT -четности, что резко сузило круг поиска. И.Е. Дзялошинский в 1959 году теоретически предсказал существование МЭ эффекта в Cr_2O_3 [25], и через год Д.Н. Астров зафиксировал намагниченность, наведенную электрическим полем (1.1 а) [26]. Вскоре В. Фолен и Г. Радо [27], измерили в Cr_2O_3 электрическую поляризацию, наведенную магнитным полем (1.1 б). В обоих случаях эффект был продольным, т.е. наведенные поляризация и намагниченность были параллельны. Как было показано позже [28;29] в сильных магнитных полях магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 становится поперечным, что связано с фазовым переходом типа спин-флоп при котором спины, первоначально направленные вдоль главной оси c , «опрокидываются» в базисную плоскость ($\perp c$) (рис.1.2 а).

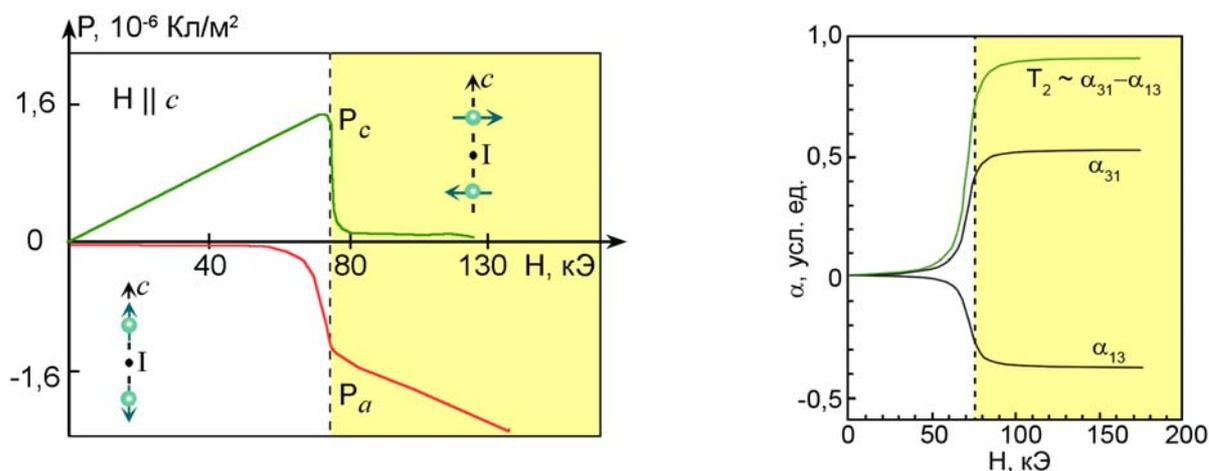


Рис. 1.2 Зависимости от магнитного поля вдоль оси c кристалла Cr_2O_3 : а) поляризаций вдоль оси «а» и «с» от магнитного поля [29]. На схематических изображениях структуры I - центр симметрии, располагающийся между двумя магнитными ионами Cr . б) недиагональные компоненты α_{13} и α_{31} тензора магнитоэлектрического эффекта и соответствующая компонента торoidalного момента T_2 . Штриховая черта разделяет два фазовых состояния: спины параллельны оси «с» (характеризуется продольным МЭ эффектом); спины перпендикулярны оси «с» (характеризуется поперечным МЭ эффектом) [39].

Магнитная структура Cr_2O_3 в обоих ориентационных состояниях представлена на рисунке 1.2 а). Обменная структура материала такова, что центр инверсии переводит ионы хрома, принадлежащие одной из двух антиферромагнитных подрешеток, в другую [25; 30]. Такую обменную магнитную структуру называют *центроантисимметричной* [31]. Таким образом, в магнитоупорядоченной фазе центральная симметрия нарушается, и становится возможным существование линейного магнитоэлектрического эффекта. Ориентационное состояние определяет структуру магнитоэлектрического тензора: в легкоосном состоянии отличны от нуля диагональные элементы тензора (продольный МЭ эффект), в легкоплоскостном – недиагональные (поперечный МЭ эффект).

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

$$\mathbf{T} = \frac{1}{10c} \int [(\mathbf{j} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - 2r^2 \mathbf{j}] d^3r \quad (1.2),$$

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

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

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} g \mu_B \sum_i [\mathbf{r}^i \times \mathbf{S}^i] \quad (1.3),$$

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

Следует отметить, что применение формулы (1.3) к задачам физики твердого тела требует некоторой осторожности: без ограничений ее можно применять только к случаю ограниченных образцов с нулевой намагниченностью. В противоположном случае тороидный момент будет зависеть от выбора начала координат, относительно которого отсчитывается момент, описываемый формулой (1.3). При рассмотрении неограниченной периодической среды, возникает проблема близкая к той, которая давно известна в теории

сегнетоэлектричества [41,42]: так же как и поляризация в сегнетоэлектриках, тороидный параметр порядка такой среды следует определять как изменение момента (1.3), возникающее под влиянием меняющихся внешних параметров или в результате фазового перехода (см., например, [43;44]).

С другой стороны в магнитоэлектрических наночастицах и мезоскопических объектах, например в металлоорганических кластерах [45,46] формулы (1.2-1.3) применимы без ограничений. Последние интересны в связи с тем, что в них может быть реализована первоначальная идея Пьера Кюри о магнитоэлектрических молекулах. Заметим также, что система, обладающая тороидным моментом, не создает внешнего поля в окружающем пространстве.

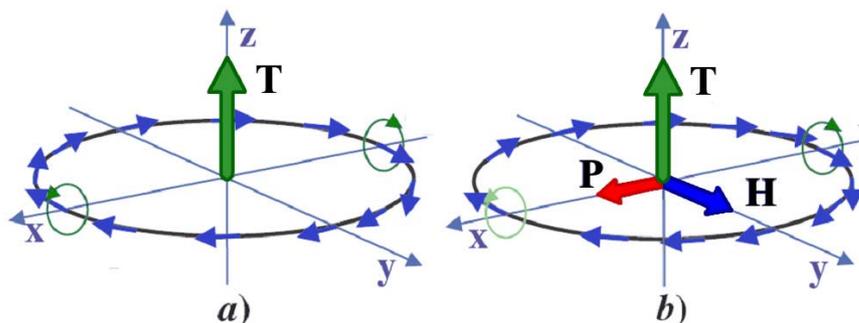


Рис. 1.3 а) тороидное упорядочение спинов б) во внешнем магнитном поле помимо намагниченности наводится электрическая поляризация P.

Наиболее наглядным образом взаимосвязь магнитоэлектрического эффекта и тороидного момента поясняет следующая схема (рис. 1.3). Пусть у нас имеется система ионов с магнитными моментами, упорядоченными по кругу (рис. 1.3 а). Приложение магнитного поля вызывает перераспределение магнитных моментов: число ионов, у которых магнитные моменты направлены по вектору поля, возрастает. Перераспределение спиновой плотности, вследствие смещения магнитных ионов, влечет за собой перераспределение зарядовой, так что возникает электрическая поляризация (рис. 1.3 б). Векторы поляризации **P**, намагниченности **M** и тороидного момента **T** образуют тройку взаимно перпендикулярных векторов.

Существует, по меньшей мере, 5 видов единиц, в которых измеряется линейный МЭ эффект: в системе СИ единицей служит с/м, в СГС это величина безразмерная ($\alpha=4\pi P/H$), используется также внесистемная единица Кл/(м²·Э). Часто в литературе используются технические единицы В/(см·Э) или В/А~0.8 В/(см·Э), для перевода которых в первые три необходимо знать диэлектрическую проницаемость материала: Кл/(м²·Э) = 0.01ε₀ В/(см·Э). Кроме того, используют рационализированные единицы СГС, в которых измеряется магнитоэлектрический эффект, определяемый как

$\alpha^r = \alpha / (4\pi) = P/H$. Такое разнообразие единиц приводит к путанице в литературе по данной тематике и ошибкам в оценке эффектов. Далее мы будем, в основном, использовать наиболее распространенные нерационализованные единицы СГС.

Максимальная величина магнитоэлектрического эффекта в классическом магнитоэлектрике хромите Cr_2O_3 составляет $\alpha = 10^{-3}$ СГС при температуре 260 К (3.7·пс/м, 20мВ/(см·Э)). Значительно большие величины магнитоэлектрических эффектов около 300·пс/м (10^{-1} в системе СГС) наблюдались в TbPO_4 [47] и в $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ [48]. В принятой терминологии такие эффекты называют *гигантскими*. Однако магнитоэлектрический эффект в данных соединениях существует только при низких температурах.

Большие значения МЭ эффекта при комнатных температурах удается получать в композитных материалах, т.е. в структурах, состоящих из чередующихся магнитострикционных и пьезоэлектрических слоев [49-53]. Такой составной материал ведет себя как эффективная магнитоэлектрическая среда, в которой МЭ взаимодействие осуществляется через механическую подсистему. Получаемые эффекты достигают значений 0.1 В/(см·Э) при постоянном магнитном поле и десятки-сотни В/(см·Э) в переменном магнитном поле на частоте электромеханического резонанса, определяемой размерами образца и параметрами композита [49,53].

1.1.2. Мультиферроики и магнитоэлектрические явления в них

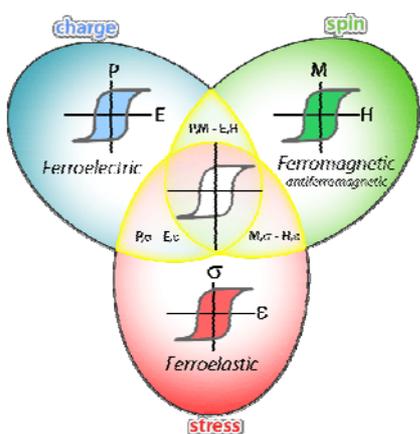


Рис.1.4 Три класса “ферро-” упорядоченных веществ: сегнетоэлектрики (ferroelectrics), ферро- (ферри- антиферро-) магнетики, сегнетоэластики (ferroelastics). Каждый из классов характеризуется соответствующими петлями гистерезиса: $P(E)$, $M(H)$, где σ , ϵ , соответственно, механические напряжение и деформация. Мультиферроики лежат на пересечениях этих множеств: $P, M - EN$ - область, соответствующая сегнетомагнетикам, $P, \sigma - E$, ϵ - сегнетоэлектрикам с сегнетоэластическими свойствами; $M, \sigma - H$, ϵ - веществам с магнитным и сегнетоэластическим упорядочениями.

Примерно в это же время, когда был обнаружен магнитоэлектрический эффект, Г.А. Смоленский и др. синтезировали первый *сегнетомагнетик* $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [54], то есть среду, в которой сосуществуют два вида упорядочения: магнитное и сегнетоэлектрическое. В настоящее время сегнетомагнетики все чаще называют по имени более

общего класса – *мультиферроиками* (рис.1.4). Термин «мультиферроик» (multiferroic) был первоначально введен Гансом Шмидом [55] для обозначения среды, в которой одновременно присутствуют хотя бы два из трех названных видов упорядочения: ферро (антиферро-) магнетики (ferro- (antiferro) magnetics), сегнетоэлектрики (ferroelectrics) сегнетоэластики (ferroelastics). Далее,

следуя сложившейся традиции, мы будем использовать термины «мультиферроик» и «сегнетомагнетик» (seignetomagnetic, ferroelectromagnet) как равнозначные.

Сосуществование сегнетоэлектрической поляризации и магнитного упорядочения возможно только в материалах с нарушенной пространственной и временной инверсией. Это существенно ограничивает число групп симметрии мультиферроиков (например, из 122 шубниковских точечных групп только для 13 разрешено одновременное существование намагниченности и электрической поляризации).

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

Сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем предполагают взаимодействие между ними. Помимо линейного эффекта, в средах с магнитным и электрическим упорядочением можно ожидать нелинейных эффектов более высокого порядка по электрическому и магнитному полю (квадратичных, кубических), а также переключения электрической поляризации магнитным полем (напр., [56,57], рис. 1.5 а) и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем [58]. Также магнитоэлектрические явления могут проявляться в виде индуцированных электрическим полем магнитных фазовых переходов [58] и обратных эффектов [59].

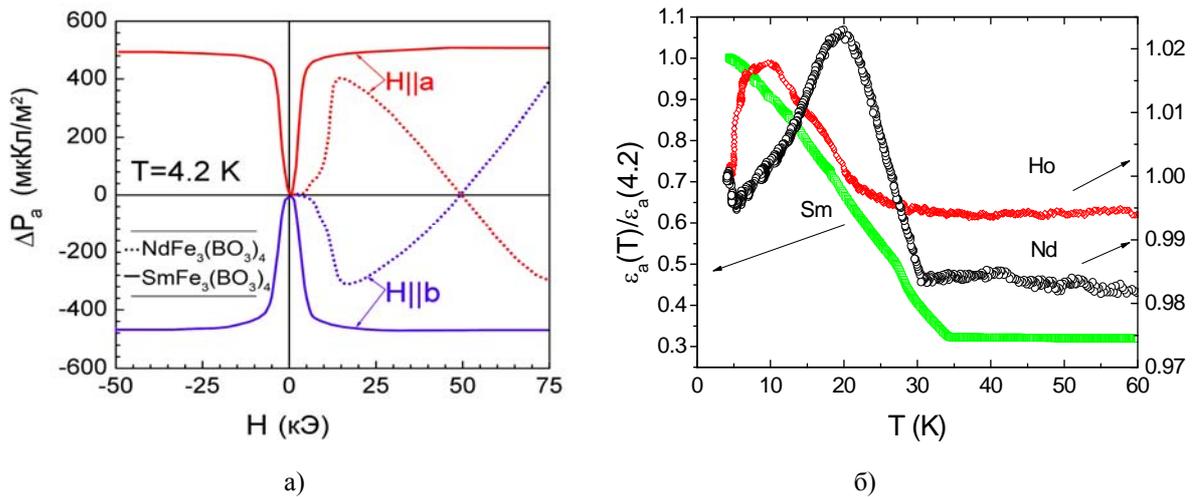


Рис. 1.5 Магнитоэлектрические и магнитодиэлектрические эффекты в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$: а) Возникновение электрической поляризации в ферроборатах самария $SmFe_3(BO_3)_4$ (сплошная линия) и неодима $NdFe_3(BO_3)_4$ (пунктирная линия) при установлении однородного антиферромагнитного упорядочения (величина поля около 10 кЭ) и переключение знака поляризации при изменении направления вектора антиферромагнетизма от оси a к оси b кристалла. [56]

б) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (нормированной на величину при 4.2К) для ферроборатов Sm, Nd, Ho. [57]

Подобные магнитоэлектрические взаимодействия описываются вкладами в термодинамический потенциал, представляющими собой инвариантные комбинации, включающие магнитный параметр порядка \mathbf{M} или антиферромагнитный вектор \mathbf{L} и электрическую поляризацию \mathbf{P} .

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

Данное взаимодействие является универсальным и должно проявляться в любом мультиферроике. Оно вызывает сдвиг температур магнитного или сегнетоэлектрического упорядочения и перенормировку величин восприимчивостей, однако оно не может, например, привести к появлению магнитоиндуцированной поляризации. Только линейный по вторичному параметру порядка (в данном случае поляризации) вклад может привести к магнитоиндуцированной поляризации и связанной с ней сильными магнитоэлектрическими эффектами. Такого типа взаимодействие естественным образом реализуется в кристалле без центра инверсии в пьезоэлектрических [60] и неполярных средах без центра симметрии в виде магнитоиндуцированной поляризации. Ярким примером последних служит активно изучаемый последнее время новый класс мультиферроиков – редкоземельные ферробораты [61-69] с общей формулой $RFe_3(BO_3)_4$

(R – редкая земля), проявляющие сегнетоэлектрические свойства ниже температуры антиферромагнитного упорядочения T_N .

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

$$f_{ME}^{Lin} = -\frac{1}{2} \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^{ijk} P^i M_s^j M_{s'}^k \quad (1.4)$$

В инвариант могут входить антиферромагнитные параметры порядка. Простейшим примером этого служит антиферромагнетик с двумя магнитными подрешетками, характеризующийся параметром порядка $\mathbf{L}=\mathbf{M}_1-\mathbf{M}_2$. В случае Cr_2O_3 , рассмотренном выше (рис. 1.2), центр симметрии кристаллохимической ячейки связывает магнитные ионы, принадлежащие различным антиферромагнитным подрешеткам, и вектор \mathbf{L} может быть одновременно P и T нечетным, т.е. возможны инварианты вида:

$$f_{ME}^{Lin1} \sim E_i H_j L_k \quad (1.5)$$

$$f_{ME}^{Lin2} \sim P_i M_j L_k \quad (1.6)$$

Инвариант (1.5) соответствует рассмотренному ранее линейному магнитоэлектрическому эффекту, а инвариант (1.6) описывает связь спонтанной намагниченности, вектора антиферромагнетизма и сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках.

При большем количестве магнитных подрешеток, операция инверсии может трансформировать одну антиферромагнитную моду L_1 в другую L_2 . В этом случае, появляется возможность составить P-нечетные комбинации из антиферромагнитных мод и выражение (1.4) принимает вид:

$$f_{ME}^{Lin3} \sim P(L_1^2 - L_2^2) \quad (1.7)$$

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

Характерным свойством мультиферроиков является также *магнитодиелектрический эффект*, то есть зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля [76]. Относительные изменения величины диэлектрической проницаемости при приложении магнитного поля одного или нескольких Тесла достигают десятков и сотен процентов в орторомбических редкоземельных манганитах RMnO_3

(R=Eu,Gd,Tb,Dy) [77] и редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ [78]. Магнитодиелектрический эффект также проявляется как изменение диэлектрической проницаемости при установлении магнитного упорядочения и возникновении сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках второго рода (рис. 1.5 б).

Вышеописанные магнитоэлектрические явления имеют место в статических электрических и магнитных полях, однако магнитоэлектрические явления наблюдаются и в высокочастотном диапазоне [79,80]. Открытие нового типа элементарных возбуждений – *электромагнонов* [81;82], которые в отличие от магнонов реагируют на электрическую, а не магнитную составляющую электромагнитной волны, обещает новые нетривиальные эффекты на высоких частотах, поскольку динамические магнитоэлектрические эффекты, в основе которых лежит изотропный гейзенберговский обмен, могут даже превышать статические, вызванные спин-орбитальным взаимодействием [83]. В теоретической работе [84] предсказывается возможность переключения электрической поляризации на пикосекундных временных масштабах с помощью импульсов терагерцового излучения.

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

Нарушение центральной симметрии в кристалле при магнитном упорядочении, являющееся необходимым условием существованием линейного магнитоэлектрического эффекта и магнитоиндуцированной электрической поляризации в мультиферроиках второго рода, приводит также к генерации второй оптической гармоники, индуцированной магнитным порядком [91-95]. Впервые такое явление наблюдали в мультиферроике первого рода – феррите висмута $BiFeO_3$ [91]: вклад от магнитного упорядочения, возникающий ниже температуры Нееля T_N , возрастал по закону

$I_{2\omega} \sim (T - T_N)^2$, достигая при низких температурах величин, на порядки превышающих вклад электрической поляризации (рис. 1.6). Такая температурная зависимость объясняется тем, что нелинейный магнитооптический отклик, характеризуемый поляризацией $P^{2\omega}$ пропорционален квадрату антиферромагнитного параметра порядка: $P^{2\omega} \sim L^2$ [96]. Метод генерации второй гармоники зарекомендовал себя как мощный инструмент исследования магнитоэлектриков и мультиферроиков [97-102], позволяющий визуализировать

сегнетоэлектрические [2, 103], магнитоэлектрические [104] и ферротороидные [105] домены.

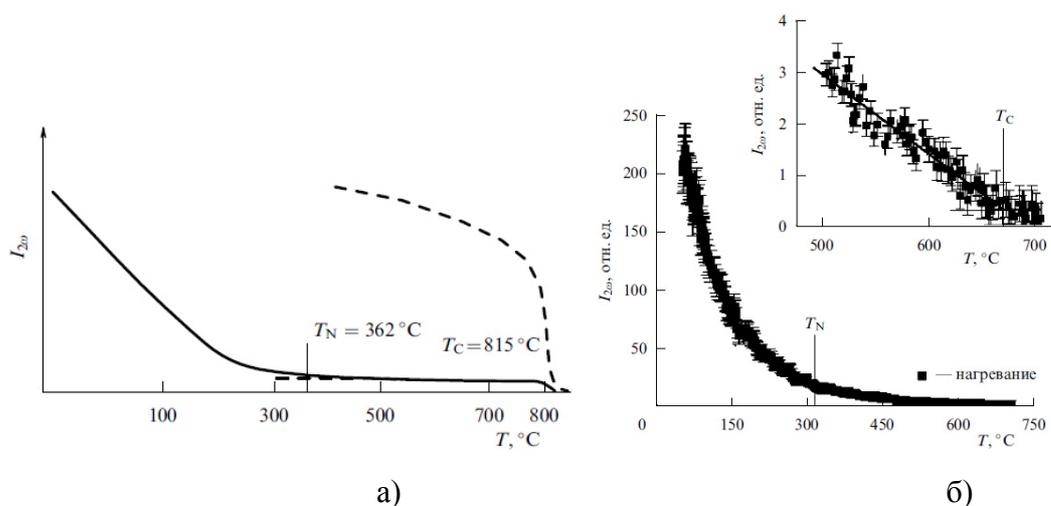


Рис. 1.6. Температурная зависимость второй оптической гармоники в феррите висмута BiFeO_3 (сплошная линия) T_N – температура магнитного упорядочения, T_C – температура сегнетоэлектрического упорядочения [91]. Штриховой линией в десятикратном масштабе показана интенсивность второй гармоники ниже температуры сегнетоэлектрического упорядочения. б) Температурная зависимость для пленок феррита висмута. На вставке в увеличенном масштабе приведена интенсивность второй гармоники вблизи точки Кюри: имеет место значительное уменьшение температуры сегнетоэлектрического упорядочения вследствие механических напряжений в пленках (воспроизведено с любезного разрешения Т.В. Мурзиной [94])

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

Обширную группу мультиферроиков составляют среды с неоднородным распределением магнитного параметра порядка. Период пространственной модуляции намагниченностей подрешеток в таких веществах может на порядки и более превосходить размеры элементарной ячейки. В таких веществах имеют место магнитоэлектрические взаимодействия и другого, неоднородного типа [15, 106], описываемые линейными по электрической поляризации инвариантными комбинациями типа $P_i M_j \nabla_k M_l$. Неоднородное МЭ взаимодействие проявляется в виде пространственно модулированных спиновых структур, наведенных электрической поляризацией, или обратного эффекта – электрической поляризации индуцированной такими структурами. Последний сценарий возникновения сегнетоэлектричества настолько распространен среди мультиферроиков, что намечается тенденция делить мультиферроики на два класса не по происхождению электрической поляризации, а по типу доминирующих МЭ взаимодействий: однородного или неоднородного [107].

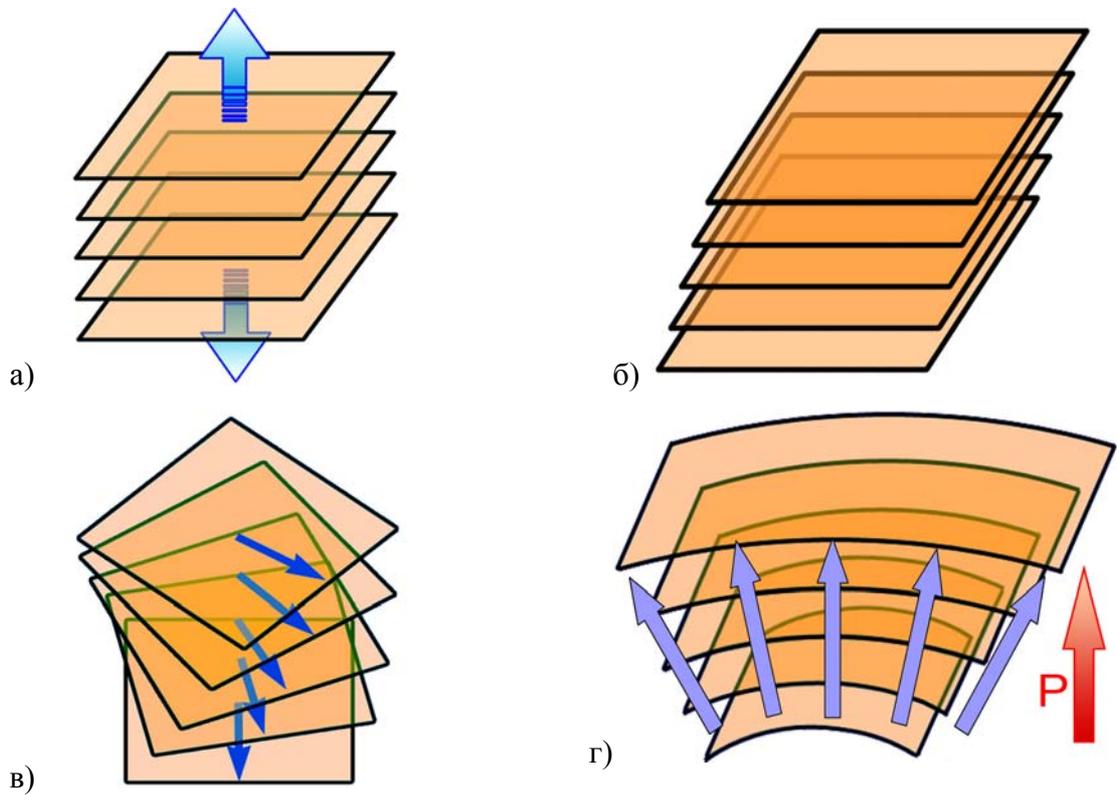


Рис. 1.7. Среди различных типов механических деформаций а) продольных б) сдвиговых в) кручения г) изгиба только последняя выделяет полярное направление в веществе

Неоднородные МЭ эффекты в симметричном плане подобны *флексозлектрическим* явлениям в кристаллах (от лат. «флексо» – изгибать), состоящим в возникновении электрической поляризации, вызванной градиентом деформации [41; 107-111].

Действительно, если рассмотреть кристалл с центром симметрии, подвергнутый внешнему механическому воздействию, то можно заметить, что только при изгибе в кристалле нарушается инверсионная симметрия и выделяется, согласно принципу Кюри, полярное направление вдоль градиента механического напряжения, что создает необходимое условие для возникновения электрической поляризации (рис. 1.7).

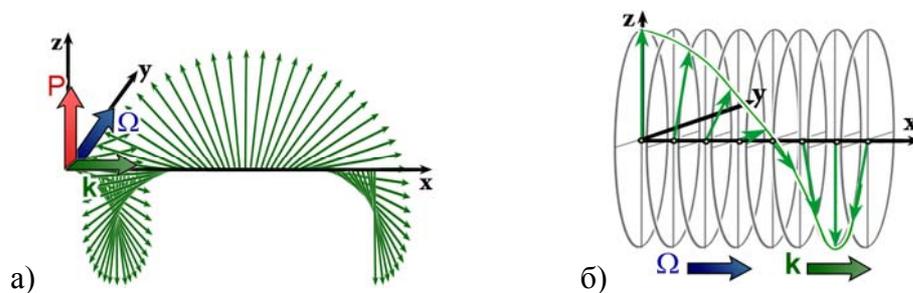


Рис. 1.8. Пространственно модулированные структуры в магнитных средах: а) спиновая циклоида б) спиновая геликоида

В случае сред с магнитным упорядочением тот же результат получается при наличии спиновой циклоиды (рис. 1.8 а), которая в отличие от геликоиды, являющейся аналогом деформации кручения (рис. 1.8 б), выделяет в кристалле полярное направление.

Для случая кубической симметрии инвариант, соответствующий неоднородному магнитоэлектрическому (флексомангнитоэлектрическому) взаимодействию принимает простой вид:

$$F_{ME}^{Inh} = \gamma(\mathbf{P} \cdot \{\mathbf{m} \operatorname{div} \mathbf{m} + \mathbf{m} \times \operatorname{rot} \mathbf{m}\}), \quad (1.8 \text{ а})$$

где γ – коэффициент неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия.

Математическая запись энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (1.8 а) в сегнетомагнетике сходна энергии флексоэлектрического взаимодействия в жидком кристалле, где в качестве параметра порядка выступает усредненное по микроскопическому объему направление оси молекулы – директор. Это еще раз подчеркивает глубокую аналогию между неоднородными магнитоэлектрическими и флексоэлектрическими явлениями, проявляющуюся в данном случае в виде сходства пространственно модулированных спиновых структур в сегнетомагнетиках, и волнами директора в нематическом жидком кристалле.

Для часто встречающегося случая симметрии с осью высшего порядка и базисной плоскостью, перпендикулярной ей, (тетрагональная и гексагональная сингония) флексомагнитоэлектрическая энергия записывается в виде:

$$F_{ME}^{Inh} = \gamma P_z (m_z (\nabla \cdot \mathbf{m}) - (\mathbf{m} \cdot \nabla) m_z), \quad (1.8 \text{ б})$$

где ось z направлена вдоль главной оси.

Воспользовавшись представлением (1.8б) и выражая единичный вектор намагниченности в сферических координатах $\mathbf{m} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, получаем, что $F_{ME} = \gamma P_z \partial \theta / \partial \xi$, где ξ – координата вдоль направления модуляции или в терминах волнового вектора пространственно модулированной спиновой структуры \mathbf{k} и нормали к плоскости разворота намагниченности $\mathbf{\Omega}$ $F_{ME} = \gamma(\mathbf{P} \cdot [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{k}])$. Электрическая поляризация в пространственно модулированных структурах представляется как их векторное произведение [112]:

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial \mathbf{E}} = \gamma \chi_e [\mathbf{k} \times \mathbf{\Omega}] \quad (1.9)$$

где χ_e – электрическая поляризуемость.

Отсюда следует, что для спиновой геликоиды (рис.1.8 б) электрическая поляризация равно нулю. Из формулы (1.9) также следует, что поляризация будет

максимальна для спиновой циклоиды, а изменение направления вращения намагниченности в циклоиде $\Omega \Rightarrow -\Omega$ приводит к переключению поляризации $P \Rightarrow -P$.

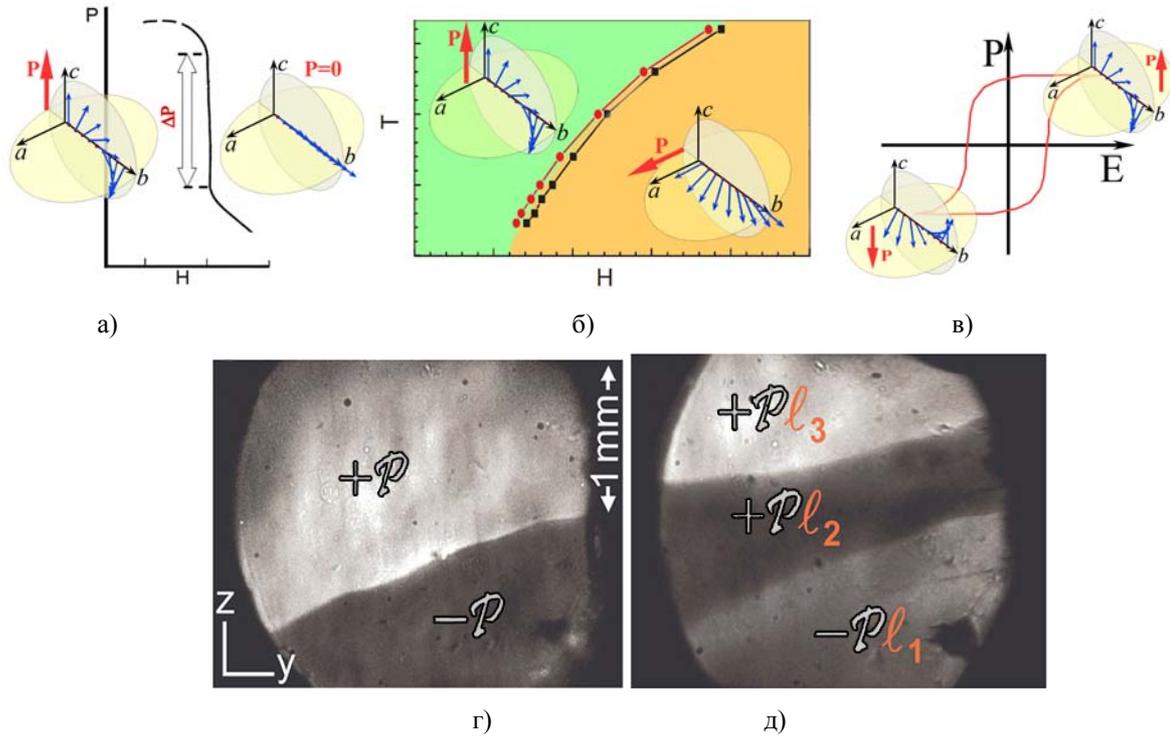


Рис. 1.9. Магнитоэлектрические эффекты, связанные со спиновыми циклоидами а) скачки поляризации при подавлении (или образовании) циклоиды б) изменение плоскости циклоиды при спин-переориентационном переходе в) изменение направления вращения циклоиды при переключении электрической поляризации, г) оптическое изображение поверхности $MnWO_4$ на второй гармонике (2.15 эВ), на котором видны сегнетоэлектрические домены, соответствующие магнитным циклоидам с противоположными направлениями разворота спина; д) изображение антиферромагнитных доменов l_1, l_2, l_3 в том же образце (вторая оптическая гармоника, 2.75 эВ).

Данный механизм образования поляризации (в литературе часто называемый «спиральным») [112] оказался очень удобной моделью для объяснения и предсказания новых магнитоэлектрических явлений [113]. Получили свое естественное объяснение скачки поляризации в феррите висмута $BiFeO_3$ [114] (рис.1.9 а) и в $BaMnF_4$ [10], а также наблюдаемые эффекты в орторомбических манганитах типа $RMnO_3$ (R – редкая земля), такие как поворот электрической поляризации на 90 градусов под действием магнитного поля, опрокидывающего плоскость спирали (рис. 1.9 б) [115,116] и эффект переключения направления вращения (векторной киральности) спиновой циклоиды под действием электрического поля [116,117] (рис. 1.9 в). Пожалуй, наиболее ярким примером флексоэлектрического механизма является наблюдение сегнетоэлектрических доменов, образованных магнитными циклоидами с противоположным направлением вращения намагниченности [118].

Наличие доменов продемонстрировано в образцах кристаллов $MnWO_4$ с помощью наблюдения на второй оптической гармонике (рис. 1.9 г) – метода, позволяющего обнаружить не только сегнетоэлектрические, но и антиферромагнитные домены, которые гораздо труднее обнаружить. Всего в образце наблюдалось восемь типов антиферромагнитных доменов, четыре из которых имеют одно направление вращения намагниченности (l_2 и l_3 на рисунке 1.9 д), а оставшиеся – противоположное (l_1 и l_2). В последнем случае доменная граница является не только антиферромагнитной, но одновременно и сегнетоэлектрической.

Спин-флексозлектрический механизм электрической поляризации присущ не только данному узкому классу мультиферроиков. Задолго до его «переоткрытия» в орторомбических манганитах на связь пространственно модулированных спиновых структур и электрической поляризации указывалось при рассмотрении причин возникновения сегнетоэлектрического упорядочения в Sr_2BeO_4 [119, 15], а также в связи с наличием спиновой циклоиды в феррите висмута $BiFeO_3$ [120]. В 2000-е годы были обнаружены десятки новых спиральных мультиферроиков, им стали посвящать специальные обзоры [121, 122, 10]. В недавней работе [109] предлагается механизм взаимного усиления флексомагнитоэлектрического и собственно флексозлектрического эффектов (последний связан со структурными искажениями в виде веерообразных разворотов кислородных октаэдров в перовскитоподобных мультиферроиках).

В большинстве соединений магнитоэлектрические эффекты, связанные с образованием, разрушением, трансформацией или переориентацией плоскости спиновых циклоид (рис. 1.9) наблюдаются при низких температурах и больших магнитных полях (единицы и десятки тесла). Однако в недавнее время стали появляться сообщения об эффектах в малых магнитных полях (единицы и десятки миллитесла) в гексаферритах $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ [123] и при комнатной температуре в $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ [124, 125].

Подкупающая простота объяснения магнитоэлектрических явлений в спиральных мультиферроиках, а также их большое распространение привели к тому, что в какой-то момент спин-флексозлектрический механизм сегнетоэлектричества стал казаться универсальным, едва ли не магнитоэлектрической парадигмой. Однако в большом числе мультиферроиков второго рода (орторомбические манганиты RMn_2O_5 , купраты, ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$, купраты $LiCu_2O_2$ и др. переключение направления вращения спина Ω никак не сказывается на знаке электрической поляризации, а поляризация возникает в магнитной фазе, когда магнитная структура соразмерна или магнитные моменты коллинеарны. Более того, в дельтафосфатах $CuFe_{1-x}Al_xO_2$, $CuCrO_2$ [126-128], а также в соединении $CaMn_2O_7$ [129] электрическая поляризация появляется вместе со

спиновой геликоидой и направлена вдоль ее оси, что, очевидно, не может быть объяснено спин-флексозлектрическим механизмом, подчиняющемся правилу (1.9). В этом случае исходная симметрия кристалла не имеет оси симметрии второго порядка в направлении перпендикулярном волновому вектору геликоиды [126], в то время как формулы (1.8,1.9) выводились для изотропного или высокосимметричного случаев.

1.1.4. Микроскопические механизмы магнитоиндуцированной электрической поляризации

В ранних исследованиях, начавшихся сразу после открытия эффекта линейного магнитоэлектрического эффекта, были предложены два основных микроскопических механизма его возникновения: одноионный и двухионный [130]. Одноионный механизм предполагает зависимость параметров спинового гамильтониана магнитного иона (в первую очередь его g -фактора) от электрического поля [131] (см. также статью G.T. Rado в сборнике [18]). Такая зависимость возникает за счет совместного действия нечетных относительно пространственной инверсии компонент кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с внешними электрическими и магнитными полями.

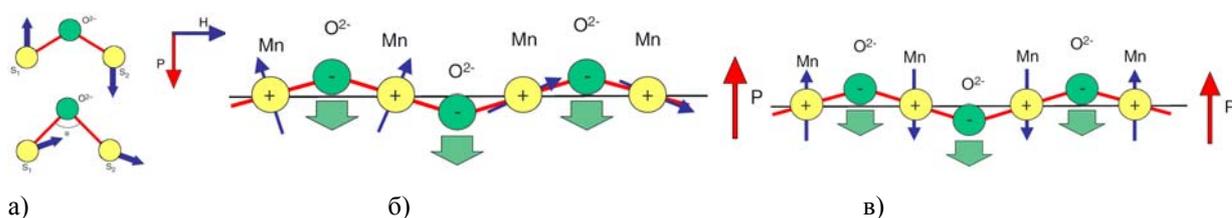


Рис.1.10 Механизмы магнитоэлектрического эффекта и магнитоиндуцированной электрической поляризации в мультиферроиках: а) полярные смещения ионов изменяют угол между связями магнитных ионов и лигандом и влияют на относительную ориентацию магнитных моментов [44] б) взаимосвязь пространственной модуляции спина и электрической поляризации вследствие релятивистского механизма [134] в) изменения углов связей и полярные смещения ионов вследствие нерелятивистского механизма [137].

Двухионный механизм использует зависимость обменных взаимодействий (изотропного гейзенберговского [132] и антисимметричного [133]) от координат магнитных ионов и промежуточных лигандов (например, кислорода). Одноионный механизм широко представлен в редкоземельных материалах, а междвухионный является доминирующим в материалах, магнитные свойства которых определяются d -ионами (Fe, Ni, Co, Mn и др.). В работе [130] представлен обзор работ, в которых изучены эти механизмы.

В последнее время привлекли к себе внимание механизмы, связанные с антисимметричным обменом Дзялошинского-Мории ($\mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$) (рис. 1.10 а) [121,7]. Они стали актуальными в связи с исследованиями новых магнитоэлектрических материалов с несоразмерной магнитной структурой [134], в которых направление магнитного момента ионов меняется от точки к точке с периодом, не кратным периоду кристаллической решетки и, как правило, намного превосходящим его (рис. 1.10 б). Смещение иона лиганда, согласно известной формуле Кеффера [135,136] $\mathbf{D} \sim [\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]$, где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ – радиус-векторы, направленные из иона лиганда к магнитным ионам, приводит к изменению величины вектора Дзялошинского, что влечет за собой скос антиферромагнитных подрешеток (рис. 1.10 а). Возможен и обратный эффект: возникновение поляризации под действием магнитного поля. Антисимметричный обмен Дзялошинского-Мории также ответственен за наблюдаемую в спиральных мультиферроиках взаимосвязь спиновых циклоид и электрической поляризации (рис. 1.10 б).

Для магнитоэлектрического взаимодействия, обусловленного симметричным обменом Гейзенберга, описываемого скалярным произведением спинов взаимодействующих ионов ($\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$), никакого вращения спинов не требуется. Электрическая поляризация, обусловленная нерелятивистским (обменно-стрикционным [137]) механизмом, может возникать даже в коллинеарных структурах (рис. 1.10 в), что, впрочем, не исключает ее присутствия и в материалах с неколлинеарными или соразмерными пространственно модулированными спиновыми структурами, поскольку нерелятивистский вклад, как правило, доминирует [73].

Заметим, что в обоих (релятивистском и нерелятивистском) механизмах, электрическая поляризация может быть вызвана как смещением ионов кристаллической решетки (рис. 1.10), так и перераспределением электронной плотности [73]. О заметном электронном вкладе в электрическую поляризацию свидетельствует генерация второй оптической гармоники, позволяющая наблюдать сегнетоэлектрические домены, образованными спиновыми циклоидами с противоположными киральностями [100].

В настоящее время разрабатываются и другие методы наблюдения, позволяющие разделить электронный и ионный вклады в поляризацию. В работе [138], развита методика, которая позволяет детектировать смещения ионов на масштабах десятков и даже единиц фемтометров. В качестве объекта исследования были выбраны орторомбические манганиты TbMnO_3 , представители класса спиральных мультиферроиков. При измерениях использовалось явление интерференции двух вкладов: первый, «зарядовый», является результатом дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, второй, «магнитный», возникает в результате рассеяния лучей

на спиновой циклоиде. В результате были получены оценки смещения ионов, обусловленного спонтанной электрической поляризацией: (20 ± 3) фм, что позволяет говорить о ионном механизме сегнетоэлектричества в этом классе мультиферроиков.

1.1.5 Магнитоэлектрические свойства интерфейсов

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

Как говорил Герберт Кремер в своей нобелевской лекции: «Поверхность раздела двух сред сама по себе является устройством» (“the interface is the device”). В духе этого афоризма была предложена концепция спинового конденсатора, в котором на границе магнитного металла и диэлектрика под действием электрического поля накапливались бы поляризованные по спине электроны [139,140]. Данная реализация магнитоэлектрического эффекта внешне сходна с композитными материалами, но отличается тем, что магнитная и электрическая подсистемы не разделены пространственно, а сосуществуют, хотя и в чрезвычайно тонком слое: электрическая поляризация распространяется в толщу магнитного материала на расстояние нескольких атомных слоев, делая его магнитоэлектрическим.

В силу схожих причин диамагнитный сегнетоэлектрический материала на границе с магнитной средой может проявлять свойства мультиферроика (рис. 1.11). Такое явление было предсказано [141] и экспериментально подтверждено в структурах BaTiO_3/Fe [142] и BaTiO_3/Co [140]: спектры рассеяния рентгеновского излучения с круговой поляризацией на ионах Ti^{4+} свидетельствовали в пользу того, что магнитный порядок распространяется в сегнетоэлектрике BaTiO_3 на расстояния нескольких периодов решетки [140].

Наряду с обычными диэлектриками в последнее время интенсивно изучаются так называемые топологические изоляторы (topological insulators) [143-145], в которых для поверхностных состояний отсутствует запрещенная зона. Если на поверхность топологического диэлектрика нанести магнитную пленку, добавить в него магнитные примеси или поместить в магнитное поле, то нарушение временной инверсии приводит к

образованию запрещенной зоны и возникновению сильного магнитоэлектрического эффекта, определяемого постоянной тонкой структуры $\alpha=1/137$ [145]. Подобное магнитоэлектрическое взаимодействие рассматривалось ранее в физике элементарных частиц в связи с электродинамическими свойствами гипотетической частицы аксиона [146].

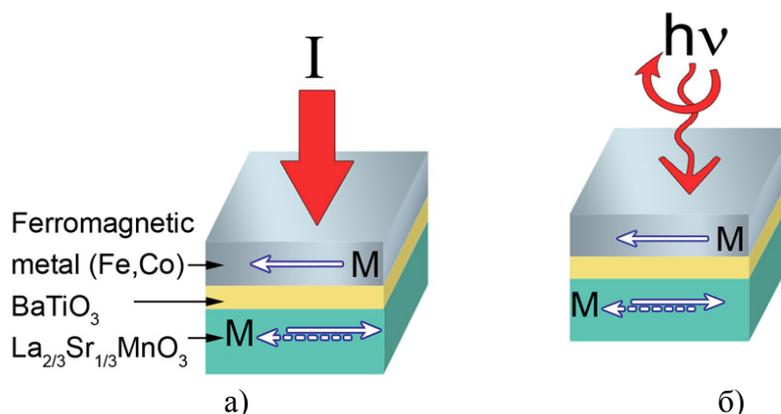


Рис.1.11 Магнитоэлектрические свойства интерфейсов: между электродами из железа (Fe) или кобальта (Co) и $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) расположен нанометровый слой титаната бария (BTO)

а) сопротивление такой структуры зависит от направления поляризации P в BTO, также как и от взаимного направления намагниченностей M в электродах [140];

б) Спектры рассеяния на ионах титана зависят от направления циркулярной поляризации рентгеновского излучения [140].

Явления, проявляющиеся на интерфейсах, создают дополнительные возможности и в композитных системах, когда характерные размеры слоев составляют несколько межатомных расстояний. В этом случае фазы композита влияют на внутреннее строение и свойства друг друга и магнитоэлектрические свойства появляются не только на границах, но и в объеме такого материала – многослойная структура из сегнетоэлектрика и ферромагнетика становится эффективным мультиферроиком (рис. 1.12 а) [147]. Наконец, для того чтобы создать необходимое для магнитоэлектрических эффектов нарушение центральной симметрии, не обязательно использовать сегнетоэлектрические слои – достаточно создать сверхрешетку из трех различных магнитных компонентов [148-150]: чередующиеся в одном и том же порядке слои выделяют полярное направление $A \rightarrow B \rightarrow C$ (рис. 1.12 б).

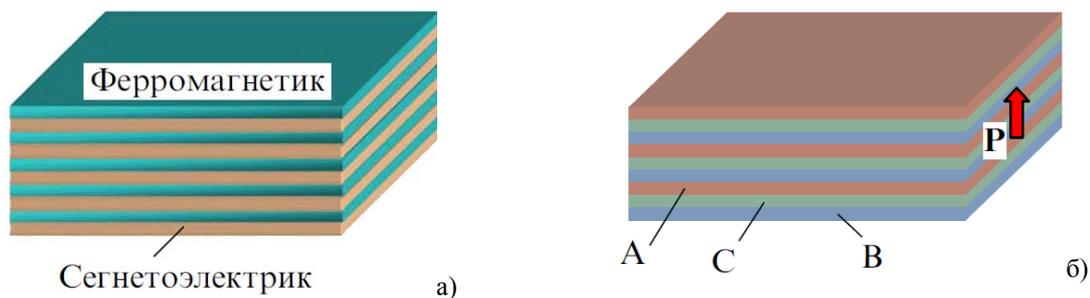


Рис. 1.12 Магнитные сверхрешетки со свойствами мультиферроиков а) чередующиеся слои ферромагнетика и сегнетоэлектрика б) трехкомпонентная многослойная структура

Понижение симметрии на интерфейсе приводит к появлению также неоднородных магнитоэлектрических эффектов. Так в [151] было предсказано образование спиновой циклоиды в ультратонких пленках ферро- и антиферромагнитоупорядоченных материалов. Позже это предсказание полностью подтвердилось в экспериментах по наблюдению магнитного упорядочения в монослоях марганца методами сканирующей туннельной микроскопии спин-поляризованных электронов [152]. Измерения с помощью зондов с различной ориентацией магнитного момента позволило установить, что магнитная структура соответствует спиновой циклоиде. Период циклоиды (около 0,5 нм) был немного больше периода решетки (угол между спинами соседних атомов марганца составлял 173°), т.е. в монослое ферромагнитного материала реализовалась несоразмерная спиновая структура (рис. 1.13 а). Такая циклоида может служить калибровочной решеткой, позволяющей определять размеры изображения и магнитный момент зонда, а также своего рода «монтажной платой»: атомы, помещенные на ее поверхность, за счет обменного взаимодействия приобретают определенную ориентацию спинов, зависящую от их расположения [153].

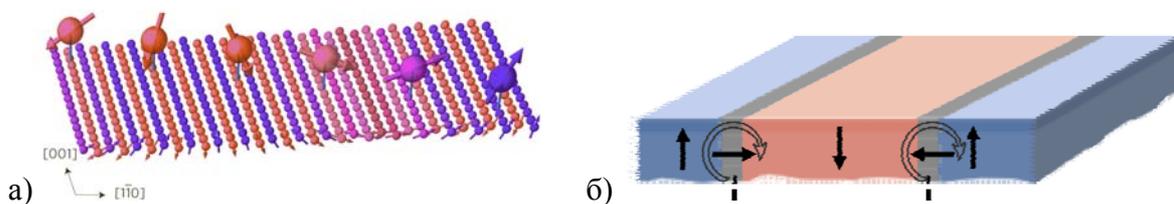


Рис. 1.13. а) Атомы кобальта, осажденные на поверхность монослоя марганца на равном расстоянии друг от друга: схематическое изображения атомов кобальта и слоя атомов марганца с их спинами. б) Схематическое изображение микромагнитного распределения в пленках ферритов гранатов

В двойном атомном слое железа, эпитаксиально выращенном на вольфрамовой подложке с кристаллографической ориентацией (110) вместо магнитной циклоиды образовывалась уже доменная структура. Нарушение центральной симметрии сказывалось на том, что разворот намагниченности в доменных границах соответствовал доменной

стенке типа Нееля [154], т.е. плоскость разворота была перпендикулярна плоскости доменной границы, причем направление разворота намагниченности было одинаковым во всех границах, что позволяло рассматривать такую структуру как сильно искаженную (солитоноподобную) спиновую циклоиду. Аналогичное явление наблюдается и в пленках ферритов гранатов намного большей толщины (~10 мкм): вследствие нарушения симметрии, возникающего при росте пленок [155] (рис. 1.13 б).

1.1.6 Доменные границы

Доменные стенки, также представляют собой разновидность интерфейсов, свойства которых отличаются от свойств среды в доменах, которые они разделяют (см. обзор по электронике доменных границ [156]). Приведем несколько характерных примеров:

- **Электрическая поляризация доменных границ.** Доменные стенки могут рассматриваться как фрагменты магнитных спиралей, и для них работает та же идеология спинового флексоэлектричества, что и в «спиральных» мультиферроиках. Прямым следствием этого является электрическая поляризация доменных границ и возможность управления ими с помощью электрического поля [106; 109], экспериментально продемонстрированная в работах [157,158] (рис. 1.14 а).
- **Влияние сегнетоэлектрической доменной структуры на микромагнитное распределение в мультиферроиках.** Сегнетоэлектрические доменные границы и магнитные доменные границы в мультиферроиках оказываются взаимосвязанными [2]. Одним из возможных механизмов такой связи в мультиферроиках является флексоэлектрический эффект. Скачок электрической поляризации на границах сегнетоэлектрических доменов должен приводить к скачку пространственной производной от магнитного параметра порядка [159], что проявляется в виде неоднородностей в магнитной структуре на границах (рис. 1.14 б). Если же в материале сосуществуют магнитная (антиферромагнитная) и сегнетоэлектрическая доменные структуры, то рассмотренный выше эффект может проявляться в виде *пиннинга* (закрепления) магнитных доменных границ на сегнетоэлектрических доменных границах [160,161]. Это объясняется тем, что вблизи сегнетоэлектрической доменной границы вследствие

флексмагнитоэлектрического взаимодействия образуется потенциальная яма для магнитной доменной границы (рис. 1.14 б вставка).

В недавнее время появились теоретические работы, указывающие на возможность появления в местах локализации сегнетоэлектрических доменных границ намагниченности, даже если само вещество антиферромагнитно [162; 163].

- **Проводимость сегнетоэлектрических доменных границ.** Это явление было замечено при сканировании поверхности сегнетоэлектрика феррита висмута BiFeO_3 при помощи зондового микроскопа в резистивной моде [164]. Удельное сопротивление доменной границы составляло всего 1-10 Ом·м, что на пять-шесть порядков меньше сопротивления диэлектрического окружения. В качестве предполагаемых причин возникновения проводимости в области доменной границ указываются два явления:

1) возникновение потенциального барьера вблизи границы и, как следствие, повышенной концентрации носителей заряда в этой области (избыточная электрическая поляризация доменной границы $\Delta P \sim 10 \text{ мКл/см}^2$ около 10% от величины поляризации в доменах) 2) уменьшение ширины запрещенной зоны в полупроводнике BiFeO_3 на 3% (около 0.1 эВ). Недавние исследования показали, что проводимость доменной границы не является постоянной --- ее можно «переключать» с помощью электрического поля (изменять ее величину более чем на порядок), что позволяет создавать мемристорные устройства [165] (рис. 1.14в).

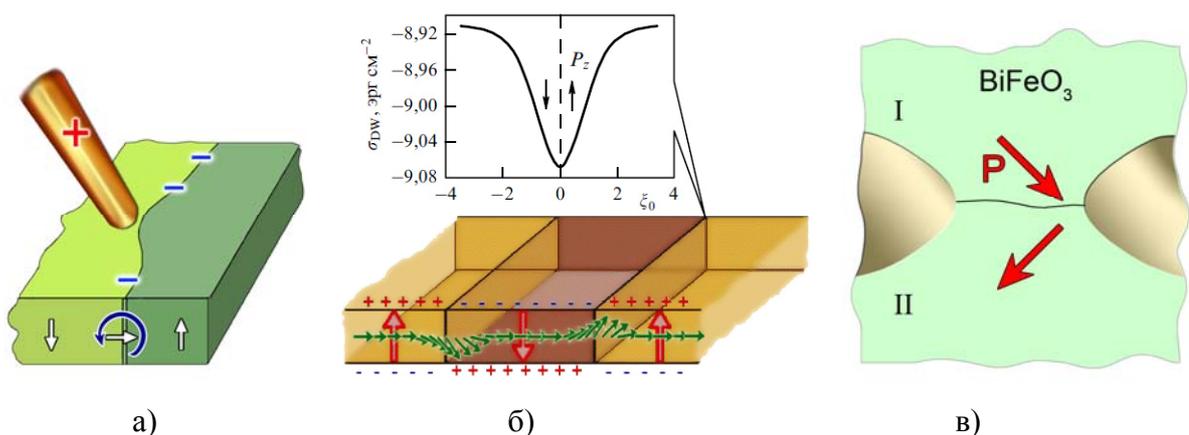


Рис 1.14. Свойства доменных границ, не присущих веществу в объеме доменов:

а) электрическая поляризация магнитных доменных границ, проявляющаяся в электростатическом взаимодействии с заряженным зондом (притяжение или отталкивание в зависимости от полярности зонда).

б) действие сегнетоэлектрических доменных границ на микромагнитную и антиферромагнитную структуру. На вставке показана зависимость поверхностной энергии магнитных доменных границ от нормированного на ширину доменной стенки расстояния до сегнетоэлектрической доменной границы [161].

в) доменные границы в качестве проводящих каналов, число и положение которых управляется электрическим полем [164; 166] (латинскими цифрами обозначены сегнетоэлектрические домены).

В этой вводной части мы рассмотрели различные ситуации, в которых возникает одновременное нарушение пространственной и временной инверсии, что является атрибутом магнитоэлектрических материалов и мультиферроиков. Можно выделить три основных случая:

- Магнитные среды, группа симметрии которых не содержит центра симметрии, что может быть как свойством материала, в силу принадлежности к полярному классу, так и быть вызвано магнитным упорядочением (сегнетомагнетики с сегнетоэлектрическим упорядочением магнитного происхождения);
- Магнитные среды, в которых центр симметрии нарушается вследствие наличия пространственной модуляции магнитного параметра порядка. Понижение симметрии может быть локальным (микромагнитные структуры типа доменных границ) или иметь место во всем объеме кристалла (спиральные магнетики).
- Поверхности и интерфейсы диэлектрических и магнитных сред, наличие которых также приводит к исчезновению центральной симметрии, создавая предпосылки для возникновения магнитоэлектрических явлений на границах.

Последние две возможности позволяют существенно расширить класс материалов, в которых проявляются магнитоэлектрические эффекты, за счет тех сред, однородное магнитное упорядочение которых оставляет центр симметрии.

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

1.2. Высокотемпературные мультиферроики и магнитоэлектрические материалы перспективные для приложений

1.2.1 Перовскитоподобные мультиферроики. Феррит висмута.

Многие магнитные диэлектрики кристаллизуются в структуры перовскита: ортоферриты $RFeO_3$, перовскиты-манганиты $RMnO_3$ и мультиферроики $BiFeO_3$, $FeTiO_3$, $BiMnO_3$. В структуре перовскита ABO_3 ионы кислорода и А-ионы, а малые В-ионы находятся в октаэдрическом окружении шести ионов кислорода. Такая структура образуется при определенном соотношении радиусов ионов (так называемый геометрический критерий [167]). При этом могут наблюдаться небольшие отклонения структуры от кубической.

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

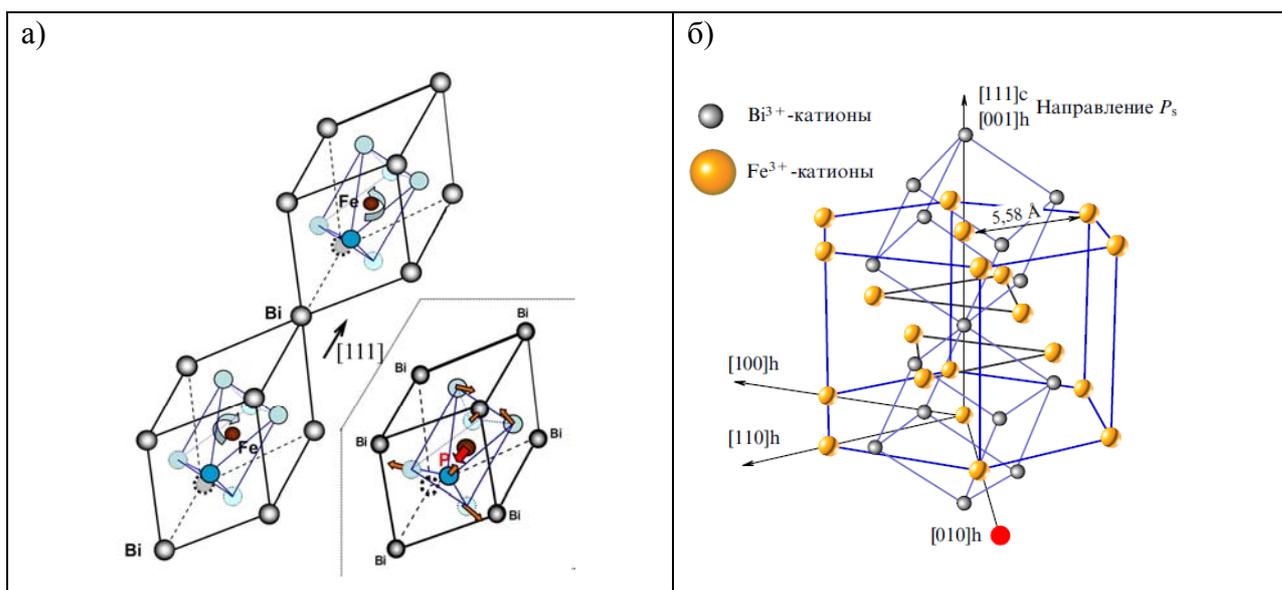


Рис.1.15 а) ячейка феррита висмута представляет собой ромбоэдрически искаженную перовскитную ячейку, удвоенную за счет антипараллельного вращения кислородных октаэдров вокруг оси $[111]$; б) ячейка феррита висмута в гексагональной установке.

Элементарная ячейка в перовскитной фазе BiFeO_3 (группа симметрии $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^1)) представляет собой куб, в центре которого расположен ион железа Fe , окруженный кислородным октаэдром (ионы кислорода расположены в центрах граней), ионы висмута находятся в вершинах куба. При понижении температуры перовскитная структура, согласно расчетам [184,185], теряет устойчивость и при $T < T_C$ превращается в структуру, характеризующуюся группой симметрии $R\bar{3}c$ с удвоенной элементарной ячейкой вдоль одной из диагоналей куба (ромбоэдрически искаженная ячейка перовскита, рис. 1.15 а) [186]. При этом атомы смещаются следующим образом: кислородные октаэдры в соседних перовскитных кубиках удвоенной элементарной ячейки феррита висмута поворачиваются по и против часовой стрелки вокруг оси [111]. Это «антивращение» сопровождается смещением ионов железа и висмута вдоль оси [111] и ионов кислорода в обратном направлении, так что нарушается пространственная инверсия кристалла. Этот процесс вызывает деформацию октаэдров, они увеличиваются в той области, куда сместились ионы железа и сжимаются в противоположной. Результатом этого является движение ионов кислорода в плоскости (111) по направлению к оси в одной части октаэдра и от нее в другой (рис. 1.15 а, вставка).

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

Смещение ионов вдоль оси [111] описывается полярным параметром порядка и характеризуется вектором \mathbf{P} – электрической поляризацией. Третий параметр π , соответствующий смещению ионов кислорода в плоскости (111), тоже является полярным. Он дает вклад в электрическую поляризацию вдоль оси [111]. Это следует из того, что в результате смещения ионов кислорода в π -моды кислородный октаэдр становится асимметричным вдоль оси [111]: сжатым с одной стороны и расширенным с другой. Как отмечено выше, эти три параметра $R\bar{3}c$ фазы феррита связаны с соответствующими неустойчивыми фононными модами перовскита. Часто говорят, что они являются «замороженными модами» перовскитной структуры.

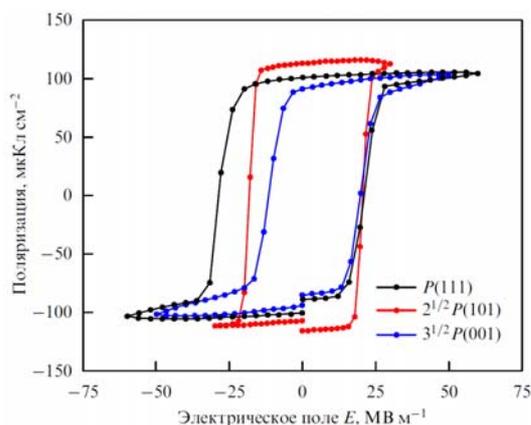


Рис. 1.16. Значения электрической поляризации вдоль направления [111], рассчитанные по нормальной компоненте поляризации для пленок, выращенных на подложках SrTiO₃ с кристаллографической ориентацией (111), (101), (001) [192]

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

Оценим величину электрической поляризации в феррите висмута, исходя из простой модели точечных зарядов локализованных на ионах [189]. Ячейка, изображенная на рис. 1.15 а,

содержит по 2 иона Fe³⁺ и Bi³⁺, тогда поляризация, возникающая за счет смещения этих ионов из симметричных позиций, равна:

$$P_s = \frac{2 \cdot 3e}{V} (\delta_{Fe} + \delta_{Bi}) \approx 67 \mu C / cm^2, \quad (1.10)$$

где e – заряд электрона, δ_{Fe} δ_{Bi} смещения, соответственно ионов железа и висмута относительно исходного положения в перовскитной ячейке, в сумме составляющие $0.0626 \cdot c$ [190], $c = 2\sqrt{3}a$ высота ромбоэдрической ячейки, $a = 3.96 \text{ \AA}$ – ребро кубической решетки, $V = 2 \cdot a^3$ объем удвоенной перовскитной ячейки. При оценке принималась установка, в которой ионы кислорода считались несмещенными. Борновскими поправками к зарядам ионов здесь, очевидно, пренебрегается.

Первоначально измеренные значения поляризации в кристаллах феррита висмута [169] были на порядок меньше оценки (1.10), и только позднее были измерены, сначала в тонких пленках феррита висмута (рис.1.16) [191,192], а затем в объемных материалах [193], значительно большие величины поляризации, сравнимые с наблюдаемыми в таких классических сегнетоэлектриках, как титанат бария и цирконат-титанат свинца. По всей видимости, ранее электрическая поляризация в объемных материалах не могла быть аккуратно измерена из-за наличия токов утечки [194].

В монокристаллах стехиометрического состава феррита висмута, получаемых в довольно узком окне давлений и температур, поляризация оказалась равной $\sim 60 \text{ мкКл/см}^2$ [193], что хорошо согласуется с вышеприведенной оценкой. Позднее величины

поляризации вычислены более строго с использованием квантовомеханических и *ab initio* методов [184,185,195]. Результаты расчетов не сильно отличаются от приведенной оценки.

Как уже говорилось ранее, структура, в которой поляризация направлена вдоль главной диагонали куба [111] (*c* – оси в гексагональной установке), является наиболее энергетически выгодной в объемных кристаллах, а также оказывается устойчивой к эпитаксиальным напряжениям в пленках, выращенных на подложках из титаната стронция с различной кристаллографической ориентацией (рис. 1.16) [192]. Тем не менее, в эпитаксиальных пленках также реализуется и другая возможность: формирование тетрагональной кристаллической структуры [190, 196], в которой энергетически выгодной является другая мода с электрической поляризацией вдоль направления [001]. Величина поляризации достигала рекордного среди сегнетоэлектриков значения 150 мкКл/см^2 [197], что было немедленно взято на вооружение фирмой *Fujitsu*, заявившей об использовании пленок феррита висмута в элементах сегнетоэлектрической оперативной памяти FRAM [198].

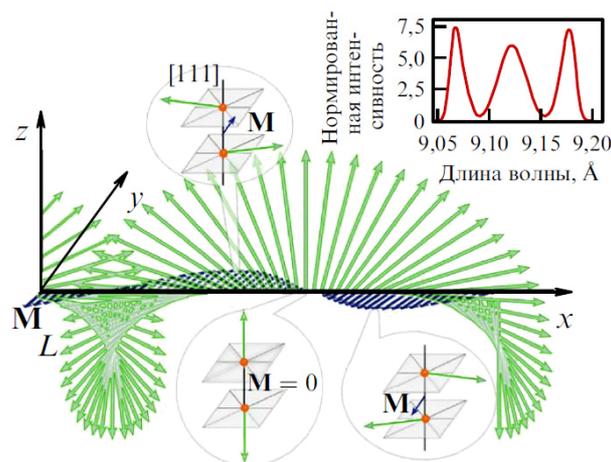


Рис. 1.17 Спиновая циклоида и соответствующая ей волна спиновой плотности в перпендикулярной плоскости. Ось *z* ориентирована вдоль [111], ось *x* – вдоль одной из второго порядка [1-10], [10-1] и [01-1]. На вставках показан скос антиферромагнитных подрешеток и результирующий вектор локальной намагниченности в различных точках спиновой циклоиды. Вставка в верхнем правом углу – схематическое изображение нейтронограммы.

Намагниченность феррита висмута определяется главным образом скосом антиферромагнитных подрешеток. Основную роль в этом играет взаимодействие Дзялошинского-Мория

$$F_{DMI} = \mathbf{D}_1 \cdot [\mathbf{L} \times \mathbf{M}], \quad (1.11)$$

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

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

$$F_{DM2} = (\mathbf{D}_2 \cdot [\mathbf{L} \times \mathbf{M}]) \quad (1.12)$$

обусловленный наличием в кристалле электрической поляризации \mathbf{P} . Если вопрос о F_{DMI} достаточно ясен [199], то F_{DM2} изучено недостаточно, оно требует более детальных квантовомеханических и экспериментальных исследований.

Магнитная симметрия феррита висмута допускает существование линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнетизма [186,199]. Однако долгое время ни то, ни другое явление обнаружить не удавалось – наблюдался только квадратичный магнитоэлектрический эффект [200]. Первые нейтронографические исследования показывали, что магнитная структура кристалла несколько сложнее, чем простое антиферромагнитное упорядочение G-типа (упорядочение спинов типа „шахматный“ порядок): уширение дифракционного пика заставляло предполагать наличие пространственной модуляции намагниченности с большим периодом [186]. Нейтронографические измерения с лучшим разрешением позволили увидеть сателлитные дифракционные пики, соответствующие спиновой циклоиде с периодом около 62 нм [201], лежащей в плоскости перпендикулярной базисной (рис.17) и бегущей вдоль одной из трех осей симметрии второго порядка. Причиной возникновения спиновой циклоиды является флексомагнитоэлектрическое взаимодействие (пункт 2.3, формула 2.8), характеризующееся поверхностной энергией $\gamma P_s \sim 0.6 \text{ эрг} / \text{см}^2$, благодаря которому спонтанная электрическая поляризация индуцирует пространственную модуляцию спина [120]. Наличие циклоиды объясняло равенство нулю средних по объему значений намагниченности и магнитоэлектрического эффекта: поскольку величина намагниченности обусловленная слабым ферромагнетизмом пропорциональна проекции вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} на базисную плоскость, то спиновую циклоиду сопровождает волна спиновой плотности [171, 202]. Интересно, что последнюю удалось детектировать только в 2011 году методом малоуглового рассеяния нейтронов [203].

Поскольку спиновая циклоида оказалась сама по себе интересным объектом, большая часть исследований конца прошлого века была посвящена изучению зависимости ее структуры и периода от температуры, магнитной анизотропии и концентрации примесей [204,205] – тема, остающаяся актуальной до сих пор [202,206-210]. Так же было обнаружено подавление спиновой циклоиды в больших магнитных полях [211,212] (рис.18), что внешне проявлялось в эффектах, ранее не наблюдавшихся из-за циклоиды: линейном магнитоэлектрическом эффекте (рис. 1.18a), возникновении тороидного момента и спонтанной намагниченности (рис. 1.19 a) [171].

Несмотря на то, что феррит висмута является мультиферроиком первого рода (то есть его сегнетоэлектрическое упорядочение происходит независимо от магнитного при более высоких температурах), в магнитоупорядоченном состоянии небольшая часть его поляризации (менее сотой процента) вызвана пространственной модуляцией спина (см. п. 2.3), что проявляется только при исчезновении циклоиды (рис. 1.17) [202,212].

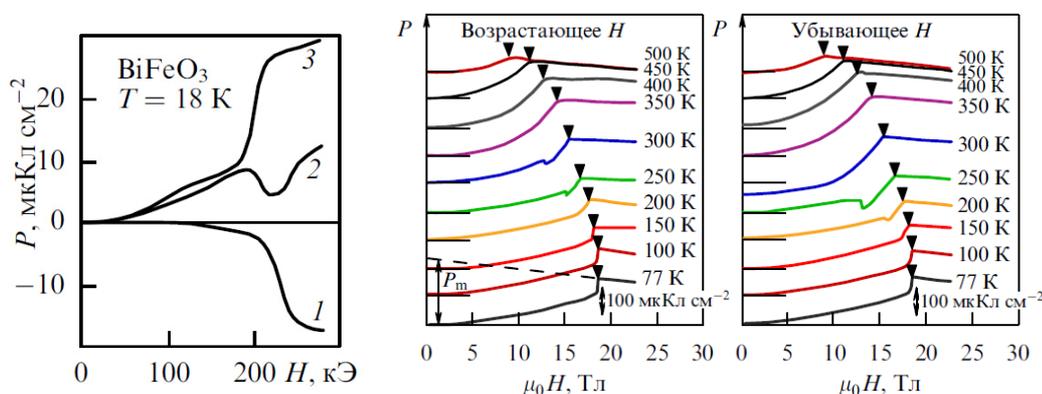


Рис. 1.18 Аномалии поляризации, наблюдающиеся в феррите висмута в сильных магнитных полях:

а) Магнитоэлектрические зависимости в продольной геометрии: 1 – $P_a(H_a)$, 2- $P_b(H_b)$, 3 – $P_c(H_c)$, [212]; б) Скачок поляризации $P||c$ в поле $H||c$, наблюдающийся при различных температурах в возрастающем и убывающем магнитном поле [213].

Несмотря на фундаментальную значимость, которую представляли все перечисленные выше явления, величины полей, в которых они происходили ($\sim 200 \text{ кЭ}$) были столь высоки, что говорить о практическом применении «скрытого магнитоэлектрика» не приходилось. Ситуация изменилась коренным образом с появлением тонкопленочных материалов на основе феррита висмута [191,192,197, 214-217]. Спиновая циклоида в пленках толщиной $\sim 100 \text{ нм}$ не возникает, благодаря чему удалось наблюдать слабый ферромагнетизм $\sim 5 \text{ Гс}$ даже в умеренных полях менее 1 кЭ [215] (рис. 19 б), а также линейный магнитоэлектрический эффект величиной около 10 пс/м [218] (что с учетом диэлектрической проницаемости материала $\epsilon=50$ [19] при $T \sim 300 \text{ K}$ соответствует $15 \text{ мВ}/(\text{см} \cdot \text{Э})$), величины близкие к тем, что наблюдаются в классическом магнитоэлектрике Cr_2O_3).

Велики также значения пьезоэлектрических эффектов (величины пьезоэлектрического эффекта десятки пм/В), что позволит использовать пленки феррита висмута для измерений механических напряжений в микроэлектромеханических устройствах [219]. Стоит отметить также, что согласно теоретическим предсказаниям [220] сильный пьезоэлектрический эффект может приводить к увеличению линейного магнитоэлектрического эффекта, однако гигантские значения линейного МЭ эффекта и

намагниченности заявленные в одной из первых работ по тонким пленкам феррита висмута [191] позже не подтвердились.

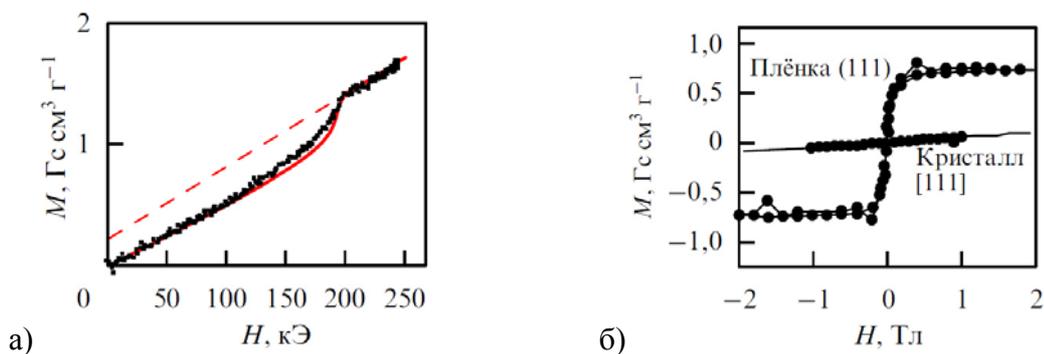


Рис. 1.19 а) Проявление слабого ферромагнитного момента феррита висмута в сильных магнитных полях [171]; б) объемных образцов BiFeO_3 вдоль направления [111] и тонких пленок того же материала с кристаллографической ориентацией подложки (111) [215].

Магнитоэлектрические взаимодействия в тонких пленках феррита висмута, помимо линейного и квадратичных магнитоэлектрических эффектов, проявляются также и в ряде других явлений. С помощью электрического поля можно переключать намагниченность материала. Казалось бы, из симметричных соображений, переключение электрической полярности не должно приводить к переключению магнитного параметра порядка, поскольку электрические и магнитные векторы имеют различные трансформационные свойства. Это фундаментальное ограничение можно преодолеть, если отказаться от понимания акта переключения как разворота магнитного или электрического вектора непременно на 180 градусов. При переориентации электрической поляризации в феррите висмута от одной диагонали куба к другой, вектор антиферромагнетизма и связанной с ним намагниченности, в силу наличия магнитоэлектрической связи, поворачиваются следом за поляризацией, оставляя взаимную ориентацию неизменной (рис. 1.20 б). Именно так в 2006 году удалось продемонстрировать эффект электрического переключения магнитного состояния в пленках феррита висмута [221]. При толщине пленки в 600 нм необходимые напряженности электрического поля достигались приложением напряжения порядка 10 В (особо стоит отметить, что эффект наблюдался при комнатных температурах, что важно для приложений в электронике). Однако проблема состоит в том, что магнитные моменты антиферромагнитных подрешеток практически полностью компенсируют друг друга и суммарная намагниченность феррита висмута невелика (~ 5 Гс). Усилить ее можно путем напыления поверх кристалла феррита висмута слоя ферромагнетика, обменно-связанного с ним. Этот прием был предложен ранее для создания магнитоэлектрических материалов с сильным эффективным магнитоэлектрическим эффектом на основе гетероструктур

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$ [222,223] и $\text{Y}\text{MnO}_3/\text{P}\text{u}$ [224]. Переключая электрическую поляризацию феррита висмута, и меняя тем самым оси анизотропии, можно поворачивать спины антиферромагнитных подрешеток, а значит, посредством обменной связи слоев управлять большой намагниченностью (1500 Гс) в ферромагнитном слое CoFe [225,226].

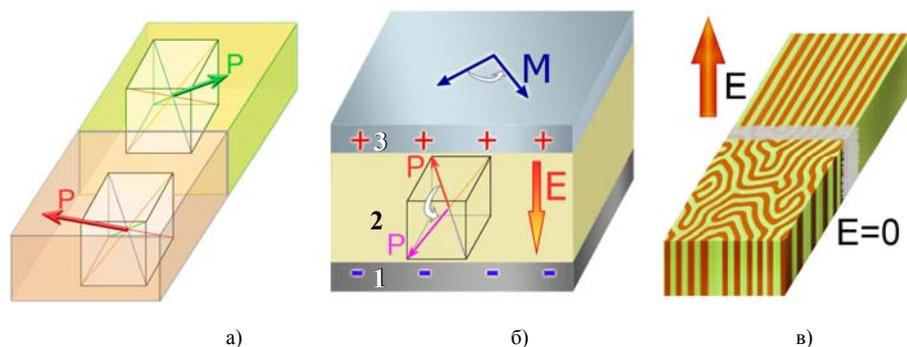


Рис.1.20. Переключение магнитного параметра порядка электрическим полем (а) два сегнетоэлектрических домена, разделенных доменной границей в феррите висмута б) схематическое изображение гетероструктуры: электрод (1) магнитоэлектрический слой (2), обменно-связанный с ферромагнитным металлическим слоем (3). При изменении полярности электрического напряжения переключаются спины подрешеток в антиферромагнитном слое (2), что влечет за собой переключение намагниченности в слое (3). в) превращение лабиринтной магнитной доменной структуры в полосовую под действием электрического поля (соответствующий эксперимент см. [227]).

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

Большие перспективы сулит использование феррита висмута в качестве диэлектрического барьера в устройствах спинтроники, основанных на явлении туннельного перехода [177]. Феррит висмута имеет ромбоэдрически искаженную перовскитную структуру, схожую с той, в которую кристаллизуются некоторые известные магнитные полуметаллы, что позволяет комбинировать их друг с другом в эпитаксиальных гетероструктурах. В работе [177] проводились эксперименты с двухслойными структурами полуметалла $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ и феррита висмута, выращенные на подложке из титаната стронция SrTiO_3 (001). Как показали исследования структурных, электрических и магнитных свойств получившихся гетероструктур диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства феррита висмута сохраняются вплоть до толщин пленок в 5 нм, также как и магнитные свойства полуметалла.

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

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

Как было показано в работе [231], уже относительно небольших механических напряжений ~ 7 МПа достаточно для того, чтобы снять вырождение в базисной плоскости по направлениям пространственной модуляции, что приводит к повороту плоскости спиновой циклоиды, так что вполне естественно ожидать, что большие давления могут привести к разрушению спиновой циклоиды. При экстремально высоких значениях давлений наблюдается серия структурных фазовых переходов: из ромбоэдрически искаженной в моноклинно искаженную перовскитную фазу при 3,5 ГПа, в орторомбическую фазу при 10 ГПа [232] и кубическую при 45 ГПа [231]. Последний переход сопровождается аномалиями магнитных, оптических, транспортных и структурных свойств кристалла [234, 235].

Своеобразным аналогом механического давления может служить частичное замещение ионов кристалла BiFeO_3 примесями. Исследования примесных составов на основе феррита висмута, начало которых относится к 1990-м годам [236, 189], составляют в настоящее время большую часть работ, относящихся к мультиферроикам, и в рамках данного обзора нет возможности обозреть их в полном объеме (подробнее см. обзоры [173,174]), мы же ограничимся наиболее существенными моментами. Составы на основе феррита висмута можно разбить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа.

В первом случае используются, как правило, редкоземельные примеси, и по мере увеличения их процентного состава свойства феррита висмута становятся ближе к

свойствам, характерным для ортоферритов [237,238]. Как было показано в [239,240] замещение ионов висмута редкоземельными примесями приводит к понижению критического поля подавления спиновой циклоиды (в ряде случаев спиновая циклоида оказывается подавленной даже в отсутствие поля [236,189,240-242]). Замещение висмута на ионы щелочноземельных элементов (Ca^{2+}) приводило к подавлению пространственно модулированной структуры уже при 3% концентрациях [243]. Одним из наиболее часто встречающихся в литературе составов является феррит висмута с замещением ионов висмута неодимом $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.15$), который также позволяет улучшить диэлектрические, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства материала [196,244-246]. В составах с 14% замещением висмута самарием вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость, возникает усиление пьезоэлектрического эффекта [247]. Подобное явление наблюдается в классических пьезоэлектриках типа титанат-цирконата свинца, однако составы на основе феррита висмута выгодно отличаются отсутствием токсичного свинца. Существенно увеличить намагниченность M_s (до $4\pi M_s=600$ Гс) позволяет замещение ионами Tb [248].

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

В серии работ [177, 250-253] феррит висмута выступает как основа для создания наноструктур: нанотрубок диаметром 250 нм [250], эпитаксиальных гетероструктур, интегрированных в устройства спинтроники [177], нанокопозитных материалов, состоящих из слоев гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в качестве магнитостриктора) и феррита висмута (в качестве пьезоэлектрика) [251]. Такой материал, а также нанокомпозиты представляющие собой столбчатые структуры из магнитострикционного материала в матрице из феррита висмута (рис.1.21а) [252], будут обладать эффективным магнитоэлектрическим эффектом 20 мВ/(см·Э) [253], являющимся своего рода «произведением» магнитострикции и пьезоэффекта.

Важно отметить, что хотя феррит висмута характеризуется значительной шириной запрещенной зоны (2.7 эВ), при комнатной температуре он проявляет свойства

полупроводника (а в области локализации доменных границ, как уже упоминалось в предыдущей части (п. 2.6), становится и вовсе проводящим материалом). С одной стороны, это затрудняет его использование в устройствах, где требуются диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства материала, что, впрочем, решается замещением ионов висмута или железа примесями (см. выше). С другой стороны, полупроводниковые свойства материалов на основе феррита висмута настолько необычны, что заслуживают специальных исследований. Так, в пленках феррита висмута, легированных кальцием, с помощью электрического поля можно изменять тип проводимости и даже индуцировать p-n переход [254]: ионы кальция выступают как акцепторная примесь, а кислородные вакансии – как донорная. В термодинамическом равновесии они компенсируют друг друга, и феррит висмута проявляет себя как диэлектрик. Однако под действием электрического поля положительно заряженные кислородные вакансии перераспределяются в объеме образца (рис. 1.21 а): скапливаясь вблизи катода, они образуют область с n-типом проводимости, вне которой устанавливается проводимость p-типа (величина удельного сопротивления при этом понижается до $\sim 10^2$ Ом·см).

Полупроводниковые свойства феррита висмута также проявляются в фотогальванических эффектах: под действием света в феррите висмута возникает фототок, направление которого зависит от направления электрической поляризации [255;256], при этом квантовый выход фотоэффекта в феррите висмута не уступает таковому в полупроводниках, традиционно используемых в фотоэлементах [180]. Как показано в работе [257], в механизме фотогальванического эффекта играют сегнетоэлектрические доменные границы, в которых возникает электрическое поле, эффективно разделяющее образовавшуюся электронно-дырочную пару, и существенно замедляя скорость рекомбинации. Хотя возникающая при облучении разность потенциалов на каждой из границ невелика (порядка 10 мВ), при замыкании цепи фотоЭДС доменных границ складываются и общая ЭДС от доменной структуры, простирающейся на сотни и тысячи периодов, может достигать десятков вольт, намного превышая ширину запрещенной зоны. Одним из следствий фотогальванических явлений в феррите висмута является наблюдавшееся в нем фотострикция – изменение размеров образца, индуцированное светом [258]. Она ранее наблюдалась в сегнетоэлектриках,

полимерах и полупроводниках, но никогда – в магнитных веществах.

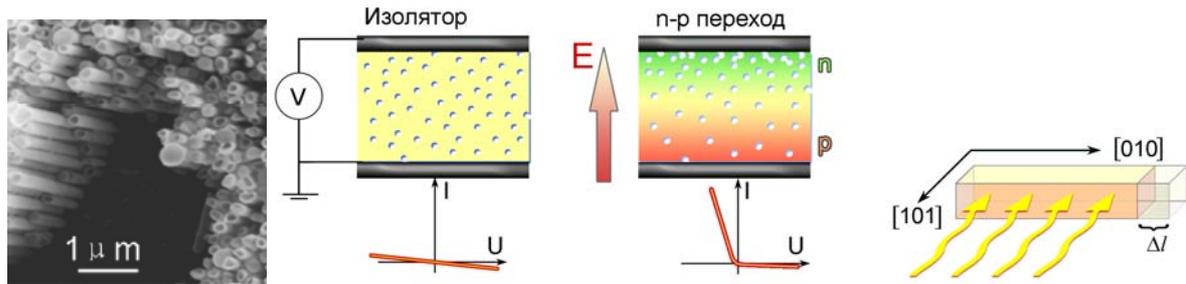


Рис. 1.21 а) Матрица из нанотрубок на основе BiFeO_3 [250] б) под действием электрического поля выше критического ($6 \cdot 10^5$ В/см) в образце феррита висмута происходит перераспределение кислородных вакансий (условно показаны в виде пустот белого цвета), приводящее к локальной раскомпенсации концентраций донорной и акцепторной примесей (соответственно, кислородных вакансий и ионов кальция) и образованию области р-п перехода. в) растяжение образца феррита висмута под действием светового излучения.

При определенном расположении источника освещения (рис. 1.21 в) наблюдается расширение образца в кристаллографическом направлении $[010]$. Под действием излучения от стоваттной лампы относительное удлинение составляет порядка 10^{-5} . Происхождение фотострикции, по мнению авторов [258], может быть объяснено совокупным действием в феррите висмута фотогальванического эффекта и обратного пьезоэлектрического эффекта. Характерно, что величина фотострикции зависит от приложенного магнитного поля – такое явление наблюдается впервые. Величина фотострикции линейно падает с ростом напряженности приложенного магнитного поля (на 30% в поле 1,5 Тл).

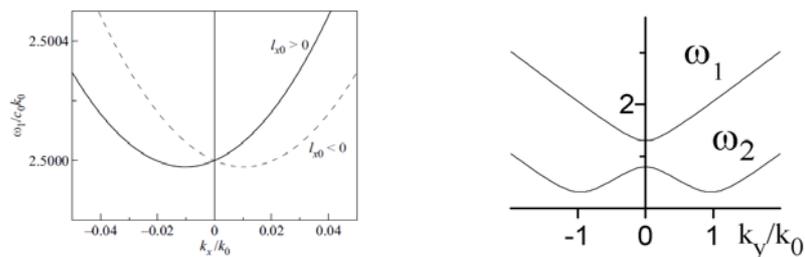


Рис.1.22 Спектры спиновых возбуждений магнонных мод для спиновых волн распространяющихся в базисной плоскости (перпендикулярной направлению поляризации \mathbf{P}) а) в продольной геометрии $\mathbf{k} \parallel \mathbf{l}_x \perp \mathbf{P}$ (иллюстрируют неэквивалентность распространения спиновых волн спектра в направлениях вдоль и против вектора антиферромагнетизма \mathbf{l})

б) в поперечной геометрии $\mathbf{k} \perp \mathbf{l} \parallel \mathbf{P}$ (для одной из мод возникает минимум в точке k_0 – волновом числе циклоиды)

Феррит висмута перспективен для применений не только в оптическом диапазоне, но и в инфракрасном (для создания суперлинз в плазмонике [181]), а также в гига- и терагерцовом диапазонах. Изменение дисперсии спиновых волн, распространяющихся в

феррите висмута, под действием электрического поля было предсказано в серии работ [259-261]. Линейный магнитоэлектрический эффект проявляется в невзаимных эффектах (рис. 1.22 а), а неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в появлении минимума в дисперсионной зависимости на пространственной частоте, соответствующей волновому вектору циклоиды \mathbf{k}_0 (рис. 1.22 б), что отражает развитие неустойчивости относительно перехода из однородного антиферромагнитного состояния (свойственного пленкам феррита висмута) в пространственно модулированное (характерного для объемных монокристаллов). Экспериментально зарегистрирована электрическая перестройка частоты магнитных мод в объемных образцах более чем на 30% [262].

На протяжении минувшего десятилетия феррит висмута не переставал удивлять исследователей разнообразием своих свойств. Всплеск интереса к ферриту висмута, возникший в связи с его сегнетомагнитными и магнитоэлектрическими свойствами породил вал исследований, которые привели к открытию новых эффектов, существенно углубив представления не только в области магнитоэлектричества, но и в сопредельных областях – физике сегнетоэлектриков и полупроводников.

1.2.2. Другие высокотемпературные магнитоэлектрические материалы

Если не рассматривать многочисленные производные от феррита висмута, то число других материалов, проявляющих магнитоэлектрические свойства при комнатных температурах весьма незначительно. Среди них уже многократно упоминавшийся первый из открытых магнитоэлектриков Cr_2O_3 [26], спиральные мультиферроики гексаферриты [124,125; 263], оксиды железа-галлия [264], ферротанталаты, феррониобаты и ферровольфраматы свинца [156] и некоторые другие (см. таблицу 1.1).

	Поляризация	Намагниченность	МЭ эффект, СГС	$T_E; T_M$, К
Cr_2O_3	нет	нет	10^{-3}	-; 307
$\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [264]		$42 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	10^{-2}	- ; 250-280
$\text{SrSm}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [265]	$4 \cdot 10^{-2}$ мкКл/см ²	$\sim 2 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$ (9 Гс)	--	>300; >300

BaFe _{0.3} Zr _{0.7} O _{3-δ} [266]	?	10 Гс	--	>300; >300
Sr ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁ [124,125]	10 ⁻³ мкКл/см ²	20 μ _B /φ.e.	5 · 10 ⁻²	670; 670
SrCo ₂ Ti ₂ Fe ₈ O ₁₉ [263]	10 ⁻³ мкКл/см ²	30 Гс·см ³ /Г	5 · 10 ⁻²	420; 740
In _x Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ [267]	1 мкКл/см ²	0.1 μ _B /φ.e.	--	>670; 250- 325
NiBi ₂ O ₄ [268]	2 мкКл/см ²	0.03 Гс·см ³ /Г (~0.05 Гс)	--	>630; >630
Bi ₄ (TiFe ₂)O _{12-δ} [269]	3 мкКл/см ²	0.01 Гс·см ³ /Г	--	>300; >300
(Sr,Co)Bi ₂ Nb ₂ O ₉ [270]	10 мкКл/см ²	4 Гс	--	>300; >300
TbFe ₃ (BO ₃) ₄ [271]	параэлектрик выше T _E =40К	0 (антиферро- магнетик)	5 · 10 ⁻⁴ (линеаризованная зависимость для квадратичного эффекта вблизи 1 Тесла)	40; 40
пленки феррит гранатов R ₃ (Fe ₅ Ga ₅)O ₁₂ [272,273]	нет	5-100 Гс	10 ⁻² (оценка по электромагнитооптич ескому эффекту) [273]	-; 400-700

Таблица 1.1. Высокотемпературные магнитоэлектрики и мультиферроики. Здесь μ_B—единица элементарного магнитного момента (магнетон Бора), φ.e – формульная единица, T_E;T_M – температуры электрического и магнитного упорядочений.

Среди них стоит особо отметить пленки ферритов гранатов R₃Fe₅O₁₂ (где R-редкоземельные ионы). Группа симметрии кристаллов содержит центр симметрии, поэтому в этом веществе запрещены линейные по электрическому полю эффекты. И, действительно, в кристаллах ферритов гранатов наблюдались квадратичный по электрическому полю магнитоэлектрический эффект [272] и квадратичный электромагнитооптический эффект (изменение угла фарадеевского вращения плоскости поляризации света под действием электрического поля) [85].

Однако в пленках ферритов гранатов наблюдается и линейный электромагнитооптический эффект [273], что связано с исчезновением в них центра симметрии. Пленки ферритов гранатов замечательны еще и тем, что они позволяют без труда наблюдать магнитные домены с помощью магнитооптических методов, что делает

их очень удобным объектом для наблюдения электрической поляризации связанной с микромагнитными структурами, возникающей вследствие неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия. Теоретически предсказанные магнитоэлектрические свойства доменных границ [106, 274-278] и неоднородностей в них [279-281] (таких как вертикальные линии Блоха, зарождаемые в доменных границах магнитным или лазерным воздействием [282]) нашли свое подтверждение в серии экспериментов на пленках ферритов гранатов [155,157,158,280], результаты которых изложены в Главе 3 данной диссертации. Естественным продолжением этой идеологии является исследование магнитоэлектрических свойств магнитных вихрей, стабилизирующихся в магнитных наночастицах и рассматриваемых в настоящее время как перспективный способ записи информации со сверхвысокой плотностью [283-286]. Вместо воздействия импульсов магнитного поля [284] или спиновых токов [285, 286] предполагающих высокую плотность электрических токов и тепловые потери, в данной диссертации (раздел 3.2.1) предлагается управление электрическим полем [287-289], под воздействием которого частица может переключаться из вихревого в антивихревое состояние (заметим, что антивихревое состояние магнитной частицы в обычных условиях не реализуется, и существуют лишь единичные сообщения о наблюдении магнитных антивихрей в метастабильном состоянии в магнитных наночастицах сложной крестообразной формы [290,291]).

1.3. Возможные практические применения магнитоэлектрических материалов

Магнитоэлектрические материалы открывают широкие перспективы практических приложений в области информационных и энергосберегающих технологий: на их основе можно создавать магнитные сенсоры, емкостные электромагниты, элементы магнитной памяти, невзаимные СВЧ фильтры и другие устройства, не предполагающие протекания постоянных электрических токов и сопряженных с ними тепловых потерь. Некоторые из них, например сенсоры, уже вышли на уровень практической реализации, другие создают задел на будущее, иные вообще представлены пока только в виде идей. Несмотря на такое разнообразие степени их практической разработанности, мы сочли целесообразным в этой главе привести обзор многих из них, чтобы привлечь внимание исследователей к этой перспективной области.

1.3.1 Сенсоры магнитного поля

Магнитные датчики – наиболее очевидная и проработанная идея практического применения магнитоэлектрического эффекта [51-53,292-295]. На основе композиционных материалов создают датчики постоянного и переменного полей, с чувствительностью, намного превосходящей датчики на эффекте Холла и гигантском магнитосопротивлении (до 1 пикотесла в диапазоне 0.01-1000 Гц [293]), в то же время значительно более дешевые, чем СКВИД. Это позволяет говорить об их использовании даже в таких областях как магнитоэнцефаллография и магнитокардиография.

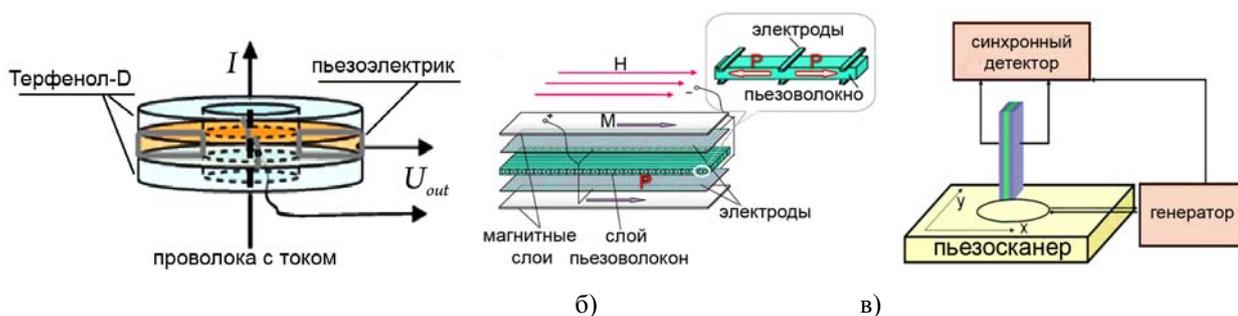


Рис. 1.23 Датчики магнитного поля а) для измерения вихревых полей и токов б) для однородного поля в плоскости в) зонд магнитоэлектрического сканирующего зондового микроскопа

В зависимости от конфигурации магнитного поля подбирается оптимальная геометрия датчика: для регистрации вихревого поля от проводника с током используется сэндвич-структура из двух колец терфенола-D и пьезоэлектрического кольца между ними [294] (рис. 1.23), в то время как однородное поле лучше всего детектировать с помощью структуры из пьезоэлектрических волокон вытянутых вдоль поля и зажатых между двух магнитоэлектрических слоев [292]. Благодаря планарной геометрии магнитоэлектрические сенсоры достаточно просто могут быть миниатюризированы с использованием методов фотолитографии, что позволило авторам [295] предложить альтернативный вид магнитной зондовой микроскопии, в которой измеряется не силовое воздействие на магнитную иглу, а непосредственно компоненты магнитного поля (рис. 1.23 в).

1.3.2. Электрически переключаемые постоянные магниты

Магнитоэлектрическое взаимодействие в веществе наряду с возникновением электрической поляризации под действием магнитного поля должно приводить и к обратному эффекту: возникновению намагниченности под действием постоянного электрического поля, что можно использовать для создания устройств, совмещающих в себе достоинства электромагнитов (возможность управления величиной и направлением магнитного поля) и постоянных магнитов (отсутствие расхода энергии на протекание электрических токов). В отличие от однофазных сред в композиционных материалах прямой и обратный эффект не равны друг другу [296,297], в традиционных слоистых композитах коэффициенты обратного магнитоэлектрического эффекта составляют величины ~ 0.1 Гс·см/В [298].

В этой связи представляет интерес одна из ранних идей искусственного магнитоэлектрика – среды Теллегена (см. пункт 2.1.), которая, наконец, получила свое воплощение на основе одной из первых технологий электронных чернил [299] и жидкокристаллических дисплейных элементов с внедренными магнитными наночастицами [300]. Приложение электрического поля к элементам вызывает переориентацию частиц, что позволяет управлять намагниченностью среды, не расходуя энергию на электрический ток. В случае жидкокристаллических элементов речь идет о молекулах жидких кристаллов (рис. 1.24 а,б), в случае электронной бумаги – это микросферы из полиэтилена, свободно вращающиеся внутри полостей с жидкостью (рис. 1.24 в,г)).

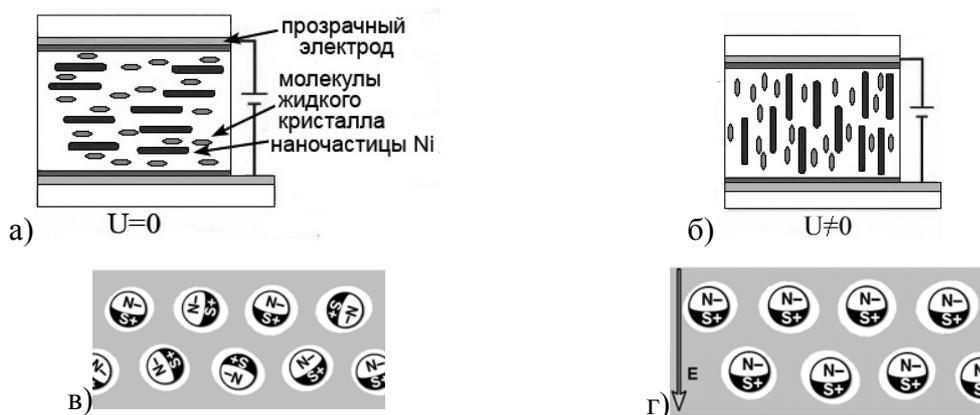


Рис.1.24 Пример композитных магнитных диэлектриков с магнитоэлектрическими свойствами. а) жидкокристаллическая ячейка со взвешенными наночастицами Ni продолговатой формы, б) переориентация молекул и связанных с ними наночастиц в электрическом поле в) фрагмент гирикона (электронной бумаги) с частицами-диполями, свободно вращающимися в микрополостях с жидкостью: +/- электрические полюса, S/N – магнитные полюса. г) Под действием электрического поля частицы ориентируются, порождая отличный от нуля результирующий магнитный момент.

Хотя величины магнитных полей, получаемых от таких устройств, оставляют пока желать много лучшего (миллигауссы для электронной бумаги и единицы гаусс для жидких кристаллов), соответствующим подбором магнитных примесей можно эти величины нарастить. Более фундаментальная проблема таких устройств – это низкое быстродействие: характерные времена переключения для жидких кристаллов – несколько миллисекунд, а для электронной бумаги – до секунды, так что для приложений в твердотельной микроэлектронике среды Теллегена представляют меньший интерес, чем слоистые композиты или однофазные магнитоэлектрические материалы. Однако они могут оказаться полезными для приложений в микрофлюидике (раздел гидродинамики, занимающийся созданием «жидкостных роботов», автоматизирующих химические и биохимические работы), микроэлектромеханических системах (MEMS) и, возможно, в пластиковой микроэлектронике.

1.3.3 Устройства магнитной памяти и спиновой электроники

Компьютерная память на магнитоэлектрических материалах была предложена еще в 1965 году [16]. В качестве битов информации в таких материалах могли бы выступать антиферромагнитные домены. Они не создают полей размагничивания, но, являясь одновременно и магнитоэлектрическими доменами, поляризуются под действием внешнего магнитного поля (рис. 1.25).

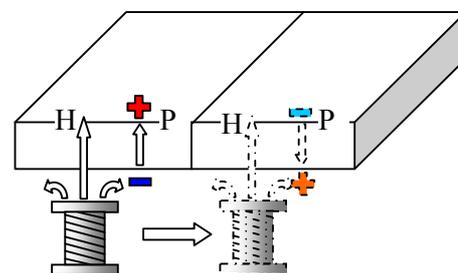


Рис. 1.25
Процесс считывания информации в виде МЭ доменов противоположной полярности

Существенным ограничением такой памяти является сложность процесса записи: нагревание выше температуры Нееля и охлаждение в присутствии магнитного и электрических полей до температуры ниже точки Нееля. В то же время, магнитоэлектрики могут служить основой для постоянных запоминающих устройств без возможности перезаписи (ROM – read only memory) с большим быстродействием: магнитоэлектрический коэффициент остается постоянным вплоть до сотни гигагерц – частоты антиферромагнитного резонанса.

Жесткие диски

Другим применением магнитоэлектрических эффектов могут служить головки записи/считывания в жестких дисках [301]. Дальнейшее уплотнение плотности записи информации требует уменьшения размеров битов, вплоть до критического размера

(~10 нм), ниже которого биты могут спонтанно перемагничиваться из-за термических флуктуаций (суперпарамагнитный предел).

Преодоление суперпарамагнитного предела возможно с использованием сред с большой коэрцитивной силой. Такие среды требуют сильных магнитных полей для записи информации, что означает увеличение тока в катушках записи и, следовательно, увеличение омических потерь и потерь на вихревые токи.

Замена традиционно используемых индуктивных головок (рис.1.25) на емкостные магнитоэлектрические элементы (рис.1.26) позволит уменьшить размер головок записи и потери в них. Приложение электрического напряжения к конденсатору, в котором диэлектрическим слоем является магнитоэлектрический материал, приводит к возникновению магнитного поля, достаточного для записи бита информации (рис. 1.26).

Выгоды от использования электрического поля для магнитной записи уже были продемонстрированы группой инженеров из института компьютерной памяти Сингапура (Data Storage Institute) на коммерчески доступных устройствах записи [302]: приложение напряжения 3 В между головкой записи жесткого диска и его подложкой позволяет уменьшить ток записи на 13%. Электрическое поле приводит к перераспределению плотности электронов и, как следствие, уменьшению магнитной анизотропии и коэрцитивного поля. Хотя принцип «электрическая запись/магнитное считывание» в таком устройстве реализован лишь частично, он уже достоин внимания как альтернатива разрабатываемым в настоящее время способам преодоления суперпарамагнитного предела, таким как магнитная память с подогревом (HAMR - heat assisted magnetic recording), требующим включения в головку записи миниатюрных лазеров.

Устройства на доменных границах

Главным недостатком традиционной магнитной памяти, представленной жесткими дисками, является наличие движущихся частей, что ограничивает быстродействие и чрезвычайно повышает чувствительность к механическим воздействиям. В этой связи привлекательна идея использования в запоминающих устройствах движения и трансформации доменных границ, которые не сопровождаются механическим перемещением каких либо объектов [303-306].

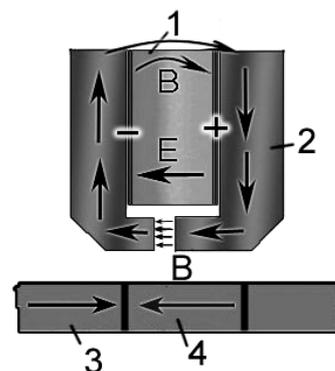


Рис. 1.26 Головка записи на основе емкостного МЭ элемента: 1) магнитоэлектрический слой между обкладками, на которые подано электрическое напряжение 2) магнитовол 3, 4) домены с противоположной ориентацией намагниченности, соответствующие «0» и «1» (битам информации).

В современной концепции памяти без движущихся деталей (race track memory) разрабатываемой Стюартом Паркиным [303], доменные границы проходят по треку мимо считывающей головки. Насечки на треке способствуют дискретному перемещению доменных границ от одного устойчивого положения к другому. Разновидностью этого вида памяти является элемент памяти с двумя логическими состояниями (с высоким и низким сопротивлением), которые задаются положением доменной границы (рис.1.27) [304]. Как перемещение доменных границ, так и запись информации планируется осуществлять с помощью импульсов поляризованного по спину тока, плотность которого может достигать 10^6-10^7 А/см², что приводит к большим потерям мощности и деградации элементов.

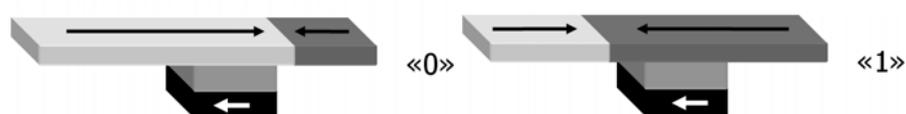


Рис.1.27 Концепция ячейки памяти с подвижной доменной границей. Положение доменной стенки в свободном слое структуры типа «спиновый клапан» изменяется под действием импульсов спин-поляризованного тока. Считывание основано на эффекте гигантского магнитосопротивления [304].

В этой связи представляют интерес магнитоэлектрические эффекты, позволяющие изменять положение доменной границы с помощью электрического поля, что можно реализовать либо в средах с сильным флексомагнитоэлектрическим эффектом (пленки феррит гранатов [157,158] см. п. 3.3) либо в композитных структурах из пьезоэлектрика и магнитного материала, доменная структура которого меняется под действием механического воздействия [307, 308].

Магнитоэлектрическая MRAM

В настоящее время в качестве памяти нового поколения предлагаются различные виды *магнитной оперативной памяти* (MRAM, Magnetoresistive random access memories), сочетающие быстродействие полупроводниковой памяти и способность сохранять информацию в отсутствие электропитания (энергонезависимость), характерную для магнитной памяти [309] (рис. 1.28 а). В узлах *MRAM* расположены туннельные контакты – устройства на основе эффекта гигантского магнитосопротивления, объединяющие в себе и среду записи (перемагничиваемый слой) и устройства считывания информации (контакт, сопротивление которого зависит от состояния намагниченности в слое записи). Доступ к каждому элементу памяти осуществляется подачей токов записи/считывания на соответствующие битовую и разрядную шины, в месте пересечения которых находится

данный бит информации. Управление намагниченностью в битах основано на токовых сигналах, поэтому нельзя говорить, что проблема уменьшения энергетических потерь решена полностью. Кроме того, при миниатюризации заметным становится явление электромиграции ионов металла при протекании электрического тока большой плотности. Эти проблемы позволят решить запись информации на основе МЭ эффекта [179,221,310,311]. Так как в МЭ элементе перемагничивание происходит под действием статического электрического поля, а не тока, то это позволяет избежать дополнительных энергетических потерь.

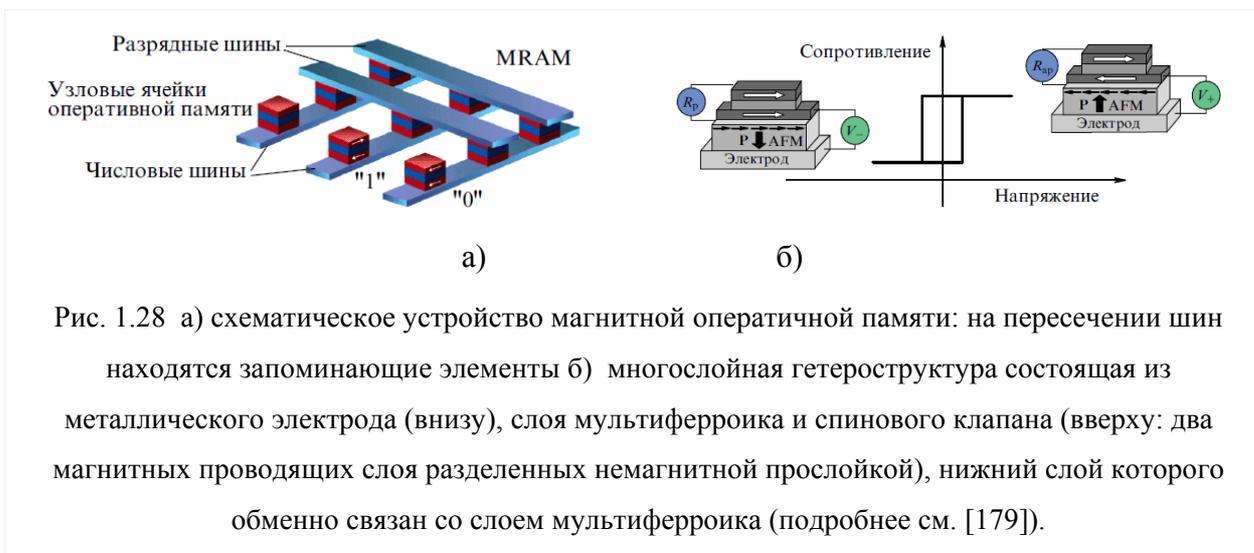


Рис. 1.28 а) схематическое устройство магнитной оперативной памяти: на пересечении шин находятся запоминающие элементы б) многослойная гетероструктура состоящая из металлического электрода (внизу), слоя мультиферроика и спинового клапана (вверху: два магнитных проводящих слоя разделенных немагнитной прослойкой), нижний слой которого обменно связан со слоем мультиферроика (подробнее см. [179]).

На рисунке 1.28 б) представлена одна из реализаций магнитного элемента памяти [179], переключаемого электрическим полем на основе гетероструктуры из мультиферроика и многослойной структуры типа «спиновый клапан», используемой в современных головках считывания жестких дисков [309]. Слой мультиферроика обменно связан с ферромагнитным проводящим слоем (такая гетероструктура реализована, в частности, на основе феррита висмута и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [312]). Приложение электрического напряжения к затвору вызывает переключение электрической поляризации мультиферроика и перестройку его антиферромагнитной структуры (п. 3.1), которая, в свою очередь, конвертируется в переключение намагниченности прилежащего магнитного слоя. Последнее приводит к изменению относительной ориентации намагниченностей в слоях спинового клапана, и следовательно, скачкообразному изменению электрического сопротивления структуры (рис. 1.28 б).

Наряду с вышеописанной разрабатываются также иные схемы использования мультиферроиков в спиновых клапанах – в качестве диэлектрической прослойки между двумя магнитными слоями спинового клапана. В этом случае туннельное магнитосопротивление такой структуры сильно зависит от состояния электрической поляризации [311,313].

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

Наконец, большим потенциалом в приложениях спиновой электроники обладают элементы на композиционных материалах, в которых изменение магнитного состояния при приложении электрического напряжения происходит опосредовано – через механическую деформацию. Оценки показывают, что элементы на магнитоэлектрических композитах требуют для своего переключения в сотни раз меньших затрат энергии, чем современные транзисторы – всего сотни и даже десятки кВТ [316-318].

Спиновый полевой транзистор

Ключевым элементом традиционной микроэлектроники является полевой транзистор, в основе работы которого лежит идея управления электрическими токами с помощью напряжения на затворе. В этой связи вполне естественными выглядят попытки создания на сходных принципах устройств спиновой электроники, в которых управление магнитными моментами свободных электронов осуществлялось бы с помощью электрического напряжения.

Идея спинового полевого транзистора была выдвинута еще в 1990 г. в статье, которая называлась “Электронный аналог электрооптического модулятора” [319]. В самом названии заключена идея прибора: вместо поляризованного света в нем предполагалось использовать поляризованные по спину электроны. В отличие от традиционных полевых транзисторов, спиновый полевой транзистор обладает дополнительным преимуществом: он сохраняет свое состояние даже в отсутствие питания, т.е. является энергонезависимым и потому может служить элементом памяти [312,320].

1.3.4 Устройства СВЧ техники, магноники и магнитофотоники

В основе использования магнитоэлектрических материалов в СВЧ приборах лежит идея управления частотой магнитного резонанса. Магнитоэлектрический материал помещается в поле постоянного магнита так, чтобы частота его антиферромагнитного резонанса близка к частоте используемого СВЧ излучения. Приложением электрического

напряжения можно вызывать небольшие изменения магнитного поля, в котором находится МЭ материал, и тем самым, сдвигать частоту магнитного резонанса, что приводит к значительным изменениям в поглощаемой мощности СВЧ излучения [49,50]. Так как магнитоэлектрики являются материалами с нарушенной временной инверсией, то они могут быть использованы в качестве невзаимных устройств СВЧ диапазона: вентилях, циркуляторов и др. Квадратичные магнитоэлектрические эффекты могут быть использованы в приборах удвоения частоты [321,322].

Наряду со спинтроникой, использующей транспортные свойства спин-поляризованных токов, возможен иной подход к практическому освоению дополнительной степени свободы – спина. Он основан на использовании в логических устройствах спинтроники спиновых волн и получил название *магноники*. По аналогии с фотоникой, от магноники можно ожидать высокое быстродействие в терагерцовом диапазоне, а совместимость ее со спинтроникой даже выше, чем между фотоникой и традиционной электроникой.

В отличие от поляризованного по спину тока, в котором информация о первоначальной спиновой поляризации сохраняется при распространении в ферромагнетике на длины не больше микрометра, спиновые волны при комнатных температурах могут оставаться когерентными на расстояниях вплоть до миллиметра, что делает их привлекательными для использования в спиновых вычислениях. Однако спиновые волны имеют один существенный недостаток – амплитуда волны, распространяющейся в среде, экспоненциально затухает с расстоянием вследствие магнон-фононного, магнон-магнонного и других видов рассеяния. Наиболее естественным способом компенсировать этот недостаток является введение в интегральные схемы дополнительных элементов – усилителей спиновых волн. В работе [323] предлагается создать такой усилитель на основе магнитоэлектрического эффекта. Схема устройства показана на рис. 1.29 а. Оно представляет собой слоистую структуру из кремниевой подложки, пленки из проводящего ферромагнитного материала, в котором и распространяются спиновые волны, а также пьезоэлектрического слоя с металлическим затвором. Приложение напряжения к металлическому затвору вызывает механические напряжения в пьезоэлектрическом слое, которые передаются прилегающему к нему слою ферромагнетика. В результате в слое ферромагнетика, вследствие магнотрикции, ось анизотропии может поменять направление на 90 градусов (рис. 1.29 б).

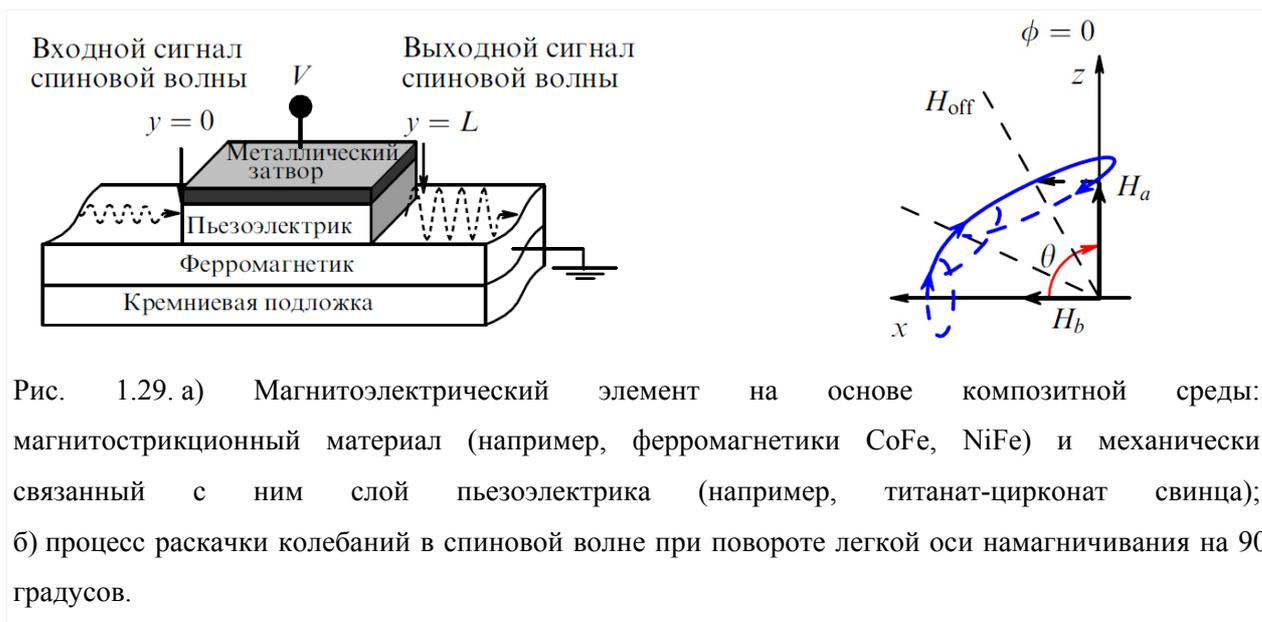


Рис. 1.29. а) Магнитоэлектрический элемент на основе композитной среды: магнитоэлектрический материал (например, ферромагнетики CoFe, NiFe) и механически связанный с ним слой пьезоэлектрика (например, титанат-цирконат свинца); б) процесс раскачки колебаний в спиновой волне при повороте легкой оси намагничивания на 90 градусов.

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

Открытие в магнитоэлектрических материалах магнотонных мод, возбуждаемых электрическим полем (электромагнонов) [81] открыло перед магнотоникой новые горизонты, поскольку был предложен иной способ электрического управления спиновыми волнами без существенных потерь энергии, характерных для ранее используемых методов (с помощью магнитного поля или спиновых токов). Получены первые обнадеживающие результаты в феррите висмута: при комнатных температурах сдвиг частоты спиновых волн под действием поля 100 кВ/см достигал 30% [262].

Магнитоэлектрические материалы могут применяться для модуляции излучения не только в СВЧ и терагерцовом, но и в оптическом диапазоне. Первые сообщения о влиянии электрического поля на угол магнитооптического вращения плоскости поляризации света относятся к середине 80-х [85]. Однако эффект, названный электромагнитооптическим, оказался довольно слабым: в электрических полях 10 кВ/см в ферритах гранатах он не превышал нескольких десятков угловых секунд, что соответствовало относительному изменению угла фарадеевского вращения 0.01% [273]. Поскольку электрическое поле приводит к движению доменных границ в пленках ферритов гранатов (см. п. 2.3), то угол фарадеевского вращения луча света, сфокусированного на доменной границе, может существенно изменяться электрическим полем (рис. 1.30 а). Резкое увеличение (больше чем на порядок) электромагнитооптического эффекта на границах доменов, действительно,

наблюдалось в работах [324-325]. Однако быстродействие устройств, принцип действия которых основан на движении доменных границ, при скоростях ~ 100 м/с не будет превышать гигагерца.

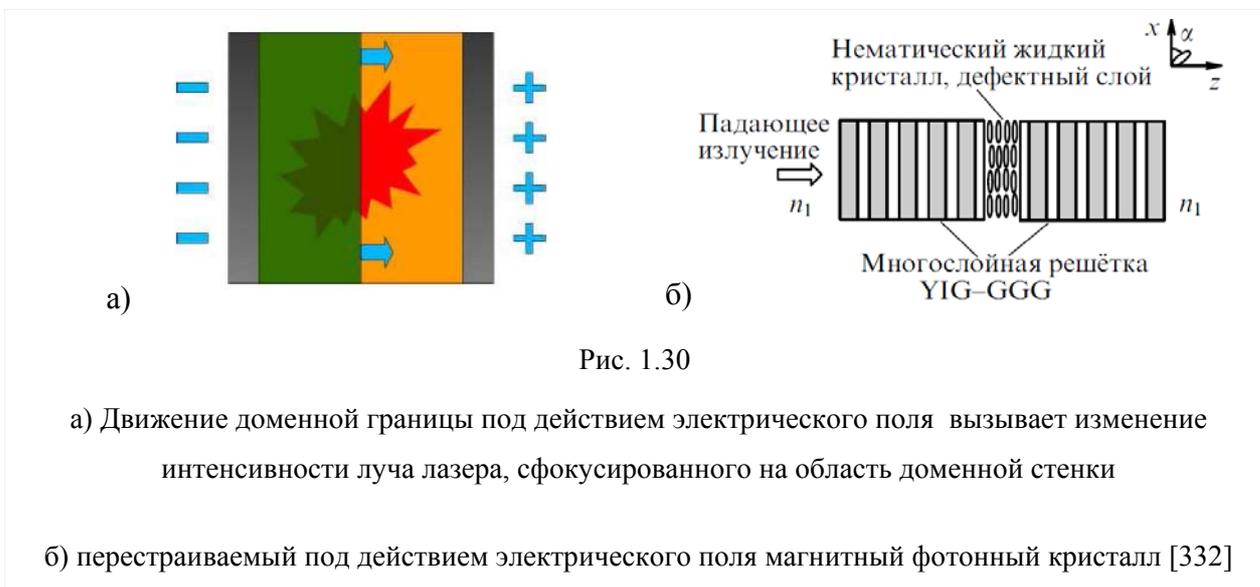


Рис. 1.30

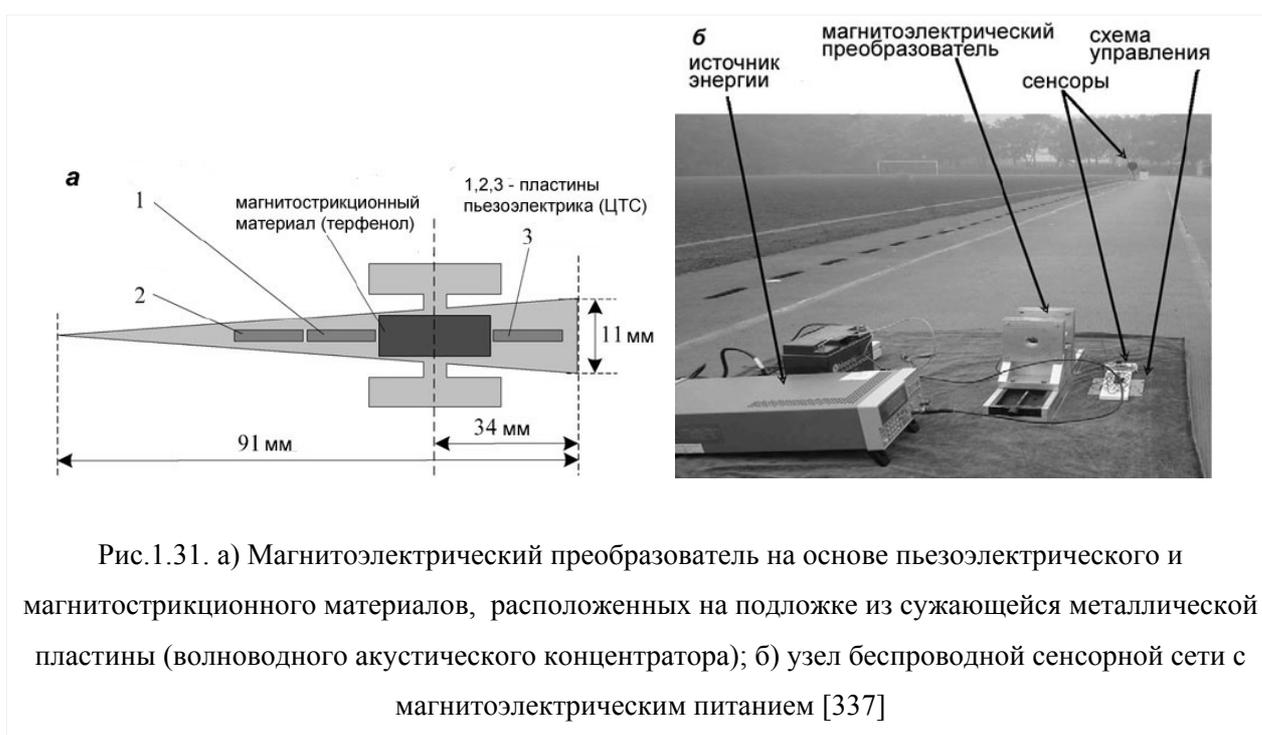
Альтернативный подход к решению данной проблемы основан на использовании эффектов усиления магнитооптических эффектов в многослойных структурах с периодически изменяющимся на масштабах порядка длины волны показателем преломления (фотонные кристаллы) [326-330]. Композиционный фотонный кристалл, состоящий из магнитооптических и электрооптических слоев, будет обладать эффективным электромагнитооптическим эффектом [331]. Другим вариантом, является схема, изображенная на рис. 1.30 б, в которой в решетку магнитного фотонного кристалла включается слой нематического жидкого кристалла [332]. Низкое быстродействие такой системы компенсируется малыми управляющими напряжениями (десятые – единицы вольт).

Наконец, существуют идеи использования магнитоэлектрических материалов при создании метаматериалов и сред с отрицательным показателем преломления, этому посвящены теоретические работы [333-336].

1.3.5 Беспроводная передача энергии и энергосберегающие технологии

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

Развитие беспроводных сенсорных сетей в первую очередь ограничивается проблемой энергопитания, особенно остро этот вопрос стоит в том случае, когда датчики внедрены внутрь исследуемых объектов (например, при измерении давления в шинах движущихся автомобилей) и не могут быть подключены к электросети. Наиболее распространенным решением этой проблемы является использование электрохимических батарей, однако развитие источников питания, в плане уменьшения их размеров при одновременном увеличении емкости, идет не столь быстрыми темпами, как развитие твердотельной электроники. Поскольку многие беспроводные сенсорные сети рассчитаны на годы работы, необходимы какие-то иные решения.



Наиболее привлекательным решением проблемы энергоснабжения представляется сбор даровой энергии из окружающей среды (energy harvesting). Для этого могут использоваться системы, накапливающие энергию механических, температурных или электромагнитных колебаний, но поток энергии, поступающий от естественных источников, мал – меньше 1 мкВт/см^2 (речь здесь не идет о световом излучении, поскольку, как уже говорилось ранее, датчики могут быть изолированными от естественного света). Поэтому в случае сенсорных сетей часто необходим специальный источник переменного поля, мощности которого достаточно для беспроводного питания множества удаленных датчиков.

В работе [337] предлагается магнитоэлектрическое устройство, способное длительное время (более 10 мин) накапливать энергию от переменного магнитного поля, преобразовывать ее в энергию батареи конденсаторов, а затем освобождать в виде электрического импульса длительностью порядка 1 с. Источником излучения является расположенный в грунте генератор вместе с антенной, создающий в месте расположения датчиков переменное магнитное поле с амплитудой около 1 Э и частотой 30 кГц. Преобразование энергии магнитного поля в электростатическую энергию заряженных конденсаторов осуществляется с помощью магнитоэлектрического элемента, состоящего из слоев магнитострикционного и пьезоэлектрических материалов, расположенных на общей металлической подложке, имеющей форму сужающейся к одному концу пластины (рис. 1.31 а). Переменное магнитное поле вызывает периодическую деформацию магнитострикционной пластины на резонансной частоте. Эти механические колебания передаются подложке и распространяются по ней, так что при подходе к узкому концу возрастает концентрация акустической энергии и амплитуда колебаний. Колебания подложки передаются пластинкам пьезоэлектрика, и в них возникает переменное электрическое напряжение. Данная конструкция является разновидностью магнитоэлектрического композиционного материала, однако, при помощи акустического концентратора удастся получить выигрыш в два раза по сравнению с величиной магнитоэлектрического коэффициента для традиционной многослойной структуры из скрепленных магнитных и электрических слоев. На рис. 1.31 б представлена фотография основных узлов системы питания сенсоров. Магнитоэлектрический преобразователь, описанный в работе [337] может питать сенсор, передающий информацию на 60-100 м.

Для электропитания имплантов в медицине, автономных датчиков, а также средств связи и мобильной электроники, более подходящим решением является использование еще одного энергетического ресурса – механического движения или вибраций. Одна из наиболее популярных схем сбора энергии основана на использовании упругой консоли

(кантилевера) из пьезоэлектрического материала (в качестве такового предлагается использовать феррит висмута [219]), механические колебания которой преобразуются в колебания электрического напряжения. Интересно, что, как показывают расчеты, резкое увеличение эффективности такого преобразования наблюдается на тонких пластинках толщиной десятки нанометров, что связано с вкладом от флексоэлектрического эффекта: изгибная деформация пластины приводит к дополнительному вкладу в поляризацию, который может в разы превосходить вклад от обычного «объемного» пьезоэлектрического эффекта [338].

Развитие описанной выше схемы сбора энергии с использованием уже магнитоэлектрических материалов предложено в статье [339]: кантилевер изготовлен из композиционного материала — слоя пьезоэлектрика, жестко скрепленного магнитострикционным слоем. При колебаниях кантилевера в магнитном поле Земли магнитострикционный слой испытывает дополнительные деформации, которые передаются связанному с ним пьезоэлектрическому слою, в результате чего амплитуда переменного напряжения удваивается по сравнению со случаем чисто пьезоэлектрического кантилевера, достигая десятка вольт. Такое устройство авторы [339] предлагают использовать на подводных аппаратах и буйях, где всегда есть океанские волны и магнитное поле Земли.

Стоит отметить, что частоты колебаний ω , встречающиеся в естественных условиях невелики – герцы, от силы, десятки герц, а это означает, с одной стороны, малую мощность, вырабатываемую агрегатом (мощность пропорциональна произведению амплитуды силы инерции на амплитуду скорости, т.е. кубу частоты), с другой стороны – совсем немикроскопические размеры устройства, для которого такие частоты являются собственными [340]. Так, система, описанная в [339] представляла собой пластину длиной в 10 см, шириной 2 см и толщиной 3 мм с грузиком массой 1 г, и обладала удельной мощностью 1 мкВт см⁻³ (для сравнения, литий-ионная батарея с емкостью 1 кДж/см³ может работать в таком режиме 30 лет). Лучших результатов ожидают от использования других видов колебательного движения: человеческого тела при ходьбе (расположенные в ботинке пьезоэлементы уже позволяют получать до 1 мВт/см³) и еще более высокочастотных вибраций мотора автомобиля – до 30 мВт/см³. В любом случае о том, что данные элементы могут заменить аккумуляторы в сотовых телефонах и карманных компьютерах, речи пока не идет, поскольку энергию приходится собирать по крохам от различных источников, что объясняет второе названия процесса сбора даровой энергии “energy scavenging” (scavenging в буквальном переводе с английского означает “уборка, утилизация мусора”).

Выводы

Стоит еще раз подчеркнуть, что все приведенные выше примеры практических применений, за исключением, может быть, только сенсоров магнитного поля, находятся на уровне идей или лабораторных прототипов. И хотя возможность практического использования магнитоэлектриков и мультиферроиков была и продолжает оставаться сильным стимулом к развитию данной области физики твердого тела и нанотехнологий, активные исследования, проводившиеся в прошедшее десятилетие, привели к значительному прогрессу в понимании фундаментальной природы магнитоэлектрических взаимодействий и механизмов образования электрической поляризации. Мультиферроики также послужили пробным камнем при отработке методов численного расчета кристаллов. В то же время, эта область все еще находится в стадии становления, многие представления продолжают активно развиваться, число высокотемпературных мультиферроиков остается относительно небольшим. В связи с этим можно выделить три направления, связанных с поиском новых сценариев реализации магнитоэлектрических явлений в твердом теле:

- Исследование проявлений флексомагнитоэлектрического механизма образования электрической поляризации, связанного с пространственно модулированными спиновыми структурами (спиновыми циклоидами), аналогичного флексоэлектрическому эффекту в жидких кристаллах, в которых пространственная модуляция директора, возникающая при изгибе, порождает электрическую поляризацию. Это явление универсально для всех магнитоупорядоченных сред и действует не только в мультиферроиках, но и в centrosymmetric магнитных диэлектриках, что позволяет существенно расширить класс магнитоэлектрических объектов.

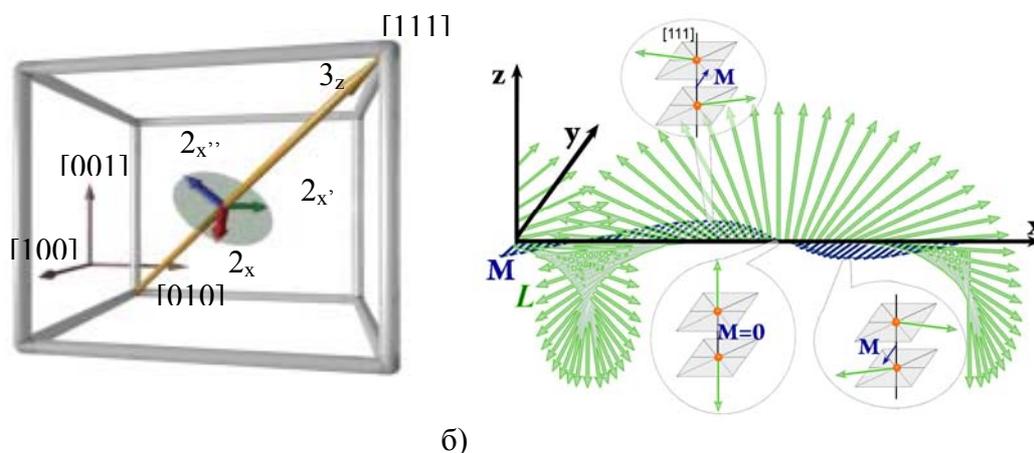
- Изучение свойств модифицированных материалов на основе уже найденных высокотемпературных магнитоэлектриков и мультиферроиков, поскольку добавление примесей, а также изготовление их в виде тонких пленок, приводит к существенному изменению их свойств.

- Исследование сегнетоэлектрических аномалий, которые наблюдаются в разнообразных спонтанных и магнитоиндуцированных спин-переориентационных фазовых переходах, реализующихся в редкоземельных магнетиках. Установление роли редкоземельных ионов в магнитоэлектрических взаимодействиях.

Этим трем проблемам посвящены последующие главы диссертации.

Глава 2. Магнитоэлектрические взаимодействия и магнитные фазовые переходы в сегнетомагнетике BiFeO_3

Феррит висмута благодаря своей простой перовскито-подобной кристаллической структуре, а также большому разнообразию наблюдаемых в нем магнитоэлектрических явлений, стал модельным объектом при исследованиях и расчетах из первых принципов свойств мультиферроиков [1, 156, 341, 342]. Магнитная структура кристалла имеет несколько уровней организации: на масштабах порядка элементарной ячейки она может быть описана как антиферромагнитная структура G-типа (упорядочение спинов типа „шахматный“ порядок). При этом симметрия кристалла предполагает наличие слабого ферромагнетизма [186], проявляющегося в виде небольшого скоса ($\sim 1^\circ$) [203] антиферромагнитных подрешеток, благодаря которому магнитный момент элементарной ячейки отличен от нуля. На бóльших масштабах наблюдается долгопериодическая, с периодом около 62 нм, пространственная модуляция спина, соответствующая спиновой циклоиде [201], лежащей в плоскости перпендикулярной базисной и бегущей вдоль одной из трех осей симметрии второго порядка (рис. 2.1 а). Возникновение спиновой циклоиды обусловлено неоднородным магнитоэлектрическим (флексомагнитоэлектрическим взаимодействием) [120; 110] вида $\mathbf{PL}\nabla\mathbf{L}$, где \mathbf{P} – электрическая поляризация \mathbf{L} – магнитный момент, ∇ – векторный дифференциальный оператор. Наконец, на масштабах микрометров области с различным направлением модуляции образуют домены, баланс между которыми может быть регулируем внешними воздействиями, например, электрическим полем и механическим давлением [345; 231].



а) б)
Рис. 2.1 а) расположение осей симметрии третьего и второго порядков в кубической ячейке перовскита б) сосуществование спиновой циклоиды и слабого ферромагнетизма.

В данной главе на модельном примере феррита висмута будет показана взаимосвязь констант неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия и антисимметричного обмена. Также с использованием метода неприводимых представлений теории групп будет проведен анализ магнитоэлектрических свойств и магнитной структуры сегнетомагнетика феррита висмута: определен вид тензора магнитоэлектрического эффекта, показана возможность существования в феррите висмута пространственно модулированной спиновой структуры.

Существование пространственно модулированной структуры, обусловленное неоднородным МЭ взаимодействием, существенно меняет в среднем по объему магнитоэлектрические свойства материала. Необходимым условием для проявления линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнетизма является подавление пространственно модулированной структуры. Данный фазовый переход, индуцированный либо внешним магнитным полем, либо механическими напряжениями в тонких пленках материала, также рассматривается в данной главе.

2.1 Симметричный подход к описанию сегнетоэлектрических, магнитных и магнитоэлектрических свойств BiFeO_3

Многие свойства кристаллов могут быть выведены на основании знания пространственной группы кристалла – совокупности всех элементов симметрии кристаллической структуры. При рассмотрении магнитных кристаллов, вообще говоря, необходимо также учитывать магнитную симметрию, т.е. обменную структуру (взаимную ориентацию спинов в подрешетках и магнитное состояние (ориентацию спинов относительно кристаллографических осей) [30]. Однако если мы рассматриваем магнитные фазовые переходы или материалы с неоднородным распределением спинов (к примеру, феррита висмута с пространственно модулированной структурой), то их рассмотрение на основе магнитной симметрии, при котором направление спинов фиксировано, оказывается неудобным. В этом случае целесообразно исходить из кристаллографической симметрии, на фоне которой магнитная структура рассматривается как возмущение. Параметром малости служит отношение $\frac{\Delta a}{a} \approx 0.05$, где a – параметр решетки, Δa – характерное отклонение ионов от симметричных, в отношении пространственной инверсии, положений [187].

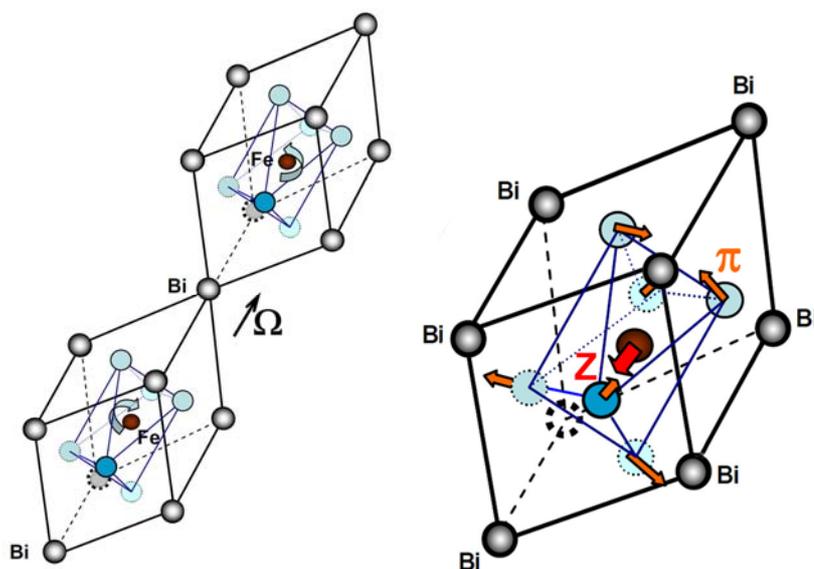


Рис. 2.2 Ромбоэдрически искаженная перовскитная ячейка, удвоенная за счет антипараллельного вращения кислородных октаэдров вокруг оси. Показаны: а) аксиальная дисторсия Ω , характеризующая поворот кислородных октаэдров б) полярные моды Z и π , характеризующие смещения ионов железа и относительно ионов кислорода вдоль c -оси и поперечные смещения ионов кислорода, соответственно.

Как уже было подробно описано в Литературном обзоре (п. 1.2.1), от идеального перовскита, характеризующегося пространственной группой $R\bar{3}m$, феррит висмута отличается наличием дисторсий трех типов (рис. 2.2), приводящих к понижению симметрии до $R3c$ и удвоению кристаллографической решетки. Первая дисторсия (обозначенная буквой Ω) сводится повороту кислородных октаэдров (рис.2.2 а), вторая (π -дисторсия) – к искажению каждого из октаэдров (рис. 2.2 б), третья (Z -мода) соответствует полярному смещению ионов вдоль оси третьего порядка. При этом нарушается инверсионная симметрия как на ионе А (висмута, рис. 2.2 а), так и на ионе В (железа рис. 2.2 б), поэтому выбор прафазы (reference phase), необходимой для построения инвариантных комбинаций, входящих в свободную энергию, в известном смысле является произвольным: необходимо лишь соблюсти условие, чтобы изучаемая фаза (в данном случае $R3c$) и референтная $R\bar{3}c$ были достаточно близки для применимости теории возмущений при построении свободной энергии. Истоки такого подхода берут начало в теории фазовых переходов Ландау.

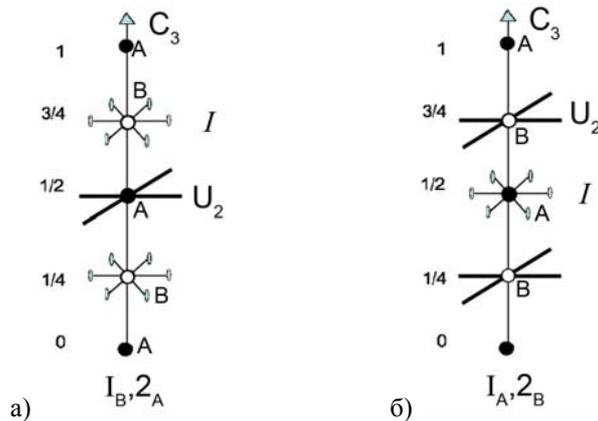


Рис. 2.3. Две референтные фазы соединений перовскита ABO_3 , C_3 – ось 3 порядка, U_2 – ось 2 порядка, I – центр инверсии, А,В – ионы.

Выберем в идеальной перовскитной (ABO_3) решетке упомянутую выше "удвоенную" элементарную ячейку с ионом А (Вi) в начале координат (рис. 2.3). образуем две различные референтные фазы: 'А' и 'В'. В фазе 'А' введем бесконечно малую дисторсию (типа Ω), нарушающую инверсию на ионе А (Вi) и симметрию, соответствующую трем осям 2-го порядка, проходящим через ион В (Fe). В фазе "В", наоборот, нарушаются эти операции симметрии, соответственно, на ионах В (Fe) и А (Вi) (рис. 2.3 б). Нарушающую симметрию дисторсию в этом случае обозначим буквой $\gamma = \Omega \cdot \pi = \Omega \cdot Z$.

Таким образом, референтная фаза "А" обладает следующим набором основных элементов симметрии (генераторов группы): $E, I_B, 3, 2_A$, а фаза "В": $E, I_A, 3, 2_B$, где индексы А, В указывают на локализацию соответствующего элемента симметрии.

В Таблице 2.1 приведены трансформационные свойства основных величин, "восстанавливающих" реальную фазу R3с из референтных "А", "В" фаз. Эти величины (моды) суть следующие:

дисторсия кручения Ω , комбинированная дисторсия γ , магнитные параметры порядка M, L и смещения Z ионов Fe - вдоль оси z (т.е. [111] в квазикубической решетке).

В столбцах, соответствующих порождающим элементам симметрии, расположены их матричные представления. Компоненты векторов электрического поля E , магнитного поля H , электрической поляризации P , намагниченности M и вектора антиферромагнетизма L образуют неприводимые представления и расположены в таблице в соответствии с их трансформационными свойствами.

	I	2_x	$I_B, 2_A$	$I_A, 2_B$
Г1	1	1	$\Omega_z; L_z; D_z$	γ'_z
Г2	1	-1	M_z	M_z
Г3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix}$
Г4	-1	-1	$E_z; \gamma_z; \pi; P$	$E_z; P; \pi \Omega'_z; L'_z$
Г5	-1	1		
Г6	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L'_x \\ L'_y \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$

Таблица 2.1 Трансформационные свойства магнитных и электрических векторов

Из Таблицы 2.1 непосредственно следует, что поскольку в фазе "А", векторы $\{L_x, L_y\}$ и $\{M_x, M_y\}$ принадлежат одному неприводимому представлению Г3, то возможен инвариант вида

$$f_A \sim \alpha_0 (L_x M_y - L_y M_x), \quad (2.1)$$

где α_0 - амплитуда вращения кислородных октаэдров в Ω -дисторсии.

Аналогичным образом, поскольку $\Gamma_3 = \Gamma_4 \times \Gamma_6$ в фазе "В", соответствующий вклад в свободную энергию запишется в виде следующего инварианта:

$$f_B \sim \alpha'_0 (L'_x M_y - L'_y M_x) \sim P_z (L'_x M_y - L'_y M_x) \quad (2.2)$$

где штрихованными символами обозначены величины, относящиеся к фазе "B". Последнее соотношение в (2.2) очевидно, т.к. Ω' и P_z преобразуются по одному и тому же одномерному представлению Γ_1 , поэтому они пропорциональны друг другу.

Формулы (2.1) и (2.2) выглядят различно; первая относится к "DLM"-типу, подобному взаимодействию Дзялошинского-Мория [346] вторая - к магнитоэлектрическому взаимодействию вида "PML" [347]. Вопрос о «правильной» форме записи вклада в термодинамический потенциал последние годы активно дискутировался в литературе [341; 342]. Однако различие двух записей (2.1 и 2.2) лишь кажущееся и связано лишь с выбором референтной фазы. В этом свете спор о «правильной» записи взаимодействия, включающего намагниченность, имеет столько же смысла, как и дискуссия о том, на каком ионе «на самом деле» локализован центр симметрии.

Легко видеть, два представления естественно переходят друг в друга, если учесть различие трансформационных свойств входящих в них компонент антиферромагнитного параметра порядка, а именно различие $\{L_x, L_y\}$ и $\{L'_x, L'_y\}$.

Действительно, из Таблицы следует, что произведение

$$\alpha' \begin{pmatrix} L'_x \\ L'_y \end{pmatrix}$$

преобразуется по неприводимому представлению Γ_3 и пропорционально величине

$$\alpha \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}$$

которая тоже преобразуется по Γ_3 . Отсюда непосредственно следует эквивалентность формул (2.1) и (2.2).

Из таблицы также нетрудно видеть, что скалярные произведения: $E_z(H_y L'_x - H_x L'_y)$; $L'_z(H_y E_x - H_x E_y)$; $H_z(L'_y E_x - L'_x E_y)$; $E_x(H_y L'_y - H_x L'_x) + E_y(H_x L'_y - H_y L'_x)$ соответствуют неприводимому представлению Γ_1 , т.е. являются инвариантными относительно преобразований симметрии.

Это означает, что в выражении для плотности свободной энергии будут присутствовать слагаемые, пропорциональные данным инвариантам:

$$f = \dots - a_3 E_z (H_y L'_x - H_x L'_y) - a_4 L'_z (H_y E_x - H_x E_y) - a_2 H_z (E_x L'_y - E_y L'_x) - a_1 [E_x (H_y L'_y - H_x L'_x) + E_y (H_x L'_y + H_y L'_x)] + \dots \quad (2.3)$$

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

$$P_i = -\frac{\partial F}{\partial E_i}, \quad (2.4)$$

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

$$P_i^{induced} = \alpha_{ij} H_j, \quad (2.5)$$

имеем:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} -a_1 L'_x & a_4 L'_z + a_1 L'_y & a_2 L'_y \\ a_1 L'_y - a_4 L'_z & a_1 L'_x & -a_2 L'_x \\ -a_3 L'_y & a_3 L'_x & 0 \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Аналогичные магнитоэлектрические инварианты и выражение для тензора линейного магнитоэлектрического эффекта (2.6) может быть получено через компоненты вектора \mathbf{L} в референтной фазе \mathbf{I}_B , 2_A , но при этом коэффициенты a_i , будут зависеть от полярных дисторсий \mathbf{Z} и $\boldsymbol{\pi}$ (в (2.6) эта зависимость неявно тоже присутствует, так как изменение знака полярных смещений при неизменном «антивращении» октаэдров $\boldsymbol{\Omega}$, согласно 2.2, повлечет за собой смену знака L').

В большинстве случаев, в том числе и в рассматриваемых в последующих параграфах фазовых переходах, подразумевается, что электрическая поляризация кристалла однородна в пространстве и не изменяется во времени. При этом отличия в записях тензора магнитоэлектрического эффекта в различных референтных фазах отсутствуют.

Как уже говорилось в Литературном обзоре (п. 1.1.3) наряду с однородным магнитоэлектрическим взаимодействием существует неоднородное или флексомагнитоэлектрическое взаимодействие вида $\mathbf{PL}\nabla\mathbf{L}$. С учетом того, что вектор \mathbf{L} преобразуется как полярный вектор (т.е. по не приводимому представлению Γ_4 в Таблице), а также полагая электрическую поляризацию кристалла равной $\mathbf{P}=(0,0,P_z)$ получаем следующий набор инвариантов:

$$P_z L_z (\nabla_x L_x + \nabla_y L_y), \quad (2.7 \text{ а})$$

$$P_z (L_x \nabla_x L_z + L_y \nabla_y L_z), \quad (2.7 \text{ б})$$

$$P_z (L_x \nabla_z L_x + L_y \nabla_z L_y), \quad (2.7 \text{ в})$$

$$P_z L_z \nabla_z L_z, \quad (2.7 \text{ г})$$

$$P_z (\nabla_x (L_x L_z) + \nabla_y (L_y L_z)), \quad (2.7 \text{ д})$$

$$P_z (\nabla_z (L_x L_x) + \nabla_z (L_y L_y)), \quad (2.7 \text{ е})$$

$$P_z \nabla_z (L_z L_z). \quad (2.7 \text{ ж})$$

Из всех инвариантов (2.7) для нас в дальнейшем будут представлять интерес только первые два: инварианты (2.7в) и (2.7г) при удвоении дают инварианты (2.7е) и (2.7ж), соответственно, а инварианты (2.7 д-ж) являются полными производными координат* (поляризация P_z от координат не зависит).

Получаем новое слагаемое, входящее в выражение для плотности свободной энергии:

$$f_L = \gamma \cdot P_z \left(L_x \nabla_x L_z + L_y \nabla_y L_z - L_z \nabla_x L_x - L_z \nabla_y L_y \right), \quad (2.8)$$

где γ – коэффициент, имеющий магнитоэлектрическую природу. Стоит отметить, что комбинация (2.8) названа инвариантом Лифшица по аналогии с инвариантом вида $L_i \frac{\partial L_j}{\partial x} - L_j \frac{\partial L_i}{\partial x}$, но отличительной особенностью комбинации (2.8), является то, что для ее существования необходимо наличие спонтанной поляризации. Таким образом, инвариант Лифшица (2.8) имеет магнитоэлектрическую природу, однако в отличие от однородного МЭ взаимодействия типа-Дзялошинского-Мория он существует только при наличии неоднородной антиферромагнитной структуры, т.е. при отличных от нуля пространственных производных вектора антиферромагнетизма.

* Мы опускаем полные производные, так как в дальнейшем будем рассматривать задачу Лагранжа-Эйлера на минимизацию функционала свободной энергии $F = \int_V f(x, y, z) \cdot dV$:

$\frac{d}{d\vec{r}} \left(\frac{\partial f(\theta, \varphi)}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial \vec{r}} \right)} \right) - \frac{\partial f(\theta, \varphi)}{\partial \theta} = 0$, $\frac{d}{d\vec{r}} \left(\frac{\partial f(\theta, \varphi)}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} \right)} \right) - \frac{\partial f(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = 0$, где θ, φ – углы в сферической системе координат, характеризующие направление вектора антиферромагнетизма L . При этом функция плотности свободной энергии $f(\theta, \varphi)$ определяется с точностью до полной производной $f_1(\theta, \varphi) = f(\theta, \varphi) + \frac{d\Phi(\theta, \varphi)}{d\vec{r}}$.

Действительно: $\frac{d}{d\vec{r}} \left(\frac{\partial \left(\frac{d\Phi}{d\vec{r}} \right)}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial \vec{r}} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{d\Phi}{d\vec{r}} \right) \equiv 0$.

2.2 Микроскопический механизм возникновения неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия в феррите висмута и перовскито-подобных материалах

Хотя в большом числе материалов таких как орторомбические манганиты RMnO_3 , гексаферриты и др. установлено, что неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие восходит к взаимодействию Дзялошинского-Мория [134, 121], взаимосвязь констант обоих типов взаимодействий в литературе не приводится. Особый интерес представляет случай перовскитных систем типа BiFeO_3 , в котором как скос антиферромагнитных подрешеток, приводящий к возникновению спонтанной намагниченности, так и спиновая циклоида, препятствующая наблюдению намагниченности, обязаны своим возникновением одному и тому же взаимодействию Дзялошинского-Мория.

В данном параграфе на основе формулы для антисимметричного сверхобменного (через ион кислорода) взаимодействия и простых предположений о его зависимости от взаимного расположения ионов в кристалле дан вывод формулы для флексомагнитоэлектрического взаимодействия и показана взаимосвязь его константы и константы антисимметричного обмена, а также приведены оценки микроскопических параметров взаимодействий.

Намагниченность феррита висмута определяется главным образом скосом антиферромагнитных подрешеток. Основную роль в этом играет антисимметричный обмен Дзялошинского-Мория, энергия которого, приходящаяся на один магнитный ион, может быть определен как сумма по ближайшим соседям иона, принадлежащим другой антиферромагнитной подрешетке:

$$V = \frac{1}{2} \sum_n^N (\mathbf{D}_n \cdot [\mathbf{s}_0 \times \mathbf{s}_n]) \quad (2.9)$$

где \mathbf{s}_0 , \mathbf{s}_n – единичные векторы магнитного момента центрального иона железа и одного из ионов окружения, соответственно. \mathbf{D} – вектор Дзялошинского, который согласно известной формуле Кеффера [135; 136] равен $V_0 [\mathbf{r}_{n-0} \times \mathbf{r}_{n-n}]$, где \mathbf{r}_{n-0} , \mathbf{r}_{n-n} радиус-векторы, направленные из n-го иона лиганда (в качестве которого выступает ион кислорода) к магнитным ионам железа (рис. 2.4)

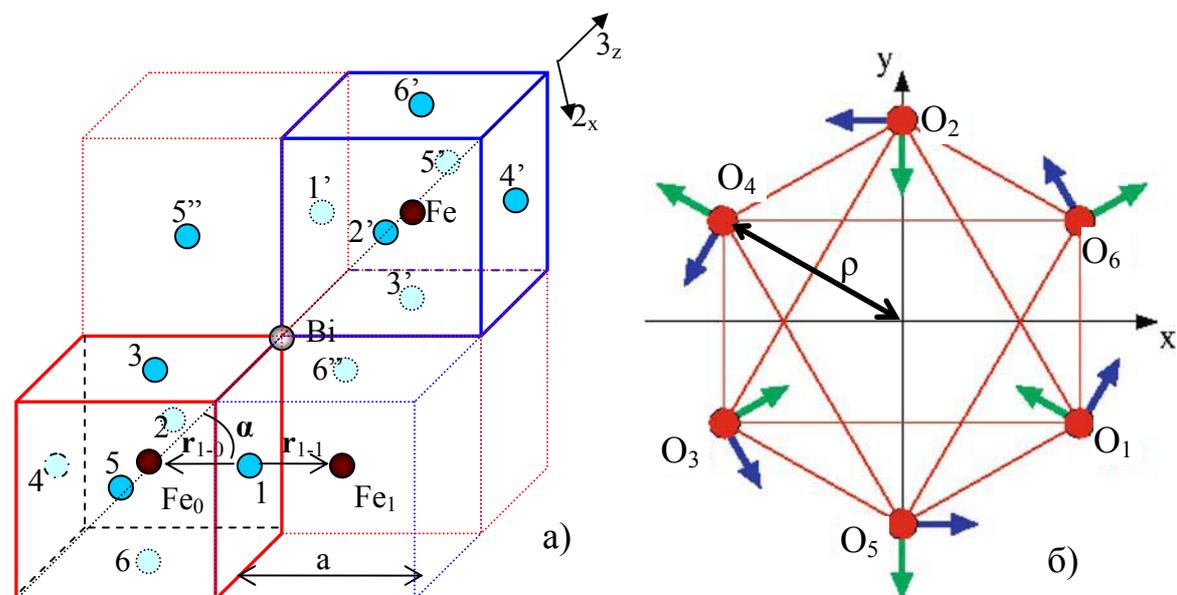


Рис. 2.4 Расположение ионов в кристаллической решетке феррита висмута а) в кубической установке б) в гексагональной установке, вид со стороны главной оси.

В идеальной перовскитной ячейке ионы кислорода располагаются точно на линиях соединяющих соседние ионы железа (рис. 2.4 а):

$$\mathbf{r}_{n-0} = -a/2 \cdot \mathbf{n}, \quad \mathbf{r}_{n-n} = +a/2 \cdot \mathbf{n}$$

где \mathbf{n} – вектор, соответствующий n -му соседу иона железа ($\mathbf{n}=[100],[-100] \dots [00-1]$).

При этом все произведения $[\mathbf{r}_{n-0} \times \mathbf{r}_{n-n}]$ равны нулю, равна нулю также и сумма (2.9).

Однако в случае феррита висмута имеют место смещения ионов железа вдоль главной оси \mathbf{Z}_{Fe} , а также смещение иона кислорода $\delta \mathbf{r}_O$, которое можно представить как суперпозицию нескольких вкладов за счет вращения кислородных октаэдров $\mathbf{\Omega}$, полярных смещений \mathbf{Z} вдоль c -оси, и смещений за счет полярной π -моды в поперечном главной оси направлении (см. рис.2.2):

$$\delta \mathbf{r}_O = \mathbf{Z}_O + [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}_{n-0}] + \pi_n$$

Таким образом, для радиус-векторов, проведенных из иона лиганда в места расположения магнитных ионов, с учетом смещений получаем:

$$\mathbf{r}_{n-0} = (\mathbf{Z}_{Fe} - \mathbf{Z}_O) - a/2 \cdot \mathbf{n} + [\mathbf{\Omega} \times (a/2 \cdot \mathbf{n})] - \pi_n, \quad \mathbf{r}_{n-n} = (\mathbf{Z}_{Fe} - \mathbf{Z}_O) + a/2 \cdot \mathbf{n} + [\mathbf{\Omega} \times (a/2 \cdot \mathbf{n})] - \pi_n$$

В результате для произведения $[\mathbf{r}_{i-0} \times \mathbf{r}_{i-i}]$ в первом приближении, учитывающим только линейные по малым параметрам $\mathbf{\Omega}$, \mathbf{Z} и π слагаемые имеем:

$$[\mathbf{r}_{1-0} \times \mathbf{r}_{1-1}] = -a[\mathbf{n} \times (\mathbf{Z}_{Fe} - \mathbf{Z}_O)] - a^2/2 \cdot [\mathbf{n} \times [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{n}]] + a[\mathbf{n} \times \pi_n] \quad (2.10)$$

Производя суммирование по шести магнитным ионам окружения ($\mathbf{n}=[100],[-100] \dots [00-1]$) получаем, что вклад от первого слагаемого в (2.10) равен нулю, поскольку оно

нечетно по \mathbf{n} , а значения полярных смещений для всех ионов кислорода Z_O и железа Z_{Fe} одинаковы. Аналогично равен нулю вклад от третьего слагаемого, так как для ионов кислорода с противоположными \mathbf{n} смещения одинаковы ($O_1 - O_4$; $O_3 - O_6$; $O_2 - O_5$ соответственно, рис. 2.4 б). Таким образом, отличный от нуля угол между спином \mathbf{s}_0 центрального иона железа и спинами соседних магнитных ионов \mathbf{s}_n возникает за счет вращения кислородных октаэдров (второе слагаемое в 2.10). Этот скос спинов дает макроскопическую намагниченность \mathbf{m} в базисной плоскости, перпендикулярной главной оси (направлению $[111]$ в кубической установке). Учитывая относительную ориентацию векторов $\cos(\angle(\mathbf{n}, \mathbf{\Omega})) = \sqrt{3}/3$ для взаимодействия Дзялошинского-Мории получаем:

$$V_{DM} = -6V_0 a^2 / (2 \cdot 3) \cdot (\mathbf{\Omega} \cdot [\mathbf{s}_0 \times \mathbf{s}_n]) = V_0 a^2 (\mathbf{\Omega} \cdot [\mathbf{s}_n \times \mathbf{s}_0]) \quad (2.11)$$

Для оценки V_0 найдем величину V_{DM} как произведение $V_{DM} = m_{Fe} H_{DM}$ магнитного момента феррита висмута в расчете на один ион железа иона $m_{Fe} \sim 0.09 \mu_B/Fe$ [203] и поля Дзялошинского-Мории $H_{DM} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ Э}$, определенного в АФМР эксперименте (см. п.2.5). Получаем $0.7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$, что близко к значению 0.1 мэВ , полученному методом Монте-Карло на основе данных по дисперсии спиновых волн в феррите висмута [344]. Воспользуемся значениями угла скоса магнитных подрешеток $\sim 1.3^\circ$, определенных методом малоуглового рассеяния нейтронов [203], а также значениями для постоянной решетки и угла поворота кислородных октаэдров [187]: $a = 3.96 \text{ \AA}$, $\Omega = 14^\circ$. Для V_0 получаем

$$V_0 = \frac{10^{-4} \text{ эВ}}{(3.96 \text{ \AA})^2 \cdot 0.24 \cdot 0.023} = \frac{0.018 \text{ эВ}}{(3.96 \text{ \AA})^2} = 1.1 \frac{\text{мэВ}}{\text{А}^2}.$$

Ранее мы предполагали, что магнитная структура кристалла соразмерна кристаллической решетке и все соседние ионы железа имеют одно и то же направление спина. Однако как уже говорилось во введении, в монокристаллах феррита висмута имеет место несоразмерная пространственно модулированная структура и направления спинов даже в одной антиферромагнитной подрешетке образуют друг с другом угол пропорциональный расстоянию r между ними: $\delta s = \theta' \cdot (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, где θ' - пространственная производная от угла θ , задающего направление вектора намагниченности антиферромагнитной подрешетки вдоль направления модуляции, задаваемого единичным вектором \mathbf{q} .

Поэтому, строго говоря, формула (2.11) справедлива только в тех случаях, когда пространственно модулированная структура по каким-то причинам подавлена (как это происходит в примесных составах [236, 205] и в тонких пленках материала [215]). В случае же монокристаллов феррита висмута формулу (2.11) надо понимать в смысле локального слабого ферромагнетизма, а ранее использованную величину спонтанной

намагниченности m_{Fe} – как амплитудное значение волны спиновой плотности (рис. 2.1 б). При оценке m_{Fe} неколлинеарностью спинов на масштабе ячейки можно пренебречь. Однако она оказывается существенной при оценке вклада в энергию V полярных смещений ионов \mathbf{Z} и $\boldsymbol{\pi}$, который уже не равен нулю. Эта часть энергии (2.9), связанная с полярными смещениями ионов, соответствует энергии флексомагнитоэлектрического взаимодействия:

$$V_{flexoME} = -V_0 \sum_n^6 ([\mathbf{r}_{i-0} \times \mathbf{r}_{i-i}]_{\Omega=0} \cdot [\mathbf{s}_0 \times \mathbf{s}_i]) = -aV_0 \sum_n^6 ([\mathbf{n} \times (\Delta\mathbf{Z} - \boldsymbol{\pi}_n)] \cdot [\mathbf{s}_0 \times \delta\mathbf{s}_n]) = \quad (2.12)$$

$$= -2V_0 a^3 \left(\frac{\Delta Z}{a} - \frac{\Delta\rho \cdot \cos\alpha}{2\rho} \right) \sum_n^3 \left([\mathbf{n} \times \mathbf{p}] \cdot \left[\mathbf{s}_0 \times \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial x_n} \right] \right) = -V_f [(\mathbf{p} \cdot \mathbf{s})divs - \mathbf{p} \cdot (\mathbf{s} \cdot \nabla)\mathbf{s}]$$

где $V_f = 2V_0 a^3 \left(\frac{\Delta Z}{a} - \frac{\Delta\rho \cos\alpha}{2\rho} \right)$ – флексомагнитоэлектрическая константа,

$\Delta\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{Fe} - \mathbf{Z}_o$ относительное смещение ионов железа и кислорода, $\mathbf{p} = \Delta\mathbf{Z}/\Delta Z$ – единичный полярный вектор вдоль направления главной оси [111], $\rho = 1/2a \cdot \sin\alpha$ – расстояние ионов кислорода до оси, α – угол между единичным вектором \mathbf{n} и этой осью ($\cos\alpha = 1/\sqrt{3}$).

Здесь мы воспользовались тем фактом, что произведение $[\mathbf{n} \times \boldsymbol{\pi}_n]$ также как и полярные смещения ионов вдоль главной оси может быть выражено через полярный вектор $\mathbf{p} \cdot \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial x_n}$ –

производная вдоль направлений квазикубической кристаллической решетки: $\mathbf{n} = [100], [010], [001]$, в предпоследнем равенстве суммирование ведется по этим трем координатам.

Сравнивая выражение для флексомагнитоэлектрической энергии в расчете на один ион (2.12) с выражением для плотности свободной энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия:

$$F_{flexoME} = -\gamma \cdot [(\mathbf{P} \cdot \mathbf{s})divs - \mathbf{P} \cdot (\mathbf{s} \cdot \nabla)\mathbf{s}] \quad (2.13)$$

где γ – константа неоднородного МЭ взаимодействия, \mathbf{P} – электрическая поляризация, получаем выражение для поверхностной плотности энергии флексомагнитоэлектрического взаимодействия:

$$\sigma = \gamma \cdot P = \frac{V_f}{a^3} = \frac{2V_0}{a} \left(\Delta Z - \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta\rho \right) \quad (2.14)$$

Воспользовавшись ранее определенным значением V_0 , а также известными значениями смещений ионов железа относительно центра кислородного октаэдра $\Delta Z = 0.135 \text{ \AA}$, $\Delta\rho = 0.044 \text{ \AA}$ [187] получаем значение $\sigma = 0.057 \text{ мЭв/ \AA}^2 = 0,92 \text{ эрг/ см}^2$. Близкую оценку

можно получить в модели гармонической циклоиды $\sigma = 2Aq = 0,8 \text{ эрг} / \text{см}^2$ (см. пункт 2.3), если значение обменной константы равно $4 \cdot 10^{-7} \text{ эрг} / \text{см}$, $q = 2\pi / \lambda$ - волновое число циклоиды с периодом $\lambda = 62 \text{ нм}$).

Таким образом, используя только одну квантовомеханическую формулу (2.9) можно рассчитать, исходя из данных о расположении ионов в кристаллической ячейке феррита висмута, не только величину слабого ферромагнитного момента, но и величины, характеризующие спиновую циклоиду. Отметим, что циклоида сосуществует с локальным слабым ферромагнетизмом (хотя первая и препятствует наблюдению последнего в макроскопических областях кристалла), поскольку они связаны с независимыми (полярными и аксиальными) модами, соответствующими смещениям ионов в взаимноперпендикулярных направлениях. Оценки параметров микроскопических взаимодействий согласуются с данными магнитных, магниторезонансных и нейтронографических измерений, а также с ранее проводимыми оценками величины флексомагнитоэлектрического взаимодействия, полученными на основе данных о величине обменной жесткости и периоде спиновой циклоиды.

2.3. Термодинамический потенциал мультиферроика. Пространственно модулированная спиновая структура (ПМСС)

Введя с помощью симметричного рассмотрения основные типы взаимодействий в магнитной подсистеме мультиферроика феррита висмута и выявив их микроскопические механизмы, рассмотрим фазовые переходы из пространственно модулированного состояния в однородное антиферромагнитное состояние.

Полный термодинамический потенциал мультиферроика, включает в себя потенциалы электрической и магнитной подсистем, и его объемная плотность может быть представлена в следующем виде:

$$F = F_{el} + F_m, \quad (2.15)$$

где F_{el} и F_m — плотность свободной энергии электрической и магнитных подсистем:

$$F_{el} = \frac{a_1 \eta_z^2}{2} + \frac{a_2 \eta_z^4}{4} + \frac{a_3}{2} \eta_{\perp}^2 - a_4 (\eta_{\perp} E_{\perp} + \eta_z E_z), \quad (2.16)$$

$a_1 < 0$, $a_2 > 0$, $a_3 > 0$, $a_4 > 0$ — феноменологические константы, характеризующие электрическую подсистему, η_z, η_{\perp} — компоненты параметра порядка, параллельные и перпендикулярные оси z , ось z выбрана вдоль направления одноосной анизотропии

кристалла (c -ось). В нашем случае сегнетоэлектрический параметр порядка направлен вдоль c -оси $\mathbf{P}=(0,0, P_z)$.

Минимизация (2.16) по η для равновесного значения параметра порядка η^0 в отсутствие внешнего поля E дает:

$$\eta_{\perp}^0 = 0, \quad \eta_z^0 = \sqrt{\frac{-a_2}{a_1}}, \quad (2.17)$$

Компоненты параметра порядка η преобразуются под действием операций симметрии кристалла также как компоненты полярного вектора, поэтому в дальнейшем анализе мы будем рассматривать электрическую поляризацию $P_s = a_4 \sqrt{\frac{-a_2}{a_1}}$ среды, пропорциональную η .

Вклад магнитной подсистемы мультиферроика в полный термодинамический потенциал системы включает в себя однородный $F_{\text{hom_exch}}$ и неоднородный F_{exch} обмен, зеемановское взаимодействие с внешним полем F_Z , взаимодействие Дзялошинского-Мории F_{DM} , энергию магнитной анизотропии F_{an} и энергию неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия, выражаемую инвариантом Лифшица F_L :

$$F_m = F_{\text{hom_exch}} + F_{DM} + F_Z + F_{an} + F_L + F_{\text{exch}}. \quad (2.18)$$

Энергия однородного обмена представима в виде:

$$F_{\text{hom_exch}} = \frac{1}{2\chi_{\perp}} M^2 + \frac{1}{2\chi_{\parallel}} (\vec{M} \cdot \vec{l})^2 + b \frac{L^2}{2}, \quad (2.19)$$

где $\vec{l} = \frac{\vec{L}}{L}$ — единичный вектор антиферромагнетизма, определяемый разностью векторов намагниченностей подрешеток ионов Fe: $\vec{L} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2$, \vec{M} — намагниченность, равная их сумме $\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$, χ_{\parallel} и χ_{\perp} — продольная и перпендикулярная вектору антиферромагнетизма магнитные восприимчивости, соответственно, причем $\chi_{\parallel} \ll \chi_{\perp}$. Поскольку последнее слагаемое в (2.19) не зависит от ориентации вектора антиферромагнетизма в пространстве, то при дальнейшем рассмотрении, посвященном фазовым переходам с изменением направления \vec{L} , мы его опустим.

Помимо обменного взаимодействия гейзенберговского типа (2.19) в мультиферроиках типа феррита висмута присутствуют слагаемые,

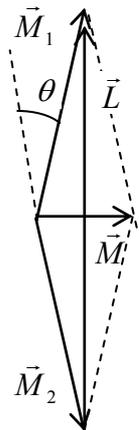


Рис. 2.5
Магнитное упорядочение при слабом антиферромагнетизме

связанные с антисимметричным обменом Дзялошинского-Мори:

$$F_{DM} = -(\vec{D} \cdot [\vec{M} \times \vec{l}]), \quad (2.20)$$

где \mathbf{D} – вектор Дзялошинского, направленный вдоль c -оси, параллельной электрической поляризации \mathbf{P} .

Энергия зеемановского взаимодействия представима в виде:

$$F_z = -(\vec{M} \cdot \vec{H}). \quad (2.21)$$

Энергия анизотропии запишется в виде:

$$F_{an} = K_u \sin^2 \theta, \quad (2.22)$$

где θ — угол между вектором антиферромагнетизма и c -осью кристалла, K_u — константа одноосной анизотропии.

Слагаемое, соответствующее неоднородному обменному взаимодействию выражается следующим образом:

$$F_{exch} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2, \quad (2.23)$$

где A — константа неоднородного обмена (обменная жесткость).

Наконец, последнее слагаемое в (2.18), F_L (инвариант Лифшица), соответствующее флексомагнитоэлектрическому (неоднородному магнитоэлектрическому взаимодействию), в случае феррита висмута имеет вид (см. п. 2.1):

$$F_L = \hat{\gamma} \cdot P_z (L_x \nabla_x L_z + L_y \nabla_y L_z - L_z \nabla_x L_x - L_z \nabla_y L_y), \quad (2.24)$$

где γ_{ijkl} — тензор неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия.

Минимизируя магнитную энергию (2.18) по \vec{M} получаем:

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} \vec{M} + \frac{1}{\chi_{\parallel}} (\vec{M} \cdot \vec{l}) \vec{l} - \vec{H} - [\vec{l} \times \vec{D}] = 0. \quad (2.25)$$

Введя эффективное поле $\vec{H}_{eff} = \vec{H} + [\vec{l} \times \vec{D}]$, помножив (2.25) на \vec{l} , находим:

$$(\vec{M} \cdot \vec{l}) = \frac{(\vec{H}_{eff} \cdot \vec{l})}{\frac{1}{\chi_{\perp}} + \frac{1}{\chi_{\parallel}}}. \quad (2.26)$$

Подставляя (2.26) в (2.25) получаем для намагниченности:

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \left(\vec{H}_{eff} - \frac{\chi_{\perp} (\vec{H}_{eff} \cdot \vec{l})}{\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}} \vec{l} \right) \approx \chi_{\perp} \vec{H}_{eff \perp}. \quad (2.27)$$

где $\vec{H}_{eff} = (\vec{H}_{eff} - (\vec{H}_{eff} \cdot \vec{l}) \vec{l})$ – составляющая эффективного магнитного поля, перпендикулярная вектору антиферромагнетизма.

Поставляя (2.27) в формулы (2.19), (2.20), (2.21) для магнитной энергии имеем:

$$F_m = -\chi_{\perp} \frac{H_{eff\perp}^2}{2} + K_u \sin^2 \theta + F_L + F_{exch} = K_{eff} \sin^2 \theta - \chi_{\perp} (\vec{H} \cdot [\vec{l} \times \vec{D}]) + F_L + F_{exch} \quad (2.28)$$

где $K_{eff} = \left(K_u - \frac{\chi_{\perp} \cdot H_{\perp}^2}{2} - \frac{M_s^2}{2\chi_{\perp}} \right)$ — константа эффективной одноосной анизотропии, включающая в себя слагаемые, обусловленные не только анизотропией, но и зеемановским взаимодействием (2.20), а также взаимодействием Дзялошинского-Мории (2.21), приводящему к возникновению слабого ферромагнетизма со спонтанной намагниченностью $\vec{M}_s = \chi_{\perp} [\vec{l} \times \vec{D}]$.

Перейдем в сферическую систему координат с полярной осью вдоль главной оси c (ось третьего порядка [111] в квазикубической решетке, рис. 2.6).

Направление единичного вектора антиферромагнетизма \vec{l} в ней задается полярным углом θ и азимутальным углом φ :

$$\vec{l} = (\sin \theta \cdot \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta). \quad (2.29)$$

Так как рассматриваемый магнитный фазовый переход состоит в изменении ориентации в пространстве вектора l , то для нас в выражении для свободной энергии будут иметь значение только слагаемые, зависящие от углов (θ, φ) :

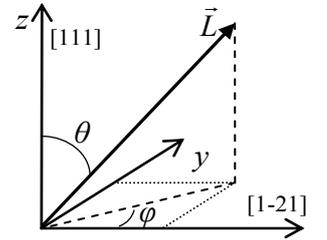


Рис. 2.6 Ориентация вектора антиферромагнетизма в сферической системе координат (θ, φ)

$$F_{exch} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2 = A((\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \varphi)^2) \quad (2.30 \text{ а})$$

$$F_L = -\gamma \cdot P_z (\nabla_x \theta \cos \varphi + \nabla_y \theta \sin \varphi - \cos \theta \sin \theta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi)) \quad (2.30 \text{ б})$$

$$F_{an} = K_{u_eff} \sin^2 \theta \quad (2.30 \text{ в})$$

$$F_Z = -(\vec{M}_s \cdot \vec{H}) = -M_s (H_x \cdot \sin \theta \sin \varphi - H_y \cdot \sin \theta \cos \varphi) \quad (2.30 \text{ г})$$

Найдем антиферромагнитную структуру в отсутствие магнитного поля \vec{H} .

Решая задачу Лагранжа-Эйлера на минимизацию функционала свободной энергии

$$f = \int_V F(x, y, z) \cdot dV :$$

$$\frac{d}{d\vec{r}} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial \vec{r}} \right)} \right) - \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0; \quad \frac{d}{d\vec{r}} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}} \right)} \right) - \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0, \quad (2.31)$$

получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} 2A \cdot \Delta\theta + 2\gamma \cdot P_z \sin^2 \theta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi) - \sin(2\theta) (A \cdot (\nabla \varphi)^2 + K_{eff}) &= 0, \\ 2A (\sin^2 \theta \cdot \Delta\varphi + \sin 2\theta (\nabla \theta \cdot \nabla \varphi)) - 2\gamma \cdot P_z \sin^2 \theta (\sin \varphi \nabla_x \theta - \cos \varphi \nabla_y \theta) &= 0. \end{aligned} \quad (2.32)$$

В нулевом приближении, когда анизотропией можно пренебречь, $K_{eff} = 0$ и решение уравнений (2.32) имеет вид:

$$\varphi_0 = const = \arctg\left(\frac{q_y}{q_x}\right), \quad \theta_0 = q_x x + q_y y, \quad (2.33)$$

где $q = (q_x, q_y)$ — волновой вектор, указывающий направление спиновой модуляции.

Решение (2.33) представляет собой циклоиду, плоскость которой перпендикулярна базисной плоскости и ориентирована вдоль направления распространения волны модуляции (рис. 2.1). Минимизируя зависящую от пространственных производных часть свободной энергии по волновому числу q , получаем:

$$\frac{\partial F(q)}{\partial q} = \frac{\partial (F_{exch} + F_L)}{\partial q} = \frac{\partial (Aq^2 - \gamma \cdot P_z q)}{\partial q} = 0, \quad (2.34)$$

и для q и λ , соответствующих минимуму энергии, имеем:

$$q_0 = \frac{\gamma \cdot P_z}{2A}; \quad \lambda = \frac{2\pi}{q_{min}} = \frac{4\pi \cdot A}{\gamma \cdot P_z}. \quad (2.35)$$

Зная период структуры ($\lambda = 620 \text{ \AA}$) и полагая поляризацию равной $P_z = 0.6 \text{ Кл/м}^2 = 1.8 \cdot 10^5 \text{ СГС}$, а обменную константу $A = 3 \cdot 10^{-7} \text{ эрг/см}$, можно оценить значение неоднородного магнитоэлектрического коэффициента: $\gamma = 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ СГС}$.

При ненулевой анизотропии циклоида отличается от гармонической, и зависимость угла θ от координат становится нелинейной. Так же, как и при решении в нулевом приближении, для азимутального угла имеем $\varphi = const$, а уравнение для θ принимает вид (для определенности систему координат ориентируем так, чтобы циклоида лежала в плоскости xz : $\varphi = 0$):

$$2A\Delta\theta - K_{eff} \sin 2\theta = 0. \quad (2.36)$$

Переходя к безразмерной координате $\xi = \sqrt{|K_{eff}|/A} \cdot x$ и интегрируя (2.36), получаем выражение для производной от угла по координате:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \sqrt{C - \cos^2 \theta} = \sqrt{\frac{1}{|m|}} \sqrt{1 - m \sin^2 \theta}, \quad (2.37)$$

где C – константа интегрирования уравнения (2.36), $m = \mp \frac{1}{C-1}$ – параметр эллиптического интеграла, знак которого противоположен знаку константы анизотропии K_{eff}^* .

Период циклоиды λ находим, интегрируя (2.37) по углу θ от 0 до 2π :

$$\lambda = 4K_1(m) \sqrt{\frac{A \cdot |m|}{|K_{eff}|}}, \quad (2.38)$$

$K_1(m) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-m \sin^2 \theta}}$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

Согласно свойствам эллиптических функций Якоби:

$$\sin \theta = sn(q_y, y, m), \quad (2.39)$$

где $q_y = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновой вектор пространственно модулированной структуры.

На рисунке 2.7 показаны профили $\sin \theta(y)$, соответствующего горизонтальной проекции единичного вектора антиферромагнетизма \vec{l} . В отсутствие анизотропии ($m=0$) n_y является гармонической функцией координаты (рис. 2.7 а). При положительной константе анизотропии ($m < 0$) векторы \vec{n} проводят большую часть периода вблизи положения $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ и быстро меняют угол поворота в окрестности углов $\theta = 90^\circ, 270^\circ$, так как эти положения энергетически невыгодны: реализуется структура типа «легкая ось» (рис. 2.7 б).

При отрицательной константе анизотропии ($m > 0$), векторы стремятся находиться под малыми углами к базисной плоскости, т.е. вблизи значений углов $\theta = 90^\circ, 270^\circ$: реализуется структура типа «легкая плоскость» (рис. 2.7 в).

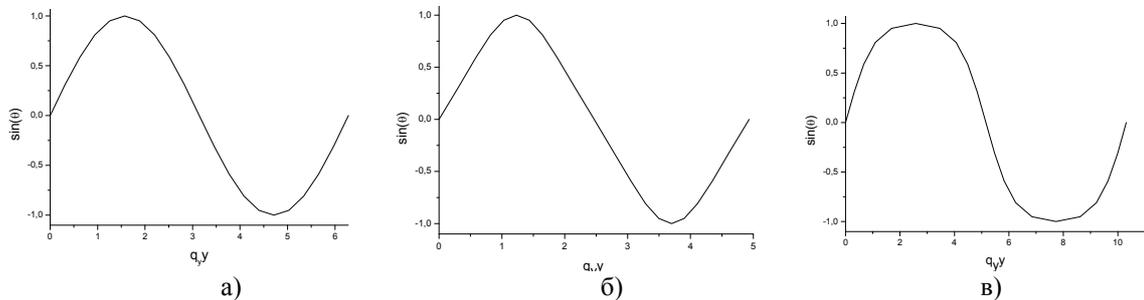


Рис. 2.7 Зависимость горизонтальной проекции n_y единичного вектора антиферромагнетизма от пространственной координаты а) гармоническая структура $m = 0$ б) структура типа «легкая ось» ($m = -1.5$) в) структура типа «легкая плоскость» ($m = 0.9$)

* При этом предполагается, что $C > 1$. Для решений, соответствующих спиновой спирали ($\frac{d\theta}{dx}$ не знакопеременная) это условие выполнено.

2.4. Индуцированный магнитным полем фазовый переход: Спиновая циклоида - однородное антиферромагнитное состояние

В сильном магнитном поле пространственно модулированная структура может стать энергетически менее выгодной по сравнению с однородным состоянием.

Закон распределения спинов в циклоиде (2.37) позволяет найти среднее по объему значение энергии и условия фазовых переходов в однородное состояние. При построении фазовых диаграмм удобно использовать безразмерную величину магнитного поля:

$$h = H \sqrt{\frac{\chi_{\perp}}{2Aq_0^2}}, \quad (2.40)$$

где q_0 — модуль волнового вектора циклоиды, соответствующий минимуму свободной энергии в гармоническом приближении (2.35).

Плотность свободной энергии также удобно записывать в виде суммы приведенных энергий, нормированных на энергию обмена Aq_0^2 гармонической циклоиды в отсутствие полей:

$$f_{exch} = \frac{F_{exch}}{Aq_0^2} = \frac{1}{q_0^2} \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2, \quad (2.41)$$

$$f_L = \frac{F_L}{Aq_0^2} = -\frac{2}{q_0} \left| \frac{d\theta}{dx} \right|, \quad (2.42)$$

$$f_{an} = k(h_{\parallel}) \sin^2 \theta. \quad (2.43)$$

$$f_z = -2\sqrt{\beta} h_{\perp} \sin \theta \quad (2.44)$$

где $k(h_{\parallel}) = \frac{K_{eff}}{Aq_0^2} = (k_u - h_{\parallel}^2 - \beta)$ — безразмерная эффективная константа анизотропии,

учитывающая действие магнитного поля, $k_u = \frac{K_u}{Aq_0^2}$, $\beta = \frac{M_s^2}{2\chi_{\perp} Aq_0^2}$, h_{\parallel} и h_{\perp} —

составляющие магнитного поля вдоль и перпендикулярно главной оси.

Для однородного состояния $l \parallel c$ (параллельная фаза: $\theta = 0$) энергия целиком определяется анизотропным слагаемым, а зависящие от пространственных производных обменная энергия и инвариант Лифшица равны нулю:

$$f_{\parallel} = 0. \quad (2.45)$$

Аналогично, для однородного состояния $l \perp c$ (перпендикулярная фаза: $\theta = \frac{\pi}{2}$) имеем:

$$f_{\perp} = k(h_{\parallel}) - 2\sqrt{\beta}h_{\perp}. \quad (2.46)$$

Для нахождения среднего по периоду циклоиды значения энергии пространственно модулированной фазы $\langle f \rangle_{\lambda}$, найдем средние $\langle f_{exch} \rangle_{\lambda}$, $\langle f_L \rangle_{\lambda}$, $\langle f_{an} \rangle_{\lambda}$.

Рассмотрим случай ориентации поля вдоль с-оси: $h=h_{\parallel}$. Среднее значение энергии обмена

$$\langle f_{exch} \rangle = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} f_{exch}(x) dx = \frac{4}{\lambda} \int_0^{\pi/2} f_{exch}(\theta) \frac{dx}{d\theta} d\theta. \quad (2.47)$$

Учитывая (2.37), (2.38) и (2.41) получаем:

$$\langle f_{exch} \rangle = \frac{1}{q_0^2} \frac{1}{K_1(m)} \frac{|K_{eff}(h)|}{|m| \cdot A} \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-m \sin^2 \theta} \cdot d\theta = \frac{|k(h)|}{|m|} \frac{K_2(m)}{K_1(m)}, \quad (2.48)$$

где $K_1(m) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-m \sin^2 \theta}}$, $K_2(m) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-m \sin^2 \theta} d\theta$ — полные эллиптические

интегралы первого и второго родов.

Аналогично для среднего значения энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (инварианта Лифшица) имеем:

$$\langle f_L \rangle = \frac{4}{\lambda} \int_0^{\pi/2} f_L(\theta) \frac{dx}{d\theta} d\theta = -\frac{1}{K_1(m)} \sqrt{\frac{|K_{eff}|}{|m| \cdot A}} \frac{2}{q_0} \frac{\pi}{2} = -\sqrt{\frac{|k(h)|}{|m|}} \frac{\pi}{K_1(m)}. \quad (2.49)$$

Среднее от энергии анизотропии:

$$\langle f_{an} \rangle = k(h) \frac{4}{\lambda} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \frac{dx}{d\theta} d\theta = \frac{k(h)}{m} \left(1 - \frac{K_2(m)}{K_1(m)} \right). \quad (2.50)$$

Учитывая, что знаки m и $k(h)$ всегда противоположны (см. вывод формулы 19) для полной энергии пространственно модулированного состояния имеем:

$$f_{cycl} = \frac{k(h)}{m} \left(1 - 2 \frac{K_2(m)}{K_1(m)} \right) - \frac{\pi}{K_1(m)} \sqrt{\frac{-k(h)}{m}}. \quad (2.51)$$

Каждому значению h соответствует свое значение параметра эллиптического интеграла m , минимизирующего энергию, что физически означает изменение формы циклоиды под действием приложенных полей. В сильных полях форма циклоиды значительно отличается от гармонической, приближаясь к периодической структуре доменов, разделенных доменными стенками (солитонами), ширина которых много меньше ширины доменов.

Уравнения для линий фазовых переходов могут быть найдены аналитически, если мы подставим в выражение для энергии (2.41) решение в нулевом (гармоническом) приближении (2.33). В нулевом приближении, как следует из формул (2.42, 2.43), обменная энергия и энергия неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия примут вид:

$$f_{exch} = 1, \quad (2.52)$$

$$f_L = -2. \quad (2.53)$$

Для средней по периоду энергии имеем:

$$\langle f \rangle_{cycl} = -1 + \frac{k(h)}{2}. \quad (2.54)$$

Из (2.45), (2.46) и (2.54) могут быть получены аналитические формулы для полей перехода из пространственно модулированной фазы в однородные (параллельную и перпендикулярную, соответственно) в приближении гармонической циклоиды (2.33):

$$h^2 \leq k_u - 2 \left(1 + \frac{\beta}{2} \right), \quad (2.55 \text{ а})$$

$$h^2 \geq k_u + 2 \left(1 - \frac{\beta}{2} \right), \quad (2.55 \text{ б})$$

Первое из равенств (2.55) соответствует границе между пространственно модулированной фазой и однородной $l \parallel c$, второе — между пространственно модулированной и однородной $l \perp c$.

Из (2.55 б) видно, что однородная фаза $l \perp c$ всегда возможна при достаточно больших h . Условие (2.55 а) существования однородной $l \parallel c$ фазы можно записать в виде:

$$k_u - \beta > 2. \quad (2.56)$$

Фактически разность $k_{eff} = k_u - \beta$ (одноосной анизотропии и вклада от взаимодействия Дзялошинского-Мори) играет роль эффективной магнитной анизотропии, которая определяет, то, какого типа реализуется спиновая циклоида («легкоосная» или «легкоплоскостная», рис 2.7 б, 2.7 в, соответственно), а также критическое поле перехода в легкоплоскостное состояние $h=h_c$ (2.56). На рисунке 2.8 приведена соответствующая фазовая диаграмма в пространстве (k_{eff}, h) . Сплошными линиями показана граница фаз, рассчитанная в гармоническом приближении (2.55), штриховыми — в ангармоническом приближении с использованием формулы (2.51).

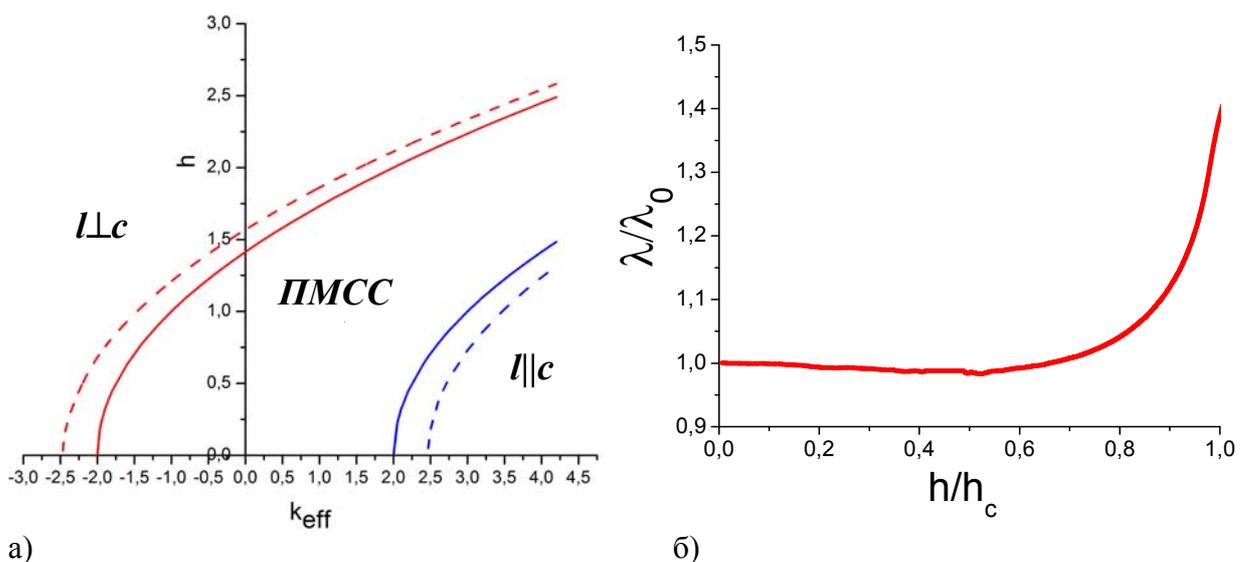


Рис. 2.8 а) фазовая диаграмма феррита висмута в координатах (k_{eff}, h) . б) изменение периода циклоиды во внешнем магнитном поле

Экспериментальные данные, приведенные в последующих параграфах свидетельствуют о том, что эффективная магнитная анизотропия кристалла соответствует анизотропии типа “легкая плоскость” $k_{\text{eff}} > 0$. В этом случае величины критического поля h перехода в легкоплоскостное состояние, рассчитанных в гармоническом приближении (2.55) и в ангармоническом приближении (2.51), отличаются менее, чем на 10% (чем больше k_{eff} , тем меньше эта разница).

Трансформация циклоиды во внешнем поле также сопровождается изменением ее периода (рис. 2.8 б). Видно, что существенное изменение периода циклоиды наблюдается в непосредственной близости от критического поля. Таким образом, гармоническое приближение: $\lambda = \frac{2\pi}{q_0}$, $F_{\text{exch}} = Aq_0^2$ хорошо описывает циклоиду в широком диапазоне полей.

Оценку для критического магнитного поля можно получить, пренебрегая анизотропным вкладом ($k_u - \beta$) в (2.55). Тогда $h_c = \sqrt{2}$ или, переходя к размерному полю $H_c = H = h \sqrt{\frac{2Aq_0^2}{\chi_{\perp}}} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Э} = 20 \text{ Тл}$ (при вычислениях волновой вектор q_0 полагался равным 10^{-6} см^{-1} [201], константа обменной жесткости может быть оценена по температуре Нееля $T_N \approx 650 \text{ К}$ [170] и постоянной решетки $a \approx 0.4 \text{ нм}$ [187] $A \approx \frac{k_B T_N}{a} \sim 10^{-6} \text{ эрг}$). Несмотря на грубость оценки, значение 20 Тесла близко к экспериментально наблюдаемым значениям, которые в зависимости от ориентации поля варьируются от 18 до 24 Тесла [211, 171, 213].

Проведем более точные вычисления, воспользовавшись измеренной в [213] зависимостью для критического поля фазового перехода от ориентации поля по отношению к главной оси кристалла, задаваемой углом ψ : $H = (0, H \sin \psi, H \cos \psi)$. Согласно (2.46) и (2.54) условие перехода в легкоплоскостное состояние в гармоническом приближении может быть записано в следующем виде:

$$k(h_{\parallel}) - 2\sqrt{\beta}h_{\perp} = -1 + \frac{k(h_{\parallel})}{2} \quad (2.57)$$

Получаем квадратное уравнение относительно h :

$$h^2 \cos^2 \psi + 4\sqrt{\beta}h \cdot \sin \psi - 2 - k_u + \beta = 0 \quad (2.58)$$

$$h_c = \frac{-2\sqrt{\beta} \sin \psi + \sqrt{4\beta \sin^2 \psi + (2 + k_u - \beta) \cos^2 \psi}}{\cos^2 \psi} \quad (2.59)$$

На рисунке 2.9 приведены результаты расчетов согласно формуле (2.59) с наложенным на них данными работы [213]. При расчете волновой вектор гармонической циклоиды полагался равным $q_0 = \frac{2\pi}{62_{\text{нм}}} = 10^6 \text{ см}^{-1}$ [201]. Остальные параметры определялись в различных экспериментах, связанных с подавлением циклоиды в сильных магнитных полях: магнитная восприимчивость $\chi_{\perp} = 4.5 \cdot 10^{-5}$ — по зависимости намагниченности от магнитного поля (пункт 2.4), магнитная кристаллическая анизотропия $K_u = 6.4 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ (по результатам измерений зависимости частот антиферромагнитного резонанса в феррите висмута от магнитного поля (пункт 2.5), значения намагниченности разнятся M_s от 2.5 Гс в магнитных измерениях (пункт 2.4) до 5 Гс в магнитно-резонансных измерениях (пункт 2.5). Таким образом, остаются неопределенными два параметра, которые играют роль подгоночных: намагниченность, меняющаяся в указанных пределах, и константа обменной жесткости A , которая может быть оценена как $10^{-7} \div 10^{-6} \text{ эрг/см}$. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при $A = 4.1 \cdot 10^{-7} \text{ эрг/см}$ (значение хорошо согласуется с величиной обменной константы, использованной в пункте 2.2, в котором рассматривались микроскопический механизм неоднородного магнитоэлектрического эффекта) и $M_s = 3.5 \text{ Гс}$, что попадает в диапазон экспериментально наблюдаемых значений.

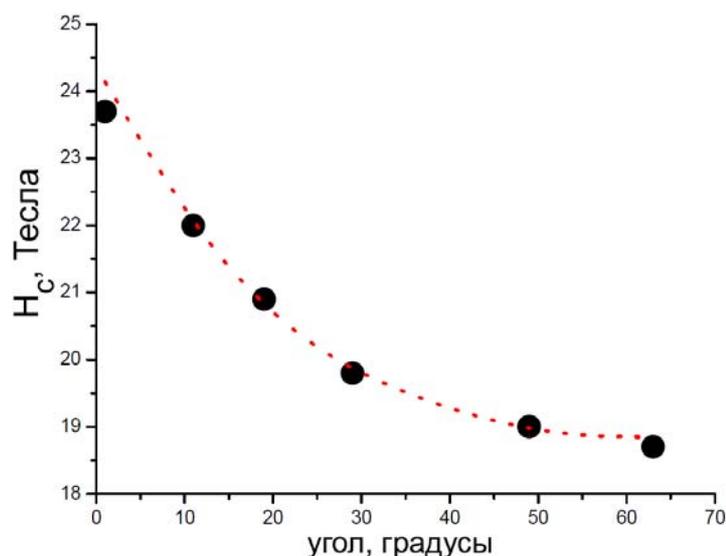


Рис.2.9. Зависимость критического магнитного поля фазового перехода от угла между магнитным полем и осью кристалла феррита висмута: экспериментальные точки – данные измерений в сильных магнитных полях [213], пунктирная кривая – зависимость, вычисленная по формуле (2.59).

Данные параметры соответствуют безразмерным параметрам $k_u = \frac{K_u}{Aq_0^2} = 1.51$, $\beta = \frac{M_s^2}{2\chi_{\perp} Aq_0^2} = 0,32$, $h = H \sqrt{\frac{\chi_{\perp}}{2Aq_0^2}} = 1.78$, и точке с координатами (1.19; 1.78) на фазовой диаграмме (рис. 2.8).

2.5. Магнитно-резонансные исследования феррита висмута

2.5.1 Измерения спектров антиферромагнитного резонанса в сильных магнитных полях. Экспериментальная установка

Измерения спектров электронного антиферромагнитного резонанса (АФМР) в сильных магнитных полях проводились в 2003 году автором диссертационной работы под руководством доктора С. А. Звягина с использованием оборудования Национальной Лаборатории Сильных Магнитных Полей в США (National High Magnetic Field Laboratory, NHMFL, Tallahassee, Florida).

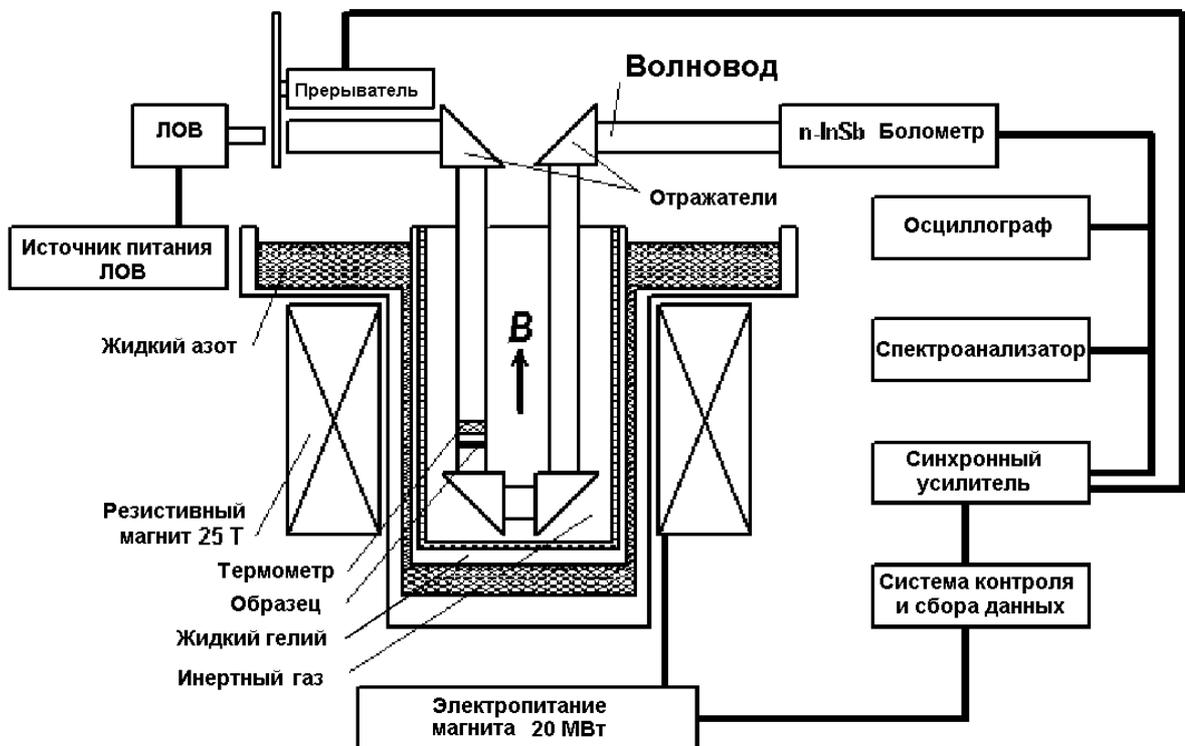


Рис. 2.10. Экспериментальная установка по измерению спектров электронного магнитного резонанса

Схема установки представлена на рисунке 2.10. Источниками миллиметрового и субмиллиметрового излучения служили перестраиваемые СВЧ генераторы OV-24 и OV-30 на лампе обратной волны (ЛОВ), суммарный диапазон частот которых лежал в интервале 115-360 ГГц. СВЧ волна, выходящая из генератора, модулируется с помощью механического прерывателя, выполненного в виде вращающегося диска с лопастями, и направляется в волновод. Распространяясь по волноводу, СВЧ волна проходит сквозь расположенный внутри магнита образец исследуемого материала (монокристалл феррита висмута размером $1 \times 1 \times 0.5$ мм³). Интенсивность СВЧ волны на выходе волноводной системы измеряется с помощью InSb болометра QFI/3 (QMC Instruments LTD), линейного в диапазоне 30-750 ГГц. Для детектирования электрического сигнала болометра использовалась стандартная методика, базирующаяся на применении синхронного детектирования.

Магнитная установка представляет собой водоохлаждаемый соленоид биттеровского типа, потребляющий мощность 20 МВт и создающий магнитные поля вплоть до 25 Тесла (250 кЭ). Отличительной особенностью данного магнита, специально приспособленного для магнитных резонансных измерений, является сверхвысокая однородность поля: линии магнитного поля расходятся под углом 10^{-5} рад. При размерах образца ~ 1 мм поле меняется менее чем на 0.001%, что позволяет избежать уширения спектральных линий вследствие неоднородности поля.

Измерения профилей спектральных линий проводились при постоянной частоте генератора в линейно изменяющемся во времени магнитном поле. После прохождения диапазона полей от 0 до 25 Тесла, на что требовалось порядка 25 мин, частота генератора перестраивалась, и измерения повторялись на новой частоте. Измерения проводились при температуре жидкого гелия 4,2 К. Для эффективного охлаждения образца в камеру закачивался гелий.

При измерениях использовались образцы, выращенные д.т.н. проф. А.А. Бушем (НИИ Информатики МГТУ МИРЭА) методом раствор-расплавной кристаллизации.

2.5.2 Результаты измерений АФМР спектров в сильных магнитных полях

Результаты измерений для различных частот представлены на рис. 2.11. в виде серии кривых зависимостей интенсивности сигнала АФМР от магнитного поля. При низких частотах $f \leq 115$ ГГц наблюдается одиночный пик поглощения, обозначаемый стрелкой (1). С повышением частоты пик смещается в область более высоких полей, и степень поглощения возрастает. Добавочные пики поглощения появляются в области высоких полей. Они обозначены стрелками (2) и (3).

Обращает на себя внимание появление в поле 18 Тесла интенсивного пика поглощения (3) на частоте 200 ГГц. Его возникновение мы связываем с магнитным фазовым переходом от пространственно модулированной к однородной антиферромагнитной структуре, происходящим в поле 18 Тесла. На это указывает значительный гистерезис частоты резонанса (рис. 2.12). При возрастании поля пространственно модулированная структура сохраняется вплоть до полей чуть больших 18 Тесла, при убывании поля образец остается в однородном антиферромагнитном состоянии вплоть до полей чуть меньших 18 Тесла. Такие метастабильные состояния характерны для фазовых переходов первого рода.

Полученные в ходе наблюдений зависимости частоты резонансных пиков от магнитного поля H приведены на рисунке 2.13. Можно выделить три диапазона полей.

Диапазон малых полей ($0 < H < 10$ Тесла)

Отчетливо видна прямо пропорциональная зависимость резонансной частоты от магнитного поля (черные кружки, рис. 2.13), имеющая наклон ~ 27 ГГц/Тл, выражаемая простой формулой электронного парамагнитного резонанса:

$$\omega = \gamma \cdot H \quad (2.60)$$

где ω – частота электронного парамагнитного резонанса, $\gamma = 1.7 \cdot 10^7 \sqrt{cm/g}$ – гиромагнитное отношение, определяемое как отношение магнитного момента к механическому $\gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar}$, где $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора, $g=2$ – фактор Ланде для ионов железа. Эта мода антиферромагнитного резонанса соответствует пику, обозначенным стрелкой (1) на рисунке 2.11.

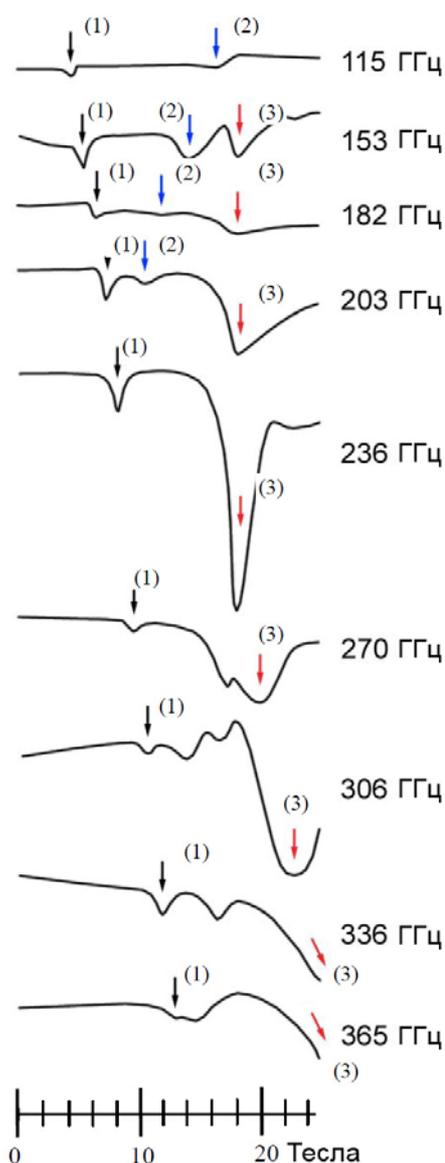


Рис. 2.11 Спектры антиферромагнитного резонанса BiFeO_3 при $T=4,2$ К: зависимости интенсивности прошедшей волны от магнитного поля в интервале 0-25 Тесла для различных частот в диапазоне 115 -365 ГГц.

Промежуточный диапазон магнитных полей ($10 < H < 18$ Тесла)

Низкополевая мода $\omega = \gamma \cdot H$ продолжается и в диапазоне высоких полей с тем же наклоном, соответствующим $g=2$. Однако, в промежуточном диапазоне полей $10 < H < 18$ Тесла можно заметить появление нескольких резонансных мод с аномальным поведением: уменьшением частоты с возрастанием поля (серые квадраты, рис. 2.13).

В это диапазоне полей становятся заметными гистерезисные явления при увеличении и последующем уменьшении поля. Самый заметный гистерезис имеет место в районе фазового перехода 18 Тл, проявляющийся на рисунке 2.13 в сильном разбросе экспериментальных точек.

Диапазон высоких магнитных полей $H > 18$ Тесла

Магнитный фазовый переход в поле 18 Тесла отчетливо виден на рисунке 2.13 как возникновение новой резонансной моды (пустые кружки, рис. 2.13). Никаких гистерезисных явлений в этом диапазоне полей не наблюдалось.

В следующем разделе будет разработана теоретическая модель, объясняющая особенности спектра в области высоких полей.

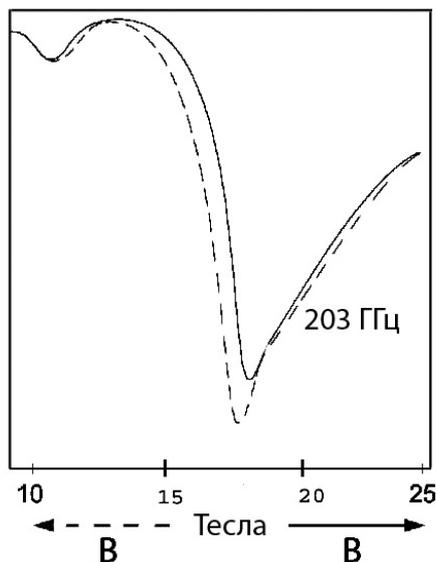


Рис. 2.12 Магнитный гистерезис пика поглощения, обозначенного стрелкой (3) на рисунке 2.11.

Сплошная линия – результаты измерения в возрастающем магнитном поле, штриховая – в убывающем.

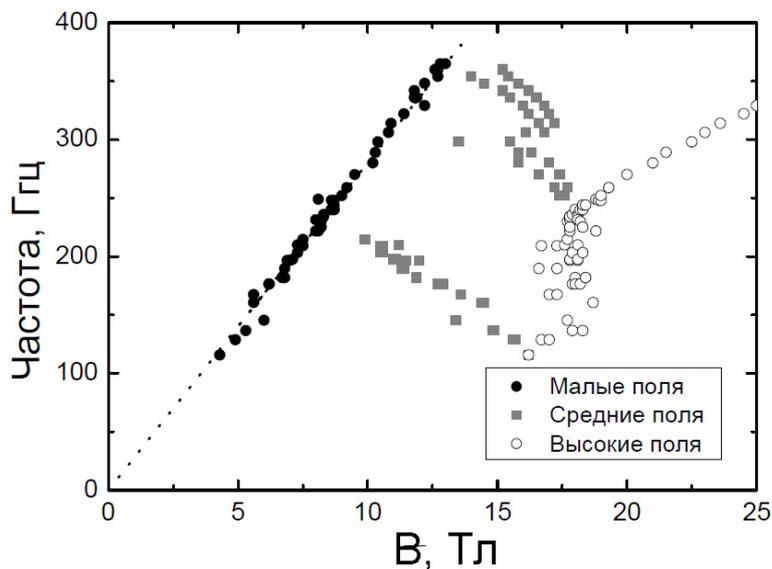


Рис. 2.13 Зависимости частот антиферромагнитного резонанса от магнитного поля B ($T=4,2$ К).

2.5.3 Теоретический анализ спектров антиферромагнитного резонанса

При рассмотрении динамических свойств магнитной структуры, обусловленных осцилляциями вектора антиферромагнетизма в поле СВЧ волны, используем Лагранжиан:

$$L = \frac{\chi_{\perp}}{2\gamma^2} \left(\dot{\vec{l}} \right)^2 - \frac{\chi_{\perp}}{2\gamma} \left(\vec{H}_{eff} \cdot \left[\vec{l} \times \dot{\vec{l}} \right] \right) - F, \quad (2.61)$$

где, как и ранее в п. 2.3 эффективное магнитное поле \vec{H}^{eff} , действующее на ион железа, складывается из внешнего магнитного поля и поля Дзялошинского-Мории:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H} + \left[\vec{l} \times \vec{D} \right] = \vec{H} + \frac{\vec{M}_s}{\chi_{\perp}}, \quad \gamma = 1.7 \cdot 10^7 \sqrt{cm/\varepsilon} - \text{гиромагнитное отношение, } F - \text{плотность}$$

свободной энергии (2.18).

В больших полях ($H > H_c$) циклоидальная структура разрушается, и устанавливается однородное спиновое распределение, поэтому мы можем не рассматривать вклады в свободную энергию, пропорциональные пространственным производным от вектора намагниченности (обменное взаимодействие (2.23) и инвариант Лифшица (2.24)). Полагая $H_y = 0$, получаем:

$$L = \frac{1}{2} \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \left(\left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \sin^2 \theta \right) - \frac{\chi_{\perp}}{2\gamma} \left(\vec{H}^{eff} \cdot \left[\vec{l} \times \dot{\vec{l}} \right] \right) - K_u \sin^2 \theta + \frac{\chi_{\perp} (H_{\perp}^{eff})^2}{2}, \quad (2.62)$$

где H_{\perp}^{eff} — его проекция на направление перпендикулярное вектору антиферромагнетизма.

Рассмотрим малые отклонения вектора антиферромагнетизма от положения равновесия, задаваемого углами $\theta_0 = \varphi_0 = 90^\circ$ (см. Главу 2 п.4) $\theta(x, y, t) = \theta_0(x, y) + \delta\theta(x, y, t)$ и $\varphi(x, y, t) = \varphi_0(x, y) + \delta\varphi(x, y, t)$ соответствующие положению равновесия. Уравнения Лагранжа

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} \right) + \frac{\partial L}{\partial \theta} = 0; \quad -\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} \right) + \frac{\partial L}{\partial \varphi} = 0 \text{ в линейном приближении по } \delta\theta \text{ и } \delta\varphi \text{ могут}$$

быть записаны в виде:

$$-\frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \frac{d^2(\delta\theta)}{dt^2} + 2K_u \delta\theta - \frac{M_s^2}{\chi_{\perp}} \delta\theta - \chi_{\perp} H_z^2 \delta\theta - M_s H_x \delta\theta - \chi_{\perp} H_x H_z \delta\varphi = 0, \quad (2.63 \text{ а})$$

$$-\frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \frac{d^2(\delta\varphi)}{dt^2} - \chi_{\perp} H_x^2 \delta\varphi - M_s H_x \delta\varphi - \chi_{\perp} H_x H_z \delta\theta = 0. \quad (2.63 \text{ б})$$

Рассматривая малые отклонения от положения равновесия в форме гармонических колебаний $\delta\theta(x, y, t) = \theta \cdot e^{i\omega t}$ и $\delta\varphi(x, y, t) = \varphi \cdot e^{i\omega t}$, получим следующую систему уравнений

$$\begin{pmatrix} \frac{\omega^2}{\gamma^2} + \frac{2K_u}{\chi_{\perp}} - \left(\frac{M_s}{\chi_{\perp}}\right)^2 - H_z^2 - \frac{M_s}{\chi_{\perp}} H_x & -H_x H_z \\ -H_x H_z & \frac{\omega^2}{\gamma^2} - H_x^2 - \frac{M_s}{\chi_{\perp}} H_x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \theta \\ \varphi \end{pmatrix} = 0. \quad (2.64)$$

Приравняв определитель системы к нулю, для частот резонансного спектра получаем

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4c}}{2}\right)}, \quad (2.65a)$$

где
$$b = \frac{2K_u}{\chi_{\perp}} - H_z^2 - \left(\frac{M_s}{\chi_{\perp}}\right)^2 - 2\chi_{\perp} H_x - H_x^2; \quad (2.65 б)$$

$$c = \left(\frac{2K_u}{\chi_{\perp}} - \left(\frac{M_s}{\chi_{\perp}}\right)^2 - H_z^2 - \frac{M_s}{\chi_{\perp}} H_x\right) \left(-H_x^2 - \frac{M_s}{\chi_{\perp}} H_x\right) - (H_x H_z)^2. \quad (2.65 в)$$

Уравнения (2.65) описывают зависимость частоты антиферромагнитного резонанса от внешнего поля в области высоких полей, в которой устанавливается однородное спиновое состояние. Как видно из (2.65), резонансная частота зависит только от двух независимых параметров:

- (i) параметра анизотропии,

$$\frac{K_u}{\chi_{\perp}}, \quad (2.66 а)$$

- (ii) и поля Дзялошинского-Мория

$$H_{DM} = \frac{M_s}{\chi_{\perp}}. \quad (2.66 б)$$

Эти параметры могут быть получены аппроксимацией экспериментальных данных. На рисунке 2.14 представлены экспериментальные данные (точки) и теоретические кривые (линии). Для параметра анизотропии было получено значение $\frac{K_u}{\chi_{\perp}} = (1.41 \pm 0.03) \cdot 10^{10}$ эрг/см³, для поля Дзялошинского-Мория $H_{DM} = \frac{M_s}{\chi_{\perp}} = (1.19 \pm 0.01) \cdot 10^5$ Э (или 11.9 Тл). Кривая, соответствующая решению $-\sqrt{b^2 - 4c}$ в формуле (2.63 а), отвечает резонансной линии в поле выше критического (~18 Тесла). Решение, соответствующее $+\sqrt{b^2 - 4c}$ в (2.65 а), дает частоты превышающие частоты, наблюдаемые в эксперименте. В больших полях они с хорошей точностью ложатся на пропорциональную зависимость $\omega = \gamma \cdot H$ (продолжение пунктирной прямой).

Используя значение $\chi_{\perp} = 4.5 \cdot 10^{-5}$ [189], для константы анизотропии получаем $K_u = (6.4 \pm 0.2) \cdot 10^5$ эрг/см³.

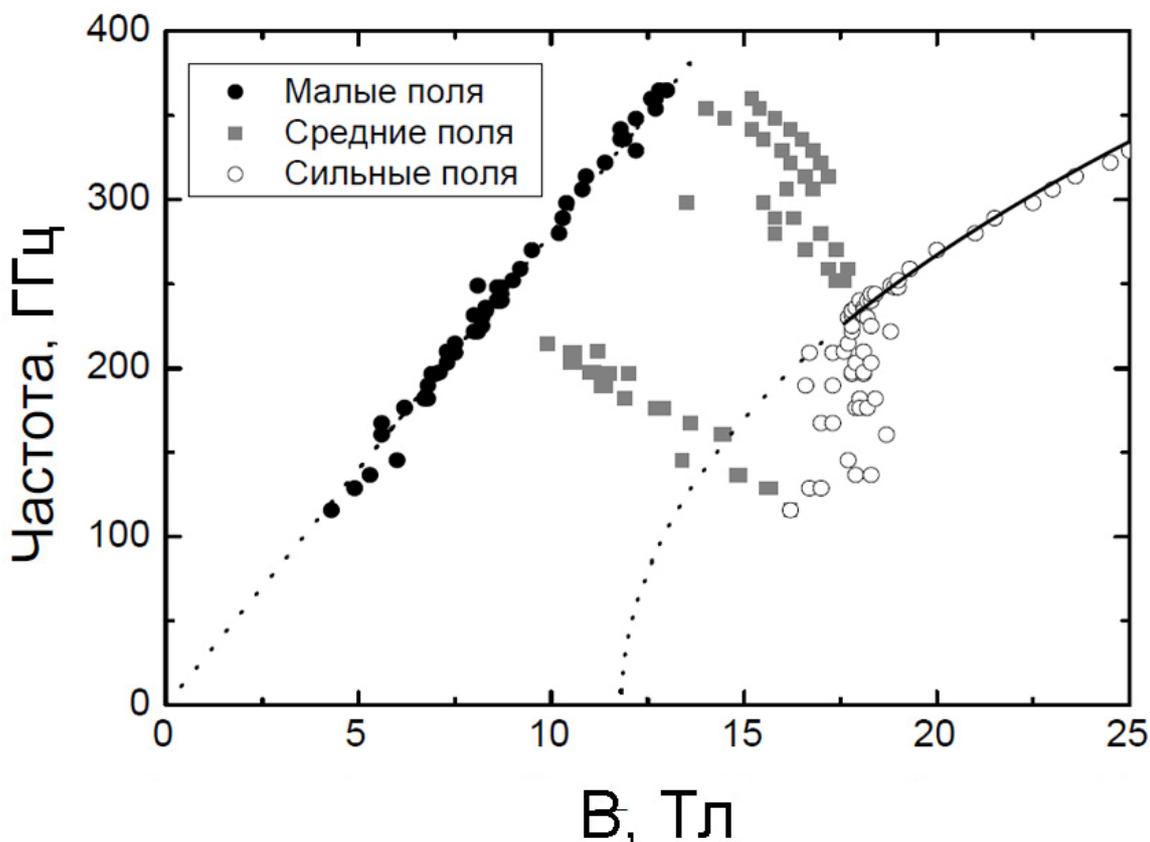


Рис.2.14 Зависимости частот антиферромагнитного резонанса от магнитного поля (T=4.2K). Точки – экспериментальные данные, линия – теоретическая кривая

2.6. Возникновение слабого ферромагнетизма при разрушении пространственно модулированной структуры в сильных полях

Подавление пространственно модулированной структуры сопровождается магнитными аномалиями. Ниже будут показано, что они могут быть объяснены как проявление слабого ферромагнетизма при подавлении спиновой циклоиды.

2.6.1 Экспериментальная зависимость

В 2003 году сотрудниками проблемной лаборатории магнетизма МГУ А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Поповым, Г.П. Воробьевым [171] проведены измерения зависимости намагниченности $BiFeO_3$ от магнитного поля (рис. 2.15).

Измерения велись при T=10 K для направления $[001]_c$ (вдоль ребра кристалла с естественной огранкой, близкой к кубической). Идентичные кривые намагничивания получены и для направлений $[100]_c$ и $[010]_c$.

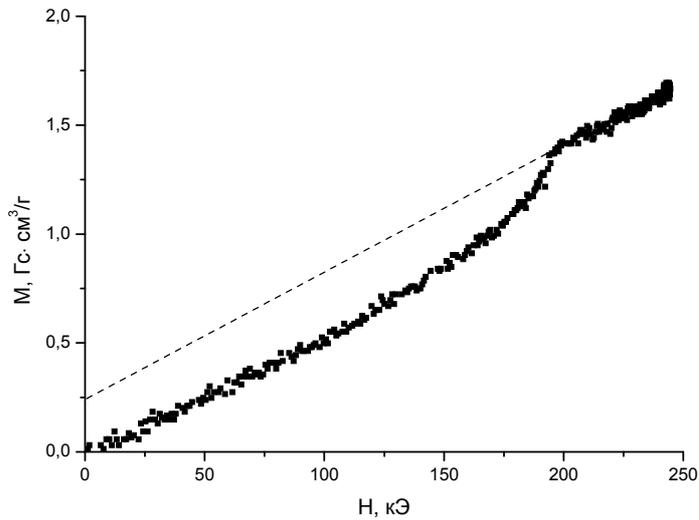


Рис. 2.15. Кривая намагничивания феррита висмута [171].

Экспериментальная зависимость намагниченности в диапазоне малых и больших полей хорошо описывается линейными зависимостями:

$$\begin{cases} M = \chi \cdot H, & H < 100 \text{ Э} \\ M = M_{[001]}^{spont} + \chi_{\perp} H, & H > H_c \end{cases} \quad (2.67)$$

т.е. в полях выше критического H_c в феррите висмута наблюдается возникновение дополнительной намагниченности $M_{[001]} = 0.25 \pm 0.02 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ ($1.95 \pm 0.15 \text{ Гс}$) а зависимость от поля описывается линейной функцией с коэффициентом наклона $(0.58 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / (\text{г} \cdot \text{Э})$, хорошо согласующимся с величиной восприимчивости материала в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма $\chi_{\perp} = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / (\text{г} \cdot \text{Э})$ [189]. В расчете на 1 см^3 вещества ($\rho_{\text{BiFeO}_3} = 7.8 \text{ г} / \text{см}^3$) эта величина равна $\chi_{\perp} = 4.7 \cdot 10^{-5}$. В малых полях ($H < 100 \text{ кЭ}$) зависимость хорошо описывается прямой пропорциональностью, где величина восприимчивости $\chi = (0.50 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / (\text{г} \cdot \text{Э})$ составляет примерно 83% от величины полной восприимчивости χ_{\perp} . В области полей 150-200 кЭ зависимость становится сильно нелинейной.

Таким образом, теоретической интерпретации требуют следующие наблюдаемые факты:

- Различие в углах наклонов кривой намагничивания при малых ($H < 100 \text{ кЭ}$) и больших ($H > H_c$) магнитных полях ($0.83 \chi_{\perp}$ и χ_{\perp} , соответственно).
- Нелинейный характер зависимости в области промежуточных полей ($100 \text{ кЭ} < H < 200 \text{ кЭ}$)
- Появление спонтанной намагниченности в области $H \approx H_c$ и выше.

2.6.2. Теоретический анализ кривой намагничивания

Рассмотрим пространственно модулированную структуру во внешнем поле $\vec{H} = (H_x, 0, H_z)$ (рис. 2.16). Плоскость циклоиды, как было показано в разделе 2.4 этой главы, во внешнем поле ориентируется перпендикулярно составляющей поля в базисной плоскости, т.е. направлению проекции H_x .

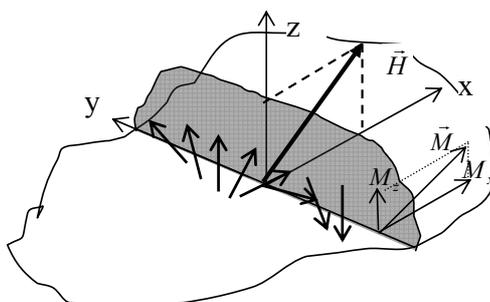


Рис. 2.16. Циклоида во внешнем магнитном поле. Направления магнитного поля \vec{H} и намагниченности \vec{M} различаются в силу анизотропии пространственно модулированной структуры.

Полная намагниченность складывается из намагниченности за счет слабого ферромагнетизма \vec{M}^{WF} и намагниченности индуцированной полем $\vec{M}^H = \chi \cdot \vec{H}$,

$$\vec{M}(H) = \vec{M}^{WF} + \vec{M}^H. \quad (2.68)$$

Вследствие анизотропии магнитной структуры, направление вектора намагниченности \vec{M}^H , индуцированного полем, не совпадает с направлением внешнего поля \vec{H} и складывается из двух компонент: перпендикулярной плоскости спирали M_x и параллельной оси c M_z .

Так как вектор антиферромагнетизма \vec{L} все время остается в плоскости, перпендикулярной компоненте поля H_x , то намагниченность, индуцированная полем M_x^H , определяется простой формулой:

$$M_x^H = \chi_{\perp} H_x. \quad (2.69)$$

Намагниченность M_z рассчитывается более сложно, так как взаимное расположение

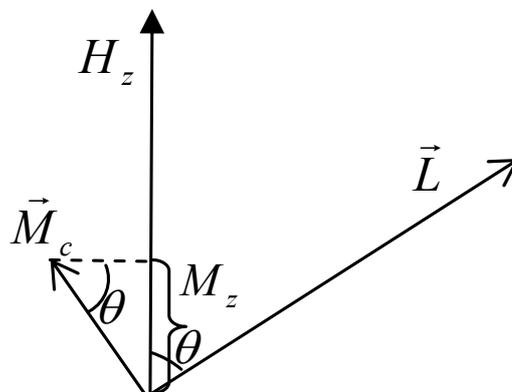


Рис. 2.17. К выводу величины вертикальной компоненты намагниченности.

вектора антиферромагнетизма и поля H_z меняется от точки к точке. Компонента намагниченности $M_{cycloid}$ в плоскости циклоиды зависит от взаимной ориентации векторов антиферромагнетизма и поляризации (рис. 2.17):

$$M_{cycloid} = \chi_{\perp} H_z \sin \theta. \quad (2.70)$$

Она максимальна тогда, когда вектор антиферромагнетизма перпендикулярен полю, и минимальна, когда $\theta = 0$. Проекция этой компоненты на ось z будет зависеть от угла θ по закону:

$$M_z = M_c \sin \theta = \chi_{\perp} H_z \sin^2 \theta \quad (2.71)$$

Учитывая, что в эксперименте [171] поле было направлено вдоль ребра псевдокубической решетки $\vec{H} = (H\sqrt{2}/\sqrt{3}, 0, H/\sqrt{3})$, а намагниченность также измерялась вдоль оси $[001]_c$, получим:

$$M_{[001]}^H = \sqrt{\frac{2}{3}} M_x^H + \frac{1}{\sqrt{3}} M_z^H = \frac{2}{3} \chi_{\perp} H + \frac{1}{3} \chi_{\perp} H \langle \sin^2 \theta \rangle_{\lambda}. \quad (2.72)$$

Формула (2.72) позволяет объяснить некоторые особенности графика 2.15, а именно различный наклон экспериментальной кривой в области малых полей и в полях выше поля фазового перехода. В малых полях структура спирали близка к гармонической, зависимость $\theta(x)$ линейна и среднее за период значение квадрата синуса равно $1/2$. Для индуцированной полем намагниченности получаем:

$$M_{[001]}^H = \frac{5}{6} \chi_{\perp} H. \quad (2.73)$$

При приближении к полю фазового перехода циклоида становится ангармонической, уравнение (2.32) с учетом зеемановского взаимодействия (2.30 г) принимает вид:

$$2A\Delta\theta - K_{eff} \sin 2\theta + M_s H_x \cos \theta = 0 \quad (2.74)$$

и зависимость полярного угла от координаты становится нелинейной:

$$\frac{d\theta}{dy} = \sqrt{\frac{K_{eff}}{A \cdot m}} \sqrt{1 - m \sin^2 \theta - \tilde{m} \sin \theta} \quad (2.75)$$

в отличие от случая $h \parallel c$ описываемого формулой (2.37), здесь необходимо учитывать также зеемановский вклад: $\tilde{m} = 2m \frac{\sqrt{\beta} \cdot h_{\perp}}{k(h_{\parallel})}$, где использованы ранее введенные

обозначения $h = H \sqrt{\frac{\chi_{\perp}}{2Aq_0^2}}$, $\beta = \frac{M_s^2}{2\chi_{\perp} Aq_0^2}$, $k(h_{\parallel}) = \frac{K_{eff}}{Aq_0^2} = (k_u - h_{\parallel}^2 - \beta)$

Наконец, в точке фазового перехода производная $\frac{dy}{d\theta} \rightarrow \frac{\lambda}{2\pi} \delta(\theta - \frac{\pi}{2})$, а в поле выше поля фазового перехода $\frac{dy}{d\theta} = \frac{\lambda}{2\pi} \delta(\theta - \frac{\pi}{2})$. Среднее за пространственный период значение квадрата синуса стремится к 1, и для намагниченности, индуцированной полем, имеем:

$$M_{[001]}^H = \chi_{\perp} H . \quad (2.76)$$

Таким образом, нам удалось объяснить различный наклон линейных зависимостей $M_{[001]}(H)$ в малых полях и в поле выше поля фазового перехода, а также нелинейный характер зависимости в промежуточных полях, связанный с нарастанием ангармоничности циклоиды.

Рассмотрим процесс появления намагниченности за счет слабого ферромагнетизма намагниченности в поле фазового перехода. Усредненная по пространственному периоду период намагниченность:

$$M^{WF} = \frac{M_s}{\lambda} \int_0^{\lambda} \sin \theta \cdot dy = M_s \int_0^{2\pi} \sin \theta \frac{dy}{d\theta} \cdot d\theta , \quad (2.77)$$

где $\frac{dy}{d\theta}$ определяется по формуле (2.37).

В малых полях структура циклоиды мало отличается от гармоничной и среднее значение намагниченности за период равно нулю. В высоких полях в непосредственной близости от точки фазового перехода среднее значение намагниченности (107) начинает быстро возрастать и в точке перехода стремится к M_s . Этим объясняется быстрое возрастание намагниченности при приближении к полю фазового перехода. Проецируя намагниченности (2.68) на ось квазикубическую [001] получаем

$$M_{[001]}(H) = M_{[001]}^{WF} \langle \sin \theta \rangle_{\lambda} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} H + \frac{1}{3} \chi_{\perp} H \langle \sin^2 \theta \rangle_{\lambda} \quad (2.78)$$

Рассчитанная по формуле (2.78) зависимость показана на рис. 2.18. При вычислениях использовались данные $\chi_{\perp} = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{Гс}/\text{Г}$ [189], $\lambda = 620 \text{ \AA}$ [201], константа анизотропии с учетом поля Дзялошинского-Мория полагалась равной

$K'_u = K_u - \frac{M_s^2}{2\chi_{\perp}} = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$. Как видно из рис. 2.18, между экспериментальной и

теоретической зависимостями $M(H)$ существует хорошее согласие.

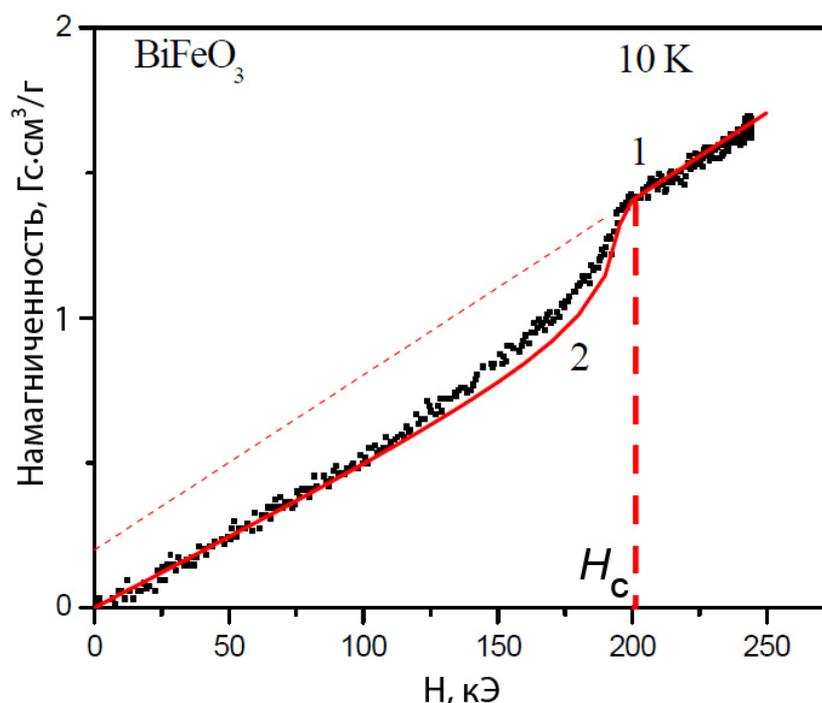


Рис. 2.18 Зависимость намагниченности феррита висмута от магнитного поля при 10 К.

1- экспериментальная кривая, полученная в поле, ориентированном вдоль направления [001].

2- теоретическая зависимость, полученная из формулы (2.78)

Пунктирная линия – экстраполяция зависимости в сильных полях в область малых полей.

2.7. Скачки электрической поляризации при магнитоиндуцированном фазовом переходе с подавлением циклоиды. Спин-флексоэлектрический эффект

Как уже говорилось в обзоре (п.2.3) неоднородное магнитоэлектрическое (флексомагнитоэлектрическое) взаимодействие 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 к появлению электрической поляризации.

В случае сегнетоэлектромагнетиков 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 подавлении или наведении циклоиды магнитным полем.

Флексоэлектрическая поляризация проявляющая себя при таких фазовых переходах может быть найдена из вклада в термодинамический потенциал:

$$\Delta P = -\frac{\partial F_{Flexo}}{\partial E} = \gamma \kappa \frac{d\theta}{dx}, \quad (2.79)$$

где κ – электрическая восприимчивость материала: $P = \kappa E$, E – электрическое поле.

При усреднении по периоду циклоиды получаем:

$$\langle \Delta P \rangle = \frac{1}{\lambda} \int_0^{2\pi} \Delta P(x) \frac{dx}{d\theta} d\theta = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma \kappa, \quad (2.80)$$

где λ – период циклоиды.

Воспользовавшись формулой (2.35) и (2.80) мы можем оценить флексомагнитоэлектрическую поляризацию, проявляющуюся в виде скачка поляризации в магнитоэлектрической энергии при критическом поле:

$$\langle \Delta P \rangle = \frac{2\kappa A q^2}{P_s}, \quad (2.81)$$

Используя значения $P_s \sim 1$ Кл/м² ($3 \cdot 10^5$ СГС) [193], $A = 3 \cdot 10^{-7}$ эрг/см, $q_0 = 10^6$ см⁻¹, $\kappa = \varepsilon / (4\pi) - 1 \approx 3$ получаем $\Delta P \sim 2 \cdot 10^{-5}$ Кл/м² (6 СГС) что близко к значению скачка поляризации, который наблюдается в критическом поле ~ 200 кЭ при подавлении пространственно модулированной структуры (рис. 2.19 а). Это явление долгое время не находило объяснения, поскольку его пытались трактовать как возникновение линейного магнитоэлектрического эффекта [212]. Последнее, однако, противоречит симметричному рассмотрению (п.2.1), из которого следует, что вдоль направления главной оси продольный линейный магнитоэлектрический эффект равен нулю.

Рисунок 2.19 б иллюстрирует аналогичное явление ВаМнF₄: различный ход магнитоэлектрической кривой в зависимости от угла к b -оси кристалла магнитного поля, приложенного в bc -плоскости, наблюдавшиеся в экспериментах [348], но до сих пор не объясненные теоретически. Можно предположить, что эта аномалия отражает фазовый переход из однородного антиферромагнитного состояния в несоизмерную фазу при ориентации поля 45° к b -оси кристалла.

Действительно, симметрия ВаМнF₄ (класс 2, пространственная группа A₂1am) допускает неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействия вида:

$$F_{Flexo} = (\gamma_{01} + \gamma_{11} H_y H_z) P_x \frac{\partial \theta}{\partial x} = \left(\gamma_{01} + \frac{\gamma_{11} H^2}{2} \cos 2\Phi \right) P_x \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (2.82)$$

где Φ – угол, образуемый вектором магнитного поля с b -осью кристалла.

Оно отличается от ранее введенного флексомагнитоэлектрического взаимодействия (2.8) тем, что коэффициент γ в данном случае может зависеть от величины и ориентации внешнего магнитного поля. Как нетрудно видеть из (2.82) магнитоэлектрический коэффициент достигает максимального значения при угле $\Phi=45^\circ$ и действительно, критическое магнитное поле в этом районе минимально (рис. 2.19 б).

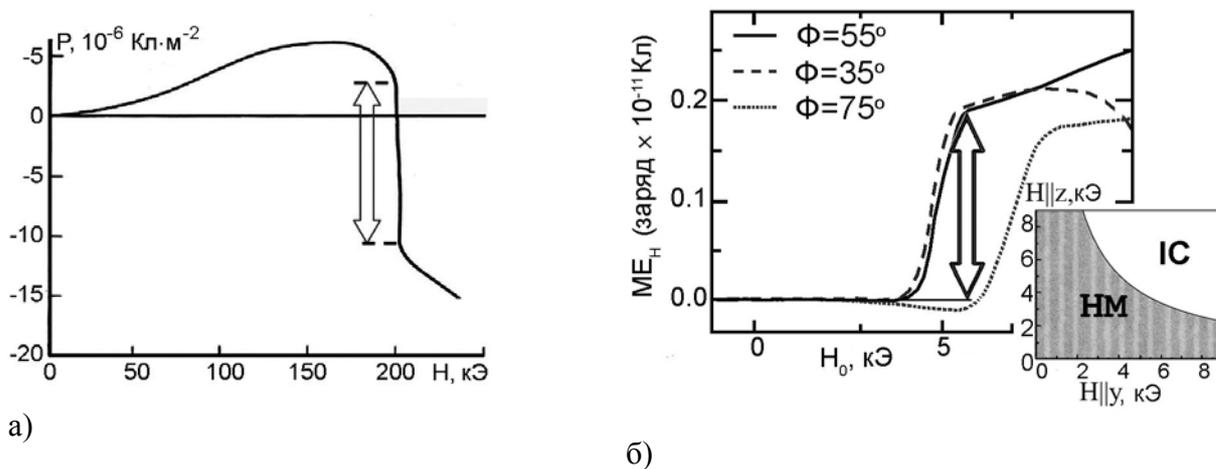


Рис. 2.19 Магнитоэлектрические аномалии при фазовых переходах: а) несоразмерная фаза—однородное состояние в феррите висмута [211] б) однородное состояние — несоразмерная фаза в BaMnF_4 [348] (на вставке – фазовая диаграмма в осях $H_y H_z$, **НМ**- однородное антиферромагнитное состояние, **ИС** – несоразмерная фаза).

2.8. Подавление спиновой циклоиды в пленках феррита висмута. Фазовый переход, индуцированный механическим напряжением

Внешнее магнитное поле – не единственная причина, по которой пространственно модулированная структура может быть подавлена. В эффективную анизотропию k_{eff} , наряду с вкладом от взаимодействия Дзялошинского - Морие, может входить магнитоупругая энергия, ненулевой вклад от которой возникает при наличии механического напряжения в материале. Значительные величины деформаций, варьирующиеся в диапазоне (-6%~1%) можно получить в тонких пленках феррита висмута, выбирая соответствующую подложку (рис.2.20), что позволяет перемещаться не только по вертикальной оси фазовой диаграммы (рис. 2.8 а), соответствующей магнитному полю, но и по горизонтальной оси k_{eff} .

Авторами [349] были найдены критические значения деформаций, при которых структура переходит из пространственно модулированного в однородные

легкоплоскостное и легкоосное состояния. Для пленок, выращенных на подложках с кристаллографической ориентацией [001], критические величины относительных удлинений составляли, соответственно -1.7% и 0.6%.

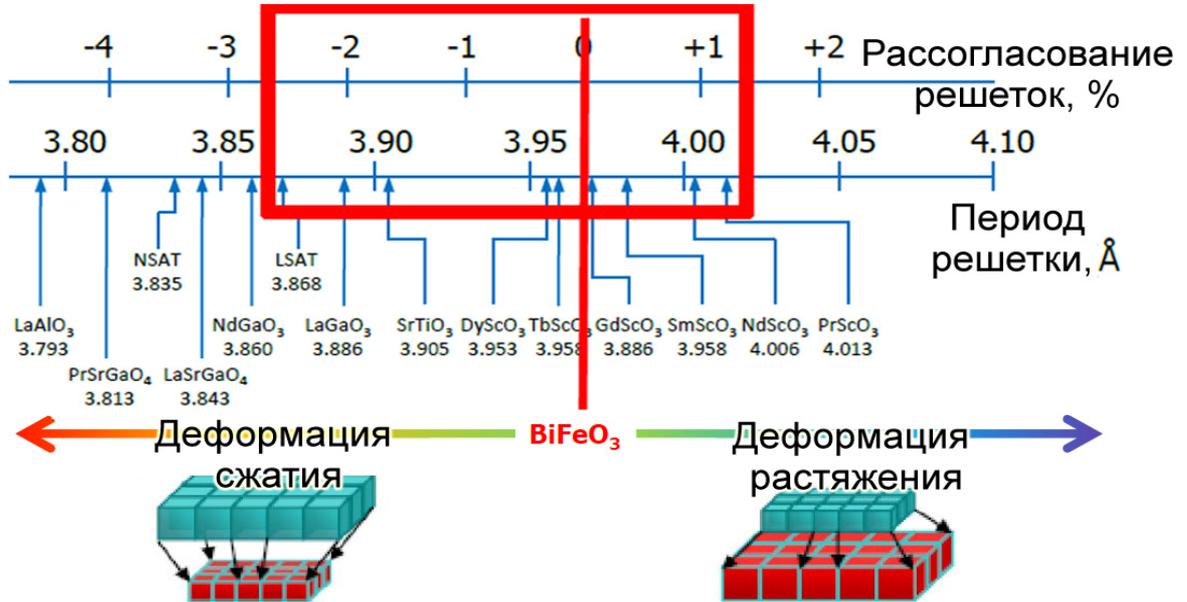


Рис. 2.20. Относительные удлинения пленок феррита висмута при эпитаксиальном росте на различных подложках [349]

Теоретический анализ данного результата не может быть проведен в рамках той же модели, в которой строилась фазовая диаграмма (рис. 2.8 а), поскольку ось анизотропии, индуцированной механическим напряжением, в данном случае не совпадает с легкой осью [111].

Для учета этого вида анизотропии необходимо в термодинамический потенциал (2.18) добавить вклад от магнитоупругой энергии:

$$F_{M_Elastic} = -U \cdot (\vec{l} \cdot \vec{n})^2 = -U \cdot (\sin \theta_n \sin \theta \cos \varphi + \cos \theta_n \cos \theta)^2, \quad (2.83)$$

где $\vec{n} = (\sin \theta_n, 0, \cos \theta_n)$ – координаты вектора нормали к пленке (для пленки (001) при нулевом растяжении $\theta_n = \arccos(1/\sqrt{3})$).

Уравнения Лагранжа в этом случае примут вид:

$$2A\Delta\theta + 2\gamma \cdot P_z \sin^2 \theta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi) - \sin(2\theta) (A(\nabla \varphi)^2 + K_{eff}) + U \frac{\partial (\vec{l} \cdot \vec{n})^2}{\partial \theta} = 0 \quad (2.84 \text{ а})$$

$$2A(\sin^2 \theta \cdot \Delta \varphi + \sin 2\theta (\nabla \theta \cdot \nabla \varphi)) - 2\gamma \cdot P_z \sin^2 \theta (\sin \varphi \nabla_x \theta - \cos \varphi \nabla_y \theta) + U \frac{\partial (\vec{l} \cdot \vec{n})^2}{\partial \varphi} = 0 \quad (2.84 \text{ б})$$

где угол φ отмеряется от оси $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Актуальными решениями уравнений (2.84), которые имеют наименьшую энергию при наличии двух типов анизотропий, являются два типа циклоид:

1. Циклоида с волновым вектором вдоль направления $[1\bar{1}0]$ и плоскостью наклоненной к нормали пленки (рис. 2.22 а). Данная циклоида аналогична циклоиде, наблюдающейся в объемных монокристаллах (см. Введение, рис. 2.1, направление 2_x). В гармоническом приближении, когда анизотропией пренебрегают, зависимость для углов имели простой вид: $\theta = q_0 y$, $\varphi = \pi/2$, где q_0 определяется также как в кристалле (формула 2.33) и соответствует периоду 62 нм.

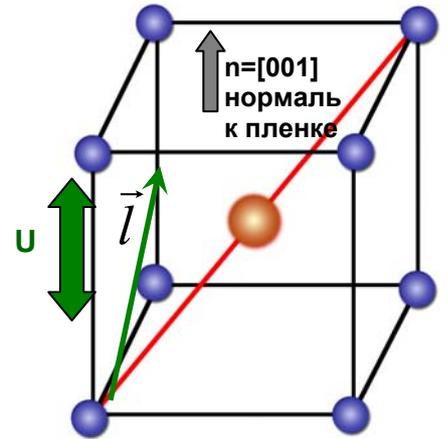


Рис. 2.21 Взаимная ориентация перовскитной кристаллической ячейки, антиферромагнитного вектора \vec{l} , нормали пленке и направления растяжения/сжатия U .

2. Пространственно модулированная структура второго типа вообще говоря имеет более сложный вид модуляции, как в плоскости пленки, так и по глубине. Однако усредненная по толщине пленки зависимость полярного угла от координаты соответствует модуляции вдоль направления $[110]$ (или $\zeta = (-\cos\theta_n; 0; \sin\theta_n)$ в выбранной системе координат) с увеличенным периодом (рис. 2.22 б). Зависимость для углов в гармоническом приближении описывается простыми формулами: $\theta = q\zeta$, $\varphi = 0$. Для зависящих от пространственных производных обменной энергии и неоднородной магнитоэлектрической энергии в гармоническом приближении имеем:

$$F = Aq^2 - \gamma P_z q \frac{\partial \zeta}{\partial x} \quad (2.85)$$

и после минимизации по q получаем:

$$q = q_0 \cos\theta_n \quad (2.86)$$

что соответствует большему в $\cos^{-1}\theta = \sqrt{3}$ раз пространственному периоду.

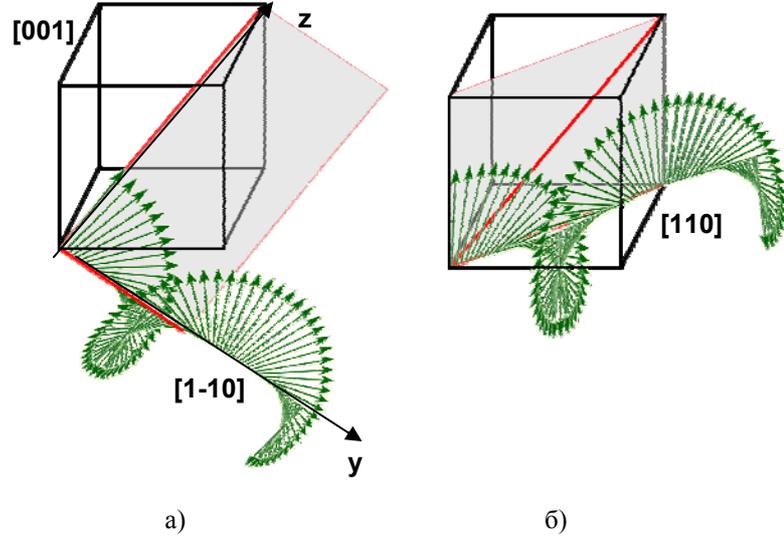


Рис.2.22. Два типа структур, реализующихся в пленках (001) а) циклоида с обычным периодом б) циклоида с увеличенным периодом.

Вводя, как и ранее, в п. 2.4 безразмерные величины $f = \frac{F}{Aq_0^2}$, $k_u = \frac{K_u}{Aq_0^2}$, $\beta = \frac{M_s^2}{2\chi_{\perp}Aq_0^2}$

запишем плотности свободной энергии для различных типов взаимодействий:

$$f_{exch} = \frac{F_{exch}}{Aq_0^2} = \frac{1}{q_0^2} (\theta')^2, \quad (2.87)$$

$$f_L = \frac{F_L}{Aq_0^2} = -\frac{2}{q_0} \cdot \theta'_{\perp}, \quad (2.88)$$

$$f_{an} = (k_u - \beta) \sin^2 \theta - u \cdot (\sin \theta_n \sin \theta \cos \varphi + \cos \theta_n \cos \theta)^2, \quad (2.89)$$

где $u = \frac{U}{Aq_0^2}$, θ' – пространственная производная по углу, θ'_{\perp} — её проекция на базисную плоскость.

Для однородного состояния, при котором вектор антиферромагнетизма лежит на пересечении базисной плоскости и плоскости пленки $l \parallel y$, $\theta = \varphi = \pi/2$:

$$f = f_{an} = (k_u - \beta) \quad (2.90)$$

Для однородного состояния, при котором вектор антиферромагнетизма лежит вдоль нормали $[001]$ к пленке $\varphi = 0$, $\theta = \theta_n$:

$$f = f_{an} = \sin^2 \theta_n (k_u - \beta) - u \cos^2 (\theta - \theta_n) = \sin^2 \theta_n (k_u - \beta) - u. \quad (2.91)$$

Для средней по периоду плотности свободной энергии в первом циклоидальном состоянии ($\theta = q_0 y$, $\varphi = \pi/2$):

$$\langle f \rangle_1^{cycl} = \frac{q_0^2}{q_0^2} - \frac{2q_0}{q_0} + (k_u - \beta) \langle \sin^2 \theta \rangle - u \langle \cos^2 \theta \rangle \cos^2 \theta_n = -1 + \frac{k_u - \beta}{2} - \frac{u}{2} \cos^2 \theta_n \quad (2.92)$$

Для циклоиды второго типа ($\theta = q\zeta$, $\varphi = 0$):

$$\langle f \rangle_2^{cycl} = \frac{q_0^2}{q_0^2} - \sin \theta_n \frac{2q}{q_0} + (k_u - \beta) \langle \sin^2 \theta \rangle - u \langle \cos^2(\theta - \theta_n) \rangle = -1 + \frac{k_u - \beta}{2} - \frac{u}{2} \quad (2.93)$$

В зависимости от величины u будет энергетически выгодна одна из четырех перечисленных выше фаз.

Для границы легкоплоскостной фазы и циклоиды первого типа, приравнявая плотности энергий (2.90) и (2.92) имеем:

$$u_{c\perp} = \frac{-2 - (k_u - \beta)}{\cos^2 \theta_n}, \quad (2.94)$$

т.е. легкоплоскостная фаза стабилизируется при деформации сжатия.

Циклоида первого типа переходит в циклоиду второго типа при изменении знака деформации:

$$\langle f \rangle_1^{cycl} = \langle f \rangle_2^{cycl} : u_{c-c} = 0. \quad (2.95)$$

И наконец, циклоида второго типа переходит в легкоосное состояние $l||[001]$ наблюдается при критическом растяжении:

$$u_{c||} = (2 \sin^2 \theta_n - 1)(k_u - \beta) + 2. \quad (2.96)$$

В рассматриваемом случае пленок (001) направление главной оси и совпадающее с ней направление электрической поляризации вследствие тетрагональных искажений зависят от величины деформации пленки (рис. 2.23) [349], Поэтому угол между нормалью к пленке и главной осью θ_n также зависит от деформации следующим образом:

$$\begin{cases} \theta_n(\varepsilon) = \arccos(1/\sqrt{3}) - 5^\circ \cdot \varepsilon/1.75\%, & \varepsilon > 0 \\ \theta_n(\varepsilon) = \arccos(1/\sqrt{3}) - 10^\circ \cdot |\varepsilon|/2.5\%, & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (2.97)$$

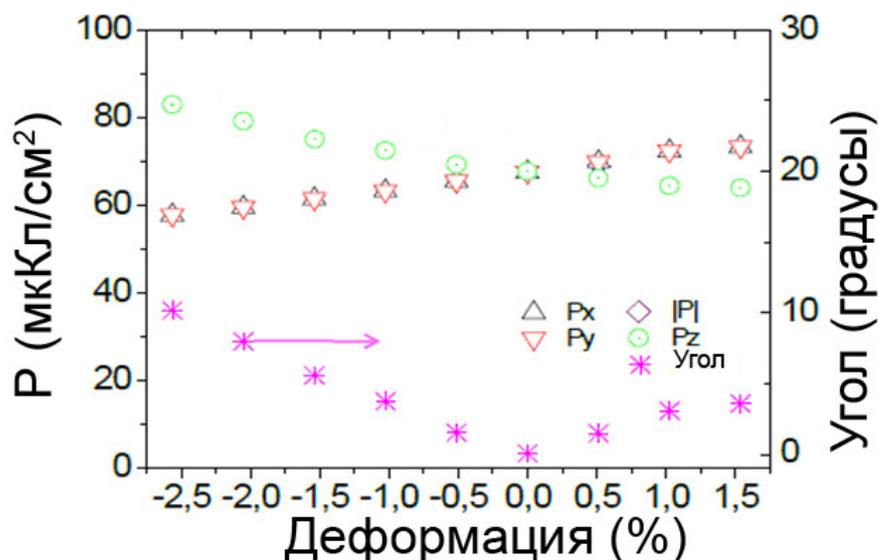


Рис. 2.23 Зависимость величины модуля, компонент электрической поляризации и ее угла с нормалью к пленке от величины относительной деформации.

Используя значение намагниченности $M_s=3$ Гс из середины диапазона наблюдаемых величин в кристаллах и пленках материала получим зависимости полной энергии для различных состояний антиферромагнитной структуры от деформации кристалла (относительная деформация 1% соответствует магнитоупругой энергии $13.5 \cdot 10^5$ эрг/см³).

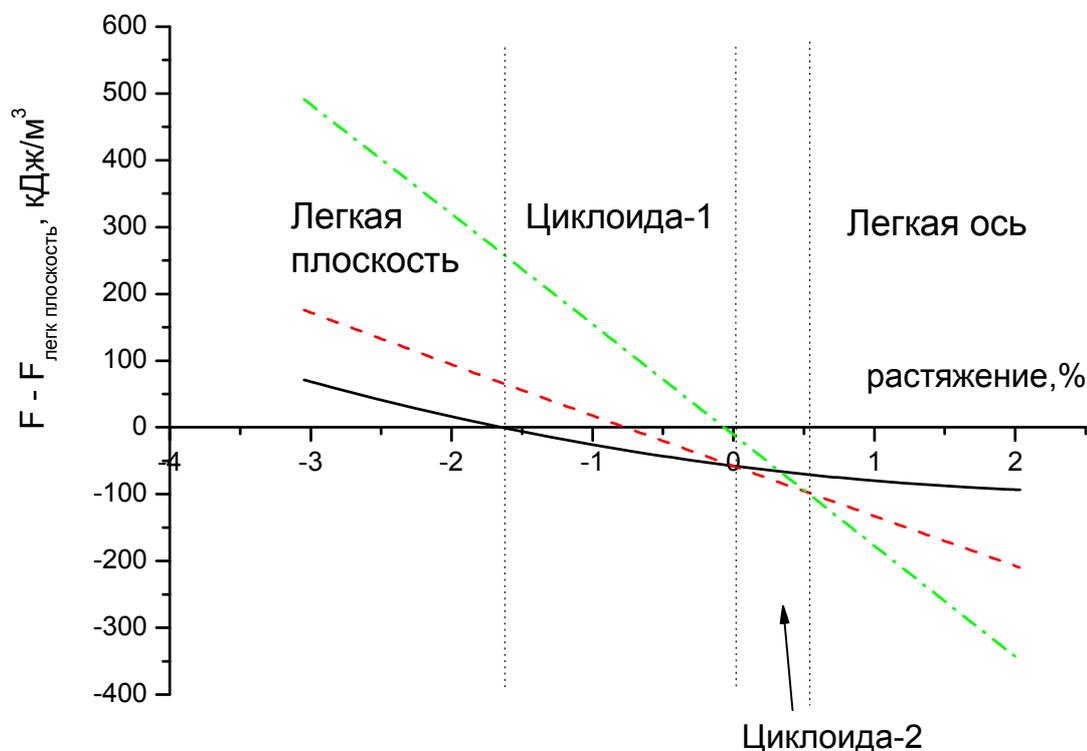


Рис. 2.24. Зависимость энергий различных фаз в тонких пленках феррита висмута (001) относительно легкоплоскостного состояния (принятого за нулевой уровень) от механической деформации: сплошная линия – циклоида первого типа (рис.2.22 а), штриховая – циклоида второго типа (рис.2.22 б), штрихпунктирная – легкоосное состояние.

2.9 Выводы

В заключение, перечислим основные результаты, полученные в данной главе:

- Проведен анализ микроскопического происхождения флексомагнитоэлектрического взаимодействия в феррите висмута. Показана взаимосвязь константы флексомагнитоэлектрического взаимодействия и константы антисимметричного обмена, обуславливающего слабый ферромагнетизм в феррите висмута. Одновременное существование спиновой циклоиды и локального схода подрешеток, объясняется тем, что эти два явления связаны с независимыми дисторсиями, соответствующим ортогональным (полярным и аксиальным) модам кристалла. По величине магнитного момента в расчете на один ион железа иона $m_{Fe} \sim 0.09 \mu_B/Fe$ в $BiFeO_3$, проведена оценка константы флексомагнитоэлектрического взаимодействия $0,6 \text{ эрг} / \text{см}^2$ совпадающая с ранее проводимыми оценками величины флексомагнитоэлектрического взаимодействия, полученными на основе данных о величине обменной жесткости и периоде спиновой циклоиды.
- На основе метода неприводимых представлений кристаллографических групп кристаллов построен термодинамический потенциал сегнетомагнетика $BiFeO_3$, позволяющий проводить анализ магнитных, магнитоэлектрических и флексомагнитоэлектрических свойств кристалла и фазовых переходов.
- Построена модель индуцированного магнитным полем фазового перехода пространственно модулированная спиновая структура – однородное состояние. Получена зависимость величины критического магнитного поля разрушения циклоиды от его ориентации при различных величинах в геометрии поля, согласующаяся с результатами экспериментов [211, 213].
- На основе флексомагнитоэлектрического механизма объяснена аномалия в магнитоэлектрических зависимостях для феррита висмута и $BaMnF_4$, наблюдающаяся при критическом поле в виде скачка электрической поляризации. Оцененная величина добавочной поляризации, обусловленной флексомагнитоэлектрическим взаимодействием $\sim 20 \text{ мкКл/м}^2$ согласуется с экспериментальными значениями скачка электрической поляризации в критическом поле перехода [211].

- Дано теоретическое объяснение результатов наблюдений спектров антиферромагнитного резонанса BiFeO_3 в сильных магнитных полях (до 250 кЭ). Путем аппроксимации экспериментальных зависимостей получены значения параметров поля Дзялошинского-Мории магнитоэлектрической природы $H_{DM} = 1.19 \cdot 10^5$ Э и константы одноосной анизотропии $K_u = 6.6 \cdot 10^5$ эрг/см³.
- Дана теоретическая интерпретация экспериментов по наблюдению возникновения слабого ферромагнетизма при магнитном фазовом переходе, индуцированном магнитным полем. Объяснен ход кривой намагничивания, который позволяет проследить процесс искажения и разрушения пространственно модулированной структуры внешним магнитным полем [171].
- Проведен анализ фазовых переходов с подавлением спиновой циклоиды индуцированных механическим напряжением при эпитаксиальном росте пленок. Показано, что в зависимости от знака механического напряжения фазовый переход может идти как в легкоплоскостное состояние (при сжатии кристаллической решетки больше 1.7%) так и в легкоосное (при растяжении больше 0.4%), что подтверждается результатами экспериментов на пленках феррита висмута, выращенных на подложках с кристаллографической ориентацией (001).

Результаты, изложенные выше, были опубликованы в 15 журнальных публикациях (список приведен ниже) и представлены на 14 докладах, прочитанных на международных конференциях 2004-2011 годов:

1. Ruetter B., Zvyagin S., Pyatakov A.P., Bush A., Li J.F., Belotelov V.I., Zvezdin A.K., and Viehland D., Observation of Magnetic-field Induced Phase Transition in BiFeO_3 by High-field Electron Spin Resonance: Cycloidal to Homogeneous Spin Order // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 064114.
2. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *УФН.* – 2004. – Т. 174. – С. 465-470.
3. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Воробьев Г.П. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках // *Письма в ЖЭТФ.* – 2004. – Т. 79. – С. 705-716.
4. Li J.-F., Wang J.-L., Wuttig M., Ramesh R., Wang N.-G., Ruetter B., Pyatakov A. P., Zvezdin A. K., and Viehland D., Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84 – P. 5261.

5. Viehland, D., Li, J.F., Zvyagin, S., Pyatakov, A.P., Bush, A., Ruetter, B., Belotelov, V.I., Zvezdin, A.K., Induced phase transition in BiFeO₃ by high-field electron spin resonance, //Ferroelectrics. – 2004. – V.301. – P. 229-234.
6. Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J.F., Wang N., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Cross L.E., Viehland D., Destruction of spin cycloid in (111)_c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization //Appl. Phys. Lett. –2005 – V. 86. – P. 032511.
7. Wang N., Cheng J., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Li J.F., Cross L.E., Viehland D. Multiferroic properties of modified BiFeO₃ - PbTiO₃ - based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization // Phys. Rev. B. – 2005. –V.72. – N.1. –P. 104434.
8. А.Г. Жданов, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Т.Б. Косых, D. Viehland, Влияние электрического поля на магнитные переходы “несоизмерная – соизмерная фаза” в мультиферроике типа BiFeO₃, *Физика Твёрдого Тела*, т.48, н.1, с.83-89 (2006)
9. Zhdanov A.G., Kosykh T.B., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Viehland D., Peculiarities of incommensurate–commensurate phase transitions in multiferroics // JMMM. –2006. – V.300. – iss.1. – P. e437-e439.
10. Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Pyatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., and Viehland D. Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: Enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric ‘holy grail’ //Phase Transitions. –2006. –V. 79. – iss. 12. – P. 1019-1042.
11. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Flexomagnetolectric effect in bismuth ferrite //Phys. Status Solidi B. – 2009. V. 246. – P. 1956–1960.
12. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты //Успехи физических наук. – 2009. – Т.179. – С. 897-904.
13. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Flexomagnetolectric interaction in multiferroics //The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems. – 2009. – V.71. – N. 3. – P. 419.
14. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.
15. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. On the problem of coexistence of the weak ferromagnetism and the spin flexoelectricity in multiferroic bismuth ferrite // Europhys. Letters. – 2012. – V. 99. – P. 57003

Доклады

1. Popov Yu. F., Kadomtseva A.M., Zvezdin A.K., Vorob'ev G.P., Pyatakov A.P., Kamilov K.I. Weak ferromagnetism discovery at modulated structure destruction for BiFeO₃. //Abstracts, MEIPIC-5 (Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals. – Sudak, 2003. - P. 31

2. Pyatakov A., Zvezdin A., Zvyagin S., Ruette B., Viehland D., Li J.F., Belotelov V., Bush A., High field electron spin resonance measurements of magnetic phase transition in magneto-electric BiFeO₃, // Abstracts of the International conference “Functional Materials”. - Partenit(Ukraine), 2005. - P. 272.
3. Звездин А.К., Пятаков А.П., Viehland D., Звягин С.А., Буш А.А. Исследования фазовых переходов в магнитоэлектрических материалах методами магнитного резонанса, // Сборник трудов XIX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники», Москва 2004. - С. 695.
4. Zvezdin A. K., Viehland D., Zvyagin S.A. Ruette B., Pyatakov A.P. Magnetic resonance methods of field induced phase transition study in magnetoelectrics // Abstract book EASTMAG-2004 (Euro-asian symposium “Trends in magnetism”, Krasnoyarsk). - 2004. - P.188.
5. Pyatakov A.P., Bismuth ferrite based alloys and films as materials with giant magnetoelectric effect, Abstracts of Wave electronics and its applications in the information and telecommunication systems, 12-15 September, Saint-Petersburg). - 2004. - P.127.
6. Zhdanov A.G., Kosykh T.B., Pyatakov A.P., Viehland D., Zvezdin A.K., Peculiarities of IC-C phase transitions in magnetoelectrics // Moscow International Symposium on Magnetism Books of Abstract 2005. - P. 574.
7. Zvezdin A.K., Kadomtseva A.M., Krotov S.S., Pyatakov A.P., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P. Magnetoelectric interactions and magnetic field control of electric polarization in multiferroics. // Books of Abstract “Moscow International Symposium on Magnetism”, Moscow, 2005. - P.476.
8. Звездин А.К., Viehland D., Жданов А.Г., Косых Т.Б., Логгинов., Пятаков А.П. Индуцированный магнитным и электрическими полями переход несоразмерная-соразмерная фаза в мультиферроике феррит висмута // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XVII) Сборник трудов. – 2005. - С.19.
9. Pyatakov A.P. New multiferroic materials: single crystal, thin films, ceramics. // Abstracts of the International conference “Functional Materials”. - Partenit(Ukraine), 2005. - P. 164
10. Pyatakov A.P., Viehland D., Bychkov G.L., Barilo S.N., Zvezdin A.K., International Conference “Functional Materials”, ICFM-2005. - 2005. - P. 165.
11. A.K.Zvezdin, A.P. Pyatakov. Spin modulation and multiferroicity. // Abstracts of the “International Conference “Functional Materials”. – Partenit (Ukraine), 2007. - P. 202
12. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Spin flexoelectricity and new physical effects it induces // Abstracts of the “International Conference “Functional Materials”. – Partenit (Ukraine), 2007. - P. 216
13. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. “Magnetoelectric interactions in multiferroics. // International Conference on Nanoscale Magnetism”, Abstract book. - Gebze (Turkey), 2010. - P.46
14. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Symmetry and magnetoelectric interactions in multiferroics. // “Moscow International Symposium on Magnetism” Book of Abstracts”. - Moscow, 2011. - P. 810

Глава 3. Электрическая поляризация микромагнитных структур

Пространственная модуляция намагниченности может возникать не только в спиральных мультиферроиках, но и в любом магнитном веществе, которому свойственно разбиваться на области с различным направлением намагниченности (магнитные домены). Границы между ними – доменные стенки – представляют собой переходные зоны, в которых вектор намагниченности плавно разворачивается от направления в одном домене к направлению в другом, т.е. доменные границы являются магнитными спиралями-солитонами, причем в зависимости от типа разворота выделяют два класса: стенки Блоха, соответствующие геликоиде, и стенки Нееля, в симметричном плане аналогичные циклоиде. Поскольку с циклоидами вследствие флексомагнитоэлектрического эффекта (п.1.1.3) может быть ассоциирована некоторая электрическая поляризация, то появляется возможность управлять микромагнитной структурой с помощью электрического поля.

Примечательно, что сам термин “неоднородный магнитоэлектрический эффект”, соответствующий флексомагнитоэлектрическому взаимодействию был введен В.Г. Барьяхтаром в связи с рассмотрением доменных границ (ДГ) в магнитоупорядоченных материалах [106], их магнитоэлектрические свойства также обсуждались в последующих теоретических работах [109,112, 274-277]. Тем более удивительно, что до недавнего времени экспериментальных доказательств электрических свойств ДГ не было.

3.1. Магнитоэлектрические свойства доменных стенок в пленках феррит - гранатов

На фоне бурной исследовательской деятельности развернувшейся в мире вокруг феррита висмута и новых материалов на его основе, в тени оказались другие высокотемпературные магнитоэлектрические материалы. Среди них стоит особо отметить пленки феррит-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ (где R-редкоземельные ионы), являющихся классическим магнитооптическими материалами [350, 351]. Группа симметрии кристаллов содержит центр симметрии, поэтому в этом веществе запрещены линейные по электрическому полю эффекты. И, действительно, в кристаллах феррит-гранатов наблюдались квадратичный по электрическому полю магнитоэлектрический эффект [272] и квадратичный электромагнитооптический эффект (изменение угла фарадеевского вращения плоскости поляризации света под действием электрического поля) [85].

Однако в пленках феррит-гранатов наблюдается и линейный электромагнитооптический эффект [273], что связано с исчезновением в них центра

симметрии. Пленки феррит-гранатов замечательны еще и тем, что они позволяют без труда наблюдать магнитные домены с помощью магнитооптических методов. Это делает их очень удобным объектом для изучения связанной с микромагнитными структурами электрической поляризации, возникающей вследствие неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия.

3.1.1 Исследуемые образцы

В качестве объекта исследования были выбраны образцы пленки феррит-гранатов $(\text{BiLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, выращенные д.т.н., профессором А.М. Балбашовым в Московском энергетическом институте методом жидкофазной эпитаксии на подложках из $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ толщиной 500 мкм с кристаллографической ориентацией (111), (110) и (210). Параметры исследуемых пленок представлены в табл.3.1.

Номер образца	Ориентация подложки	h, мкм	$4\pi M_s$, Гс	p, мкм	(θ_0, φ_0) град.	Наличие эффекта
1 _{n4}	(111)	8,5	63	77	(0; 0)	нет
2 _{n3}	(111)	19	78	39	(0; 0)	нет
3 _{n10}	(110)	4	162	9,2	(10; -53)	да
4 _{n11}	(110)	6	76	14	(10; 1,5)	да
5 _{n28}	(210)	7.4	77	44	(46; 207)	да
6 _{n29}	(210)	10	62	28	(46; 189)	да
7 _{n27}	(210)	10	53.5	34	(40; 189)	да
8 _{n32}	(210)	11	43.5	36	(46;-17)	да
9 _{n30}	(210)	18.7	62.2	26	(50;-203)	да
10 ₂₄	(111)	10	144	8,7	(0;0)	нет*

Табл.3.1. Параметры исследуемых образцов $(\text{BiLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$. h – толщина пленки, M_s – намагниченность насыщения, p – период доменной структуры в невозмущенном состоянии, $(\theta_0; \varphi_0)$ угловые координаты вектора намагниченности в доменах в координатной системе с нормалью к пленке в качестве полярной оси и азимутальной осью вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[\bar{1}20]$ для пленок (110) и (210), соответственно. Образец 10 имел состав несколько отличный от остальных: $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ Благодаря малому периоду доменной структуры он использовался для наблюдений МЭ свойств вертикальных блоховских линий (ВБЛ, см. п.3.2.2), на участках доменных границах без ВБЛ эффект отсутствовал, как и во всех образцах (111).

Домены в образцах с кристаллографической ориентацией подложки (111) имеют лабиринтную структуру, намагниченность в них направлена перпендикулярно пленке (рис. 3.1 а). Доменная структура в образцах с кристаллографической ориентацией подложки (110) и (210) вследствие наличия легкой оси в плоскости пленки (орторомбическая

анизотропия) становится полосовой. Благодаря совместному действию кубической, орторомбической и одноосной анизотропий направление намагниченности в доменах образцов (110) и (210) отличается от нормального к пленке и задается углами сферической системе координат (θ , φ) соответственно, где θ – полярный угол, отсчитываемый от нормали к пленке, φ – азимутальный, отсчитываемый от направления $[\bar{1}10]$ для пленок $[\bar{1}20]$ для пленок (210) [352,353] (рис. 3.1 б,в, соответственно).

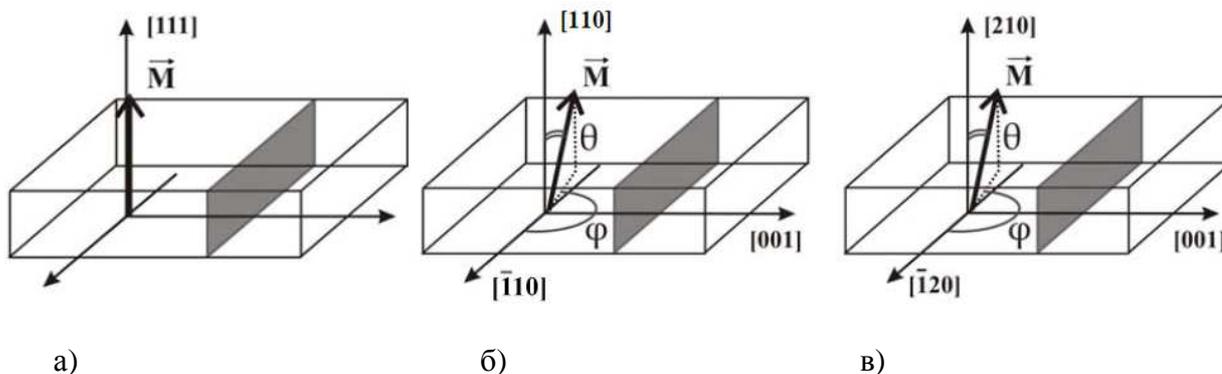


Рис.3.1. Направление намагниченности в доменах образцов с кристаллографической ориентацией: а) (111), б) (110), в) (210). Белым цветом показаны домены, серым цветом – доменная граница.

Характеризация поверхности образцов производилась методами сканирующей зондовой микроскопии на микроскопе Фемтоскан-Онлайн (А.П. Пятаков, кафедра физики колебаний, МГУ) в режиме атомной силовой микроскопии в контактной моде [354], а также с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460LV (В.Б. Митюхляев, НИЦПВ) в низком вакууме в режиме детектирования отраженных электронов (low vacuum back-scattered electrons mode). Изображения поверхностей образцов 6 и 7, на которых получена большая часть экспериментальных результатов, приведены на рисунке 3.2. Шероховатость поверхности, характеризуемая среднеквадратичным отклонением профиля поверхности относительно базовой линии, составляла для исследуемых образцов около 3 нм.

Изображения, как поверхностей, так и поперечного сечения образцов (рис 3.3 а) показывают, что пленки представляют собой монокристаллы и не содержат кристаллитов. По спектру рассеянных электронов определялся также химический состав (рис. 3.3 б) в различных точках поперечного сечения пленки феррит-граната. Относительная доля различных элементов не зависела от расстояния до поверхности: вариации не превышали статистической погрешности (рис. 3.3 в).

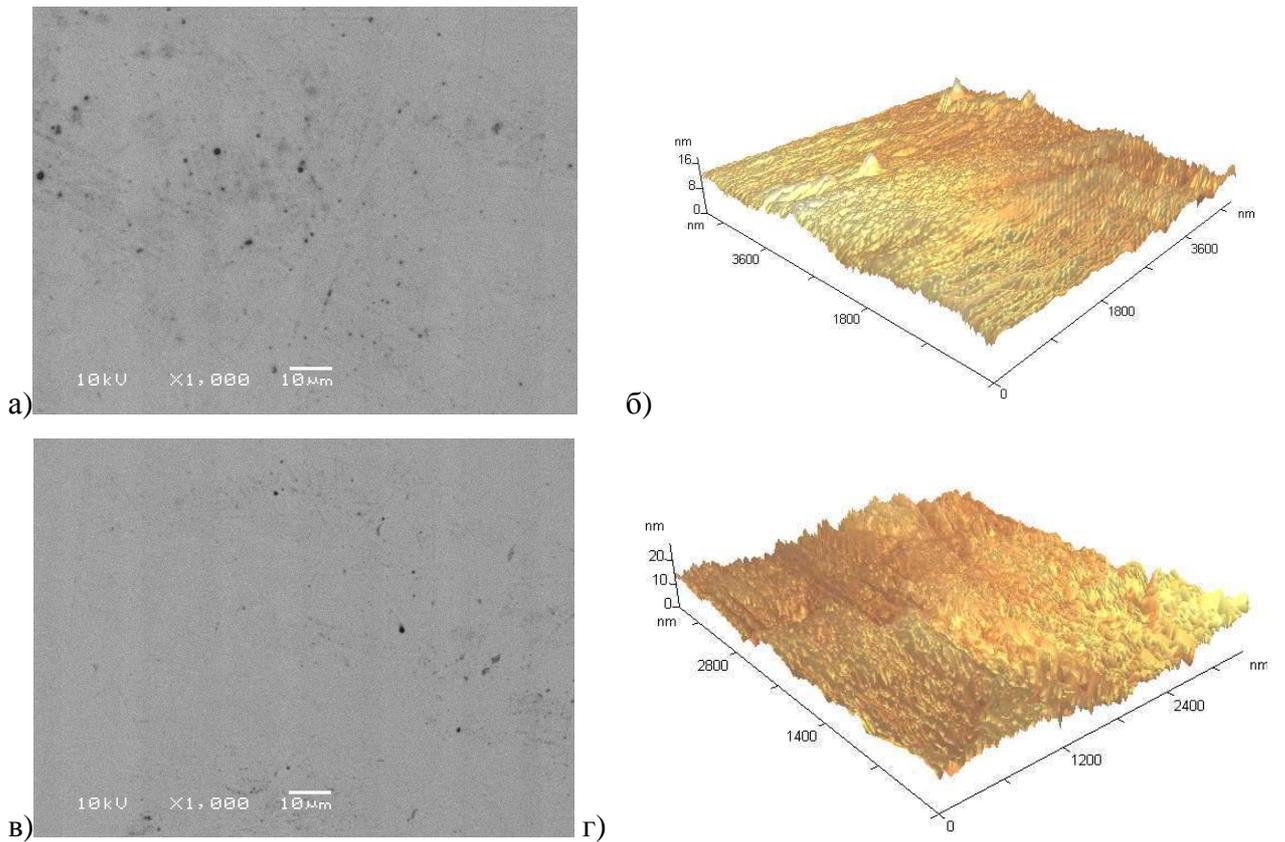


Рис.3.2 Поверхность образцов №6, (а, б) №7 (в,г) из Таблицы 3.1.,характеризуемая с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) и сканирующего микроскопа атомной силы (АСМ) (а,в и б,г, соответственно). Изображения, снятые с помощью РЭМ и АСМ соответствуют различным участкам вследствие сложности точного позиционирования зонда АСМ.

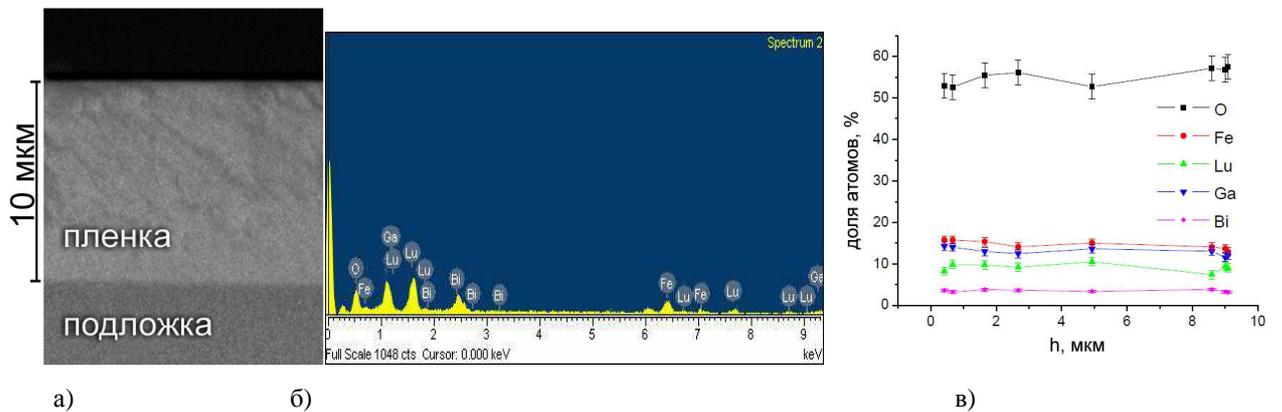


Рис. 3.3. Исследование поперечного сечения образцов а) изображение, полученное с помощью РЭМ б) энергетический спектр отраженных электронов, по которому определялся химический состав образцов г) Относительная доля различных элементов в зависимости от расстояния от поверхности h.

(Данные В.Б. Митюхлева, НИЦПВ)

3.1.2. Методика эксперимента

Экспериментальные исследования магнитоэлектрических свойств микромагнитных структур в пленках феррит-гранатов проводились на установке в лаборатории фотоники и спинтроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Наблюдение микромагнитной структуры тонких пленок осуществлялось в проходящем свете с помощью магнитооптического эффекта Фарадея.

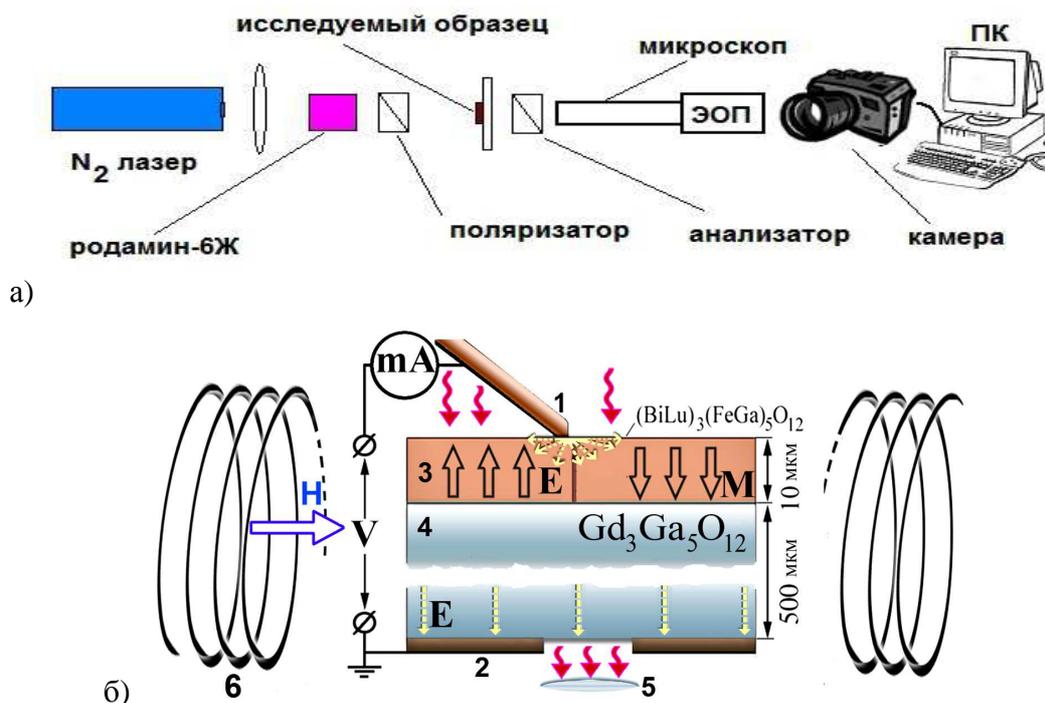


Рис.3.4. Общая схема экспериментальной установки (а), схема эксперимента (б). 1-электрический зонд, 2 – электрод, имеющий потенциал земли, 3, 4 – образец и подложка, 5 – оптическая система микроскопа, 6 – намагничивающие катушки. Волнистыми линиями показано лазерное излучение.

Общая схема эксперимента приведена на рис.3.4. Источником излучения является азотный лазер с длиной волны $\lambda=337$ нм. С помощью красителя родамин 6Ж свет от лазера преобразуется в излучение с длиной волны $\lambda=540$ нм, попадающей в диапазон оптического пропускания феррит-гранатов. После прохождения поляризатора излучение фокусируется на образце. Изображение доменной структуры формируется при помощи поляризационного микроскопа и проецируется на фотокатод электронно-оптического преобразователя (ЭОП). С экрана ЭОП изображение регистрируется камерой, выводится на экран персонального компьютера, сохраняется и обрабатывается на компьютере (рис.3.4 а). Для проведения экспериментов требующих приложения магнитного поля в плоскости пленки исследуемый образец помещался между двумя катушками, (рис.3.4 б). Электрическое поле создавалось зондами из немагнитных материалов (медь, золото,

палладий). В качестве зондов использовались заостренные медные проволоки диаметром 50 мкм, проволоки из управляющей сетки пентодов 6В1П диаметром 10 мкм, проводящие зонды сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Со стороны подложки образца находился второй электрод в виде фольги, находящийся под потенциалом земли. При напряжении, подаваемом на зонд в диапазоне до 1500 В напряженность электрического поля вблизи острия иглы составляла до 3 МВ/см. Благодаря диэлектрическим свойствам пленок феррит-гранатов приложение напряжения между иглой и подложкой образца не сопровождалось заметным протеканием тока (проверялось с помощью микроамперметра). Несмотря на большие величины напряженности поля вблизи острия, пробоя не наблюдалось, что объяснялось быстрым убыванием поля с расстоянием от острия в толще образца (вблизи электрода подложки напряженность составляла всего 500 В/см). Если игла находилась на значительном (~1 мм) расстоянии от краев образца пробоя по воздушному каналу также не происходило. Для защиты от возможного пробоя при контакте с металлическими частями установки в цепь зонда включено балластное сопротивление в 5 МОм, так что даже в этой нештатной ситуации величина тока не превышала 0.3 мА, соответствующего магнитному полю всего 0.1 Э.

При измерении динамических явлений использовался метод высокоскоростной фотографии [355]: за импульсом электрического поля (ширина импульса ~ 300 нс, ширина фронта ~ 20 нс) следовал импульс лазерной подсветки (длительность ~ 10 нс) с помощью которого получался мгновенный снимок структуры, находящейся под действием электрического поля. Изменение времени задержки между импульсом поля и лазерным импульсом позволяло наблюдать последовательные фазы движения доменной стенки. Амплитуда электрических импульсов достигала 400 кВ/см.

Исследования магнитоэлектрических свойств доменных границ проводились также методами сканирующей зондовой микроскопии помощью сканирующего микроскопа «ФемтоСкан Онлайн» [354], работающем в режиме атомной силы. В данном случае электродом служили стандартные зонды frC11-Au с проводящим немагнитным покрытием (золото), размеры балки кантилевера, на которой крепится игла зонда составляли 350×35×1 мкм³, радиус закругления иглы 25 нм. Особое внимание уделялось предотвращению влияния на магнитомягкие образцы пленок феррит-граната магнитных полей от некоторых деталей СЗМ, содержащих постоянные магниты (рисунок 3.5, выделены красным): была произведена замена материала дна головки СЗМ, также для исключения влияния магнитных полей от магнитных деталей пьезоманипулятора головка СЗМ (внутри которой находится образец непосредственно во время сканирования) была перенесена вверх на 4 сантиметра.



Рис.3.5. Детали сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) [354]: 1 – блок управления, 2 – блок преобразователей, 3 – блок пьезоманипулятора, 4 – головка микроскопа (для сканирования в режиме атомной силы), 5 – головка туннельного микроскопа (не используется в данной работе) 6 – виброзащитная подставка, 7-11 столики для образцов, 12, 13 – держатели зондов, 14 – термостатируемый столик, 15-18 кабели для различных режимов сканирования, 19, 20 – зонды СЗМ (кантилеверы с иглами на конце), 21 – сетевой кабель. На вставке в верхнем правом углу микроскоп в режиме сканирования.

Подвод иглы к образцу осуществляется с помощью шагового двигателя пьезосканера, с шагом в 30 нм. Момент касания определялся стандартным для сканирующего зондового микроскопа методом: по смещению луча лазера, отраженного от кончика кантилевера (рис. 3.6), которое регистрировалось с помощью четырехсекционного фотодиода.

Положение зонда в латеральной плоскости контролировалось с помощью оптического микроскопа. Микроскоп также позволял наблюдать доменную структуру пленки в проходящем свете, при этом образец находился между скрещенными поляроидами, а подсветка образца осуществляется снизу зеленым светодиодом (см. рис. 3.6), что позволяло с помощью зеленого фильтра отсекал паразитное красное излучение, используемое в оптической системе зондового микроскопа. Изменения в микромагнитной структуре под действием электрического поля зонда СЗМ регистрировались с помощью web-камеры, присоединенной к оптическому микроскопу.

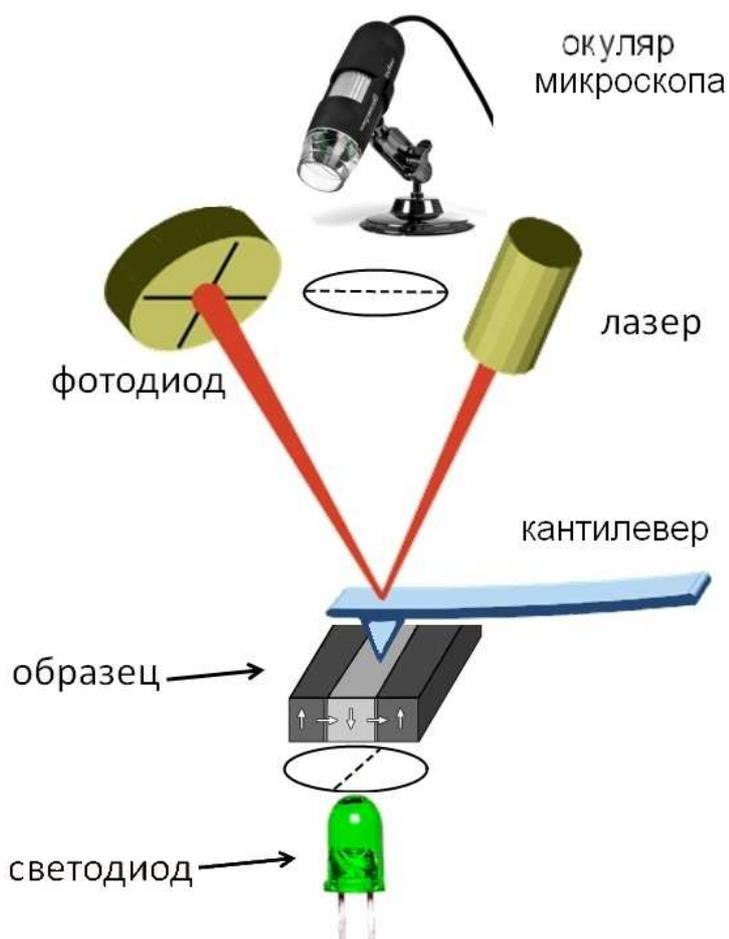


Рис. 3.6. Схематическое изображение экспериментов с использованием системы СЗМ: игла кантилевера выполняет роль электрического зонда с прецизионным контролем расстояния игла-образец. Контакт зонда с поверхностью определяется по сигналу с четырехсекционного фотодиода, на который падает луч лазера, отраженный от кончика кантилевера. Наблюдение микромагнитной структуры осуществляется с помощью оптического микроскопа в проходящем свете при скрещенных поляроидах.

3.1.3. Перемещение магнитных доменных границ под действием электрического поля

При измерениях в статическом режиме регистрировалось распределение намагниченности в первоначальном состоянии и доменная конфигурация после приложения электрического поля к игле (рис. 3.7). Направление смещения менялось на противоположное при смене полярности электрического напряжения на игле (рис. 3.8). При отключении напряжения доменная граница возвращалась в положение равновесия (рис. 3.8, штриховые линии). Смещение отчетливо наблюдалось в пленках (210), в меньшей степени в пленках (110) и не наблюдался в пленках (111) (Рис. 3.7 и Табл. 3.1).

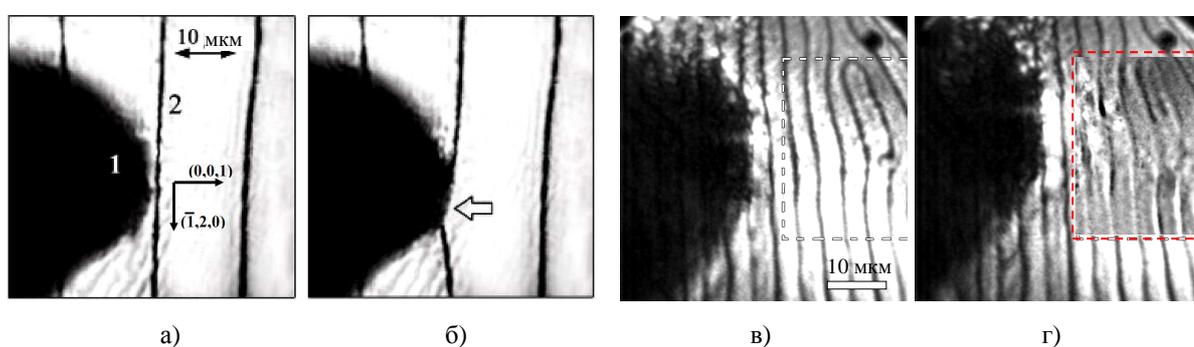


Рис. 3.7. Магнитооптическое изображение пленки в проходящем свете: а) 1 – заостренная проволока из немагнитного металла (медь), 2 – изображение доменной границы б) смещение доменной границы при подаче положительного относительного подложки потенциала на иглу (образец №6 из Таблицы 3.1). Рисунки в) и г) -- аналогичные изображения для образца образец №3 из Таблицы 3.1 На рис. (г) в выделенной области для визуализации малых смещений использован метод разностного контраста путем вычитания изображений (черный цвет на вставке соответствует первоначальному положению доменных границ, белый – конечному). Величина напряжения между электродом и подложкой во всех экспериментах – 1500 В.

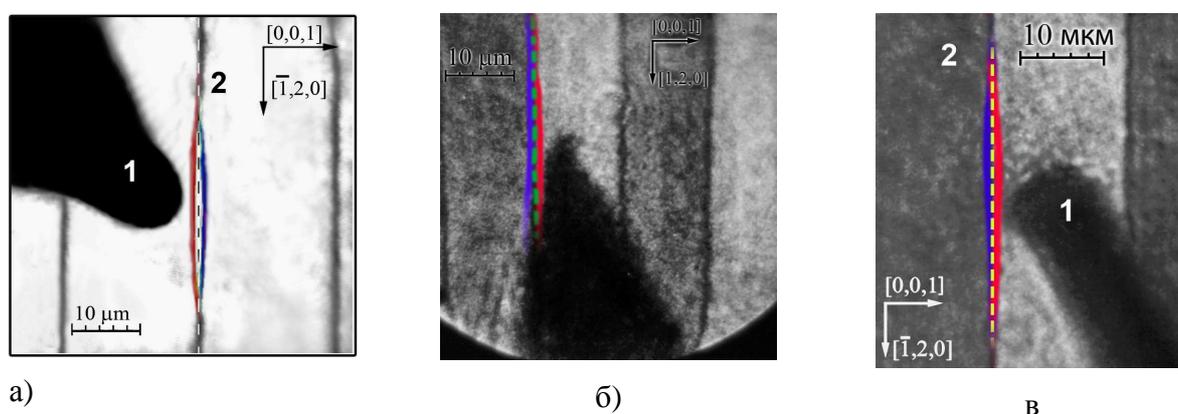


Рис. 3.8. Зависимость смещения от полярности электрического поля: притяжение к игле при положительном потенциале на ней (положение стенки показано красным) и отталкивание при отрицательном напряжении (показано синим). Равновесное положение показано штриховой линией а) образец №5 из Таблицы 3.1 б) образец №6 из Таблицы 3.1 в) образец №7 из Таблицы 3.1

При увеличении электрического поля статическое смещение доменной границы монотонно возрастало, однако характер зависимости установить не удастся, из-за слабой повторяемости величин смещений для различных участков стенки и гистерезисных явлений, что связано, вероятно, с пиннингом доменной границы на дефектах кристалла (рис. 3.9, более подробно результаты представлены в кандидатской диссертации Г.А. Мешкова [356]). При постепенном изменении электрического поля смещения ДГ переставали увеличиваться при напряжениях 400-500В. При этом резкое изменение напряжения на игле от нуля до 1000-1500 В могло приводить к бóльшим смещениям (рис.3.7).

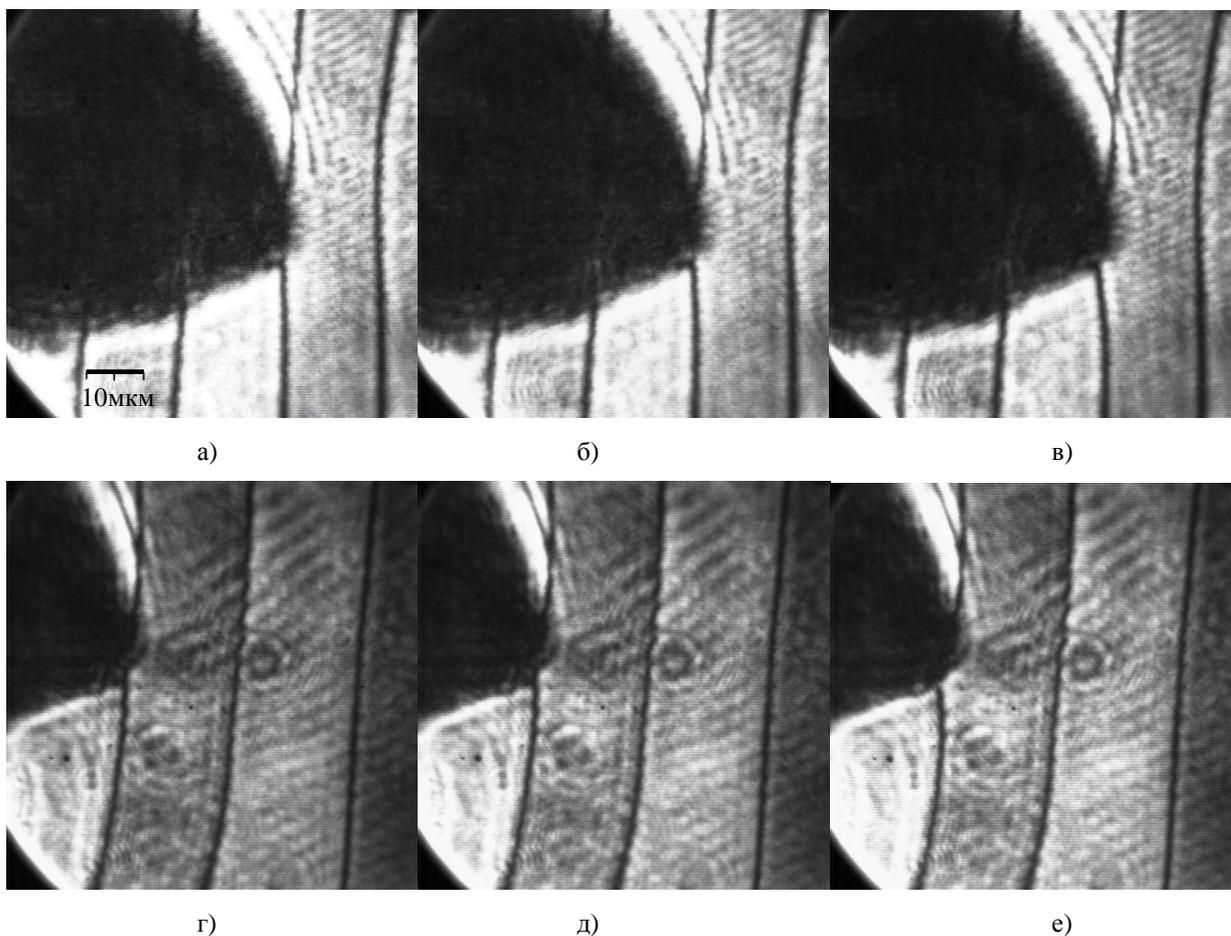


Рис.3.9. Смещения доменной границы в образце №6 под действием электрического напряжения: а) +300В, б) +350В, в) +400 В. Рисунки г), д), е) – аналогично для соседней доменной границы.

Наиболее отчетливо эффект смещения проявляется на головках магнитных доменов (рис. 3.10-3.14). При смещениях доменной головки более чем на 10 мкм изменения, вызванные электрическим полем, становились необратимыми (рис. 3.11, 3.12).

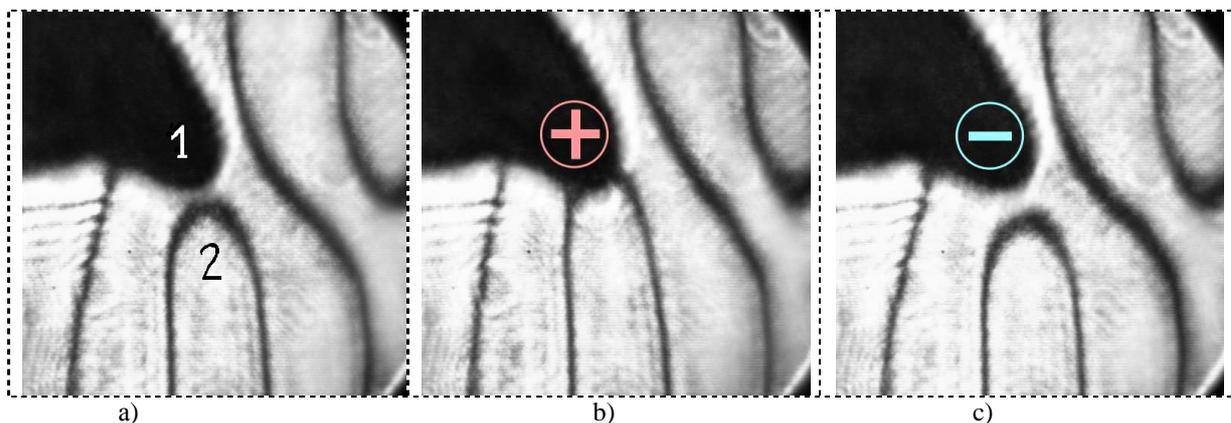


Рис.3.10. Магнитооптическое наблюдение воздействия электрического поля на головки магнитных доменов (образец №8 из таблицы 1). Диффузные темные линии – изображения доменных границ. а) 1 – изображение зонда-электрода, 2 – головка магнитного домена б) притяжение головки к игле при положительном потенциале относительно подложки с) отталкивание при отрицательном потенциале.

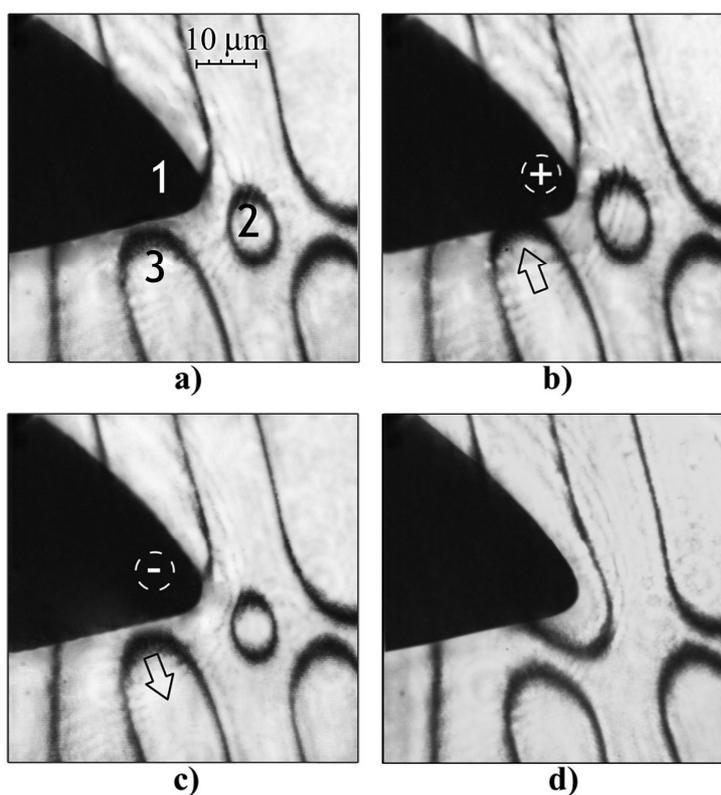


Рис.3.11. Изменение микромагнитной структуры образца №6 из Таблицы. а) – начальное состояние в отсутствие электрического поля: 1 – игла электрода, 2 – цилиндрический магнитный домен (ЦМД), 3 – головка магнитного домена. б) притяжение головки и участка ЦМД, ближайшего к игле, при потенциале +500V, с) смещение при отрицательном потенциале -500 V. д) слияние ЦМД с головкой домена при снятии отрицательного напряжения с иглы.

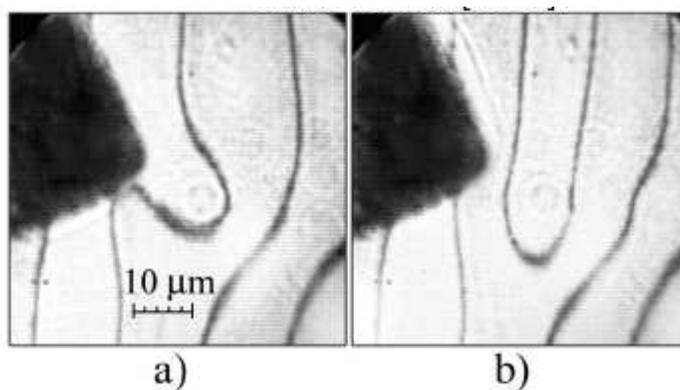


Рис. 3.12. Наблюдение необратимых изменений микромагнитной структуры образца №6 из Таблицы под действием электрического поля. Электрическое напряжение между зондом и подложкой 500 В.

Аналогичные изменения в микромагнитной структуре возникали и при использовании методов сканирующей зондовой микроскопии. На рисунке 3.13 показано магнитооптическое изображение доменной структуры: в отсутствие электрического поля (рис. 3.13 а, 3.13 d) и при приложении к зонду СЗМ напряжения разных знаков (рис. 3.13 б, 3.13 е, соответственно). Также приведены кадры, полученные в результате вычитания кадров до и после приложения потенциала (рис. 3.13 с, 3.13 ф). Разностные кадры приведены в инвертированном контрасте.

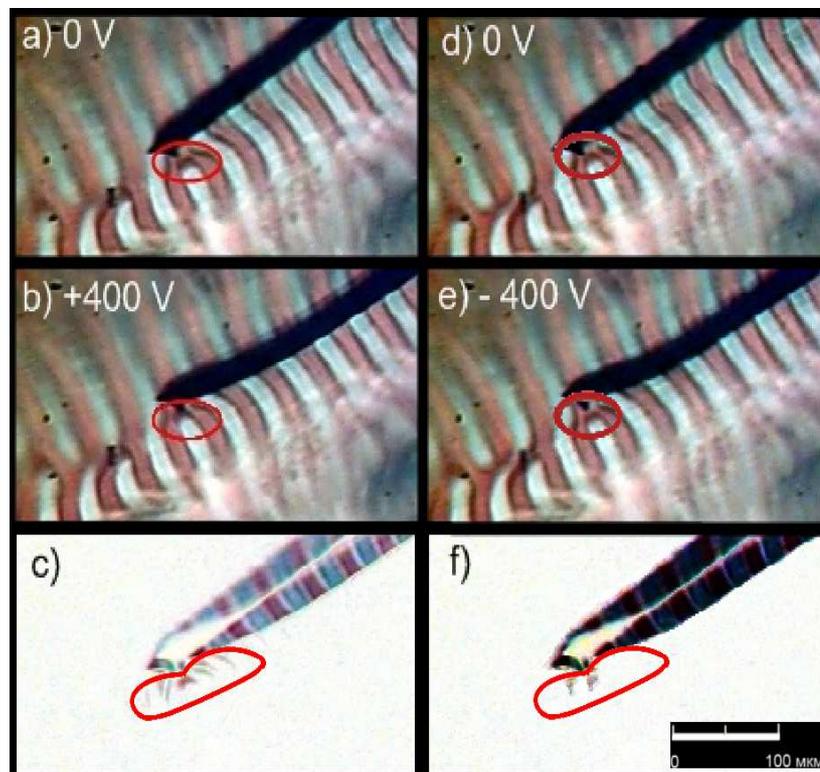


Рис. 3.13 .Оптические изображения доменных структур под действием электрического поля от зонда СЗМ: начальное положение зонда перед подачей напряжения на зонд (рис. 3.13 а, d) ; после при приложения положительного и отрицательного напряжения (рис.3.13 б, е, соответственно); кадры, полученные в результате вычитания кадров до и после приложения потенциала (рис. с, ф). Образец №8 из Таблицы 3.1

При динамических измерениях становится возможным измерить скорость доменных границ и ее зависимость от электрического поля (рис. 3.14), что является более надежным способом измерения силы эффекта по сравнению с методом статических смещений, поскольку при этом уменьшается роль пиннинга. Сопоставив результаты измерений в электрическом поле с измерениями в магнитном поле, можно оценить эффективное магнитное поле, действующее на доменную границу: напряжение 500 В (что соответствует напряженности на острие 1 МВ/см) производит такой же эффект как магнитное поле 50 Э.

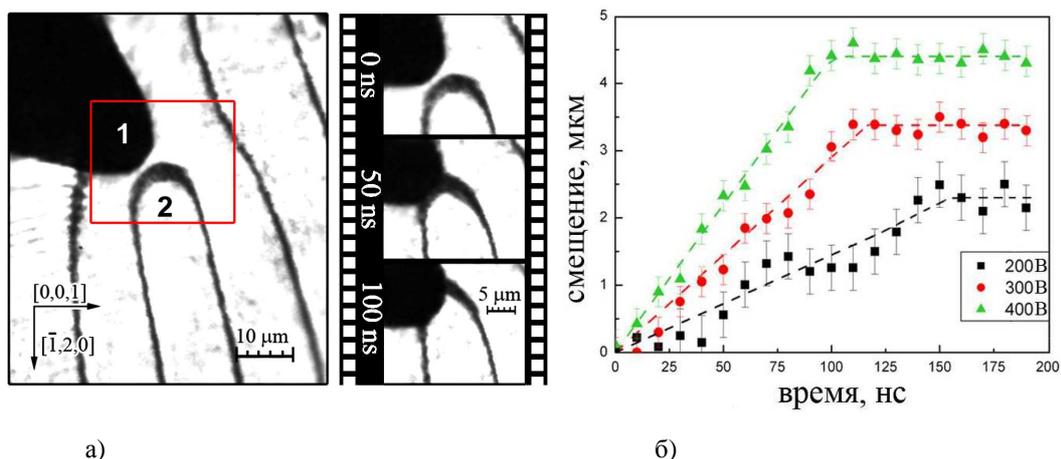


Рис. 3.14. Движение головки магнитного домена, вызванное электростатическим воздействием:

а) исходная конфигурация 1 – электрод, 2 – головка магнитного домена, показаны также последовательные положения головки в различные моменты времени б) зависимость смещения доменной границы от времени при различном потенциале на электроде. При динамических измерениях использовался образец 6 из таблицы 3.1.

Обобщая данные экспериментов можно выделить следующие характерные особенности наблюдаемого воздействия электрического поля на микромагнитную структуру образцов:

1. Нечетность по электрическому полю: при смене полярности электрического напряжения граница смещалась в противоположную сторону от положения равновесия (рис. 3.8).
2. Четность по намагниченности: эффект не зависел ни от того над каким доменом располагалась игла (рис. 3.9), ни от того справа или слева от доменной границы она находилась, рис. 3.8)
3. Для всех образцов положительное напряжение соответствовало притяжению доменной границы к зонду, отрицательное – отталкиванию (рис. 3.8, 3.10, 3.11, 3.13).

4. Эффект возрастал при уменьшении расстояния между иглой и доменной границей (что проявлялось, в частности, в несколько более сильных эффектах притяжения, по сравнению с отталкиванием, рис. 3.7 б, 3.13)
5. При увеличении электрического поля монотонно возрастала как величина смещения, так и скорость движения доменных границ (рис. 3.9, 3.14 соответственно).
6. Эффект смещения доменных границ был в наибольшей степени выражен в образцах, выращенных на подложках (210), заметные, но меньшие смещения наблюдались в образцах (110), в образцах (111) смещений доменных границ под действием электрического поля не выявлено (Рис. 3.7, Табл. 3.1).
7. Наибольшие значения смещений наблюдались на головках магнитных доменов (рис. 3.10-3.14)

3.1.4. Обсуждение экспериментальных результатов. Теоретическая модель явления

Изменение положения магнитных доменных границ при подаче электрического потенциала на иглу относительно подложки может возникать вследствие целого ряда причин, которые выступают как артефакты при изучении флексомагнитоэлектрической поляризации доменных границ, а именно:

1) механическое давление кончика иглы на поверхность образца (при радиусе контактной площадки $< 5 \mu\text{м}$, и силе электростатического притяжения иглы к поверхности $\sim 10^{-4} \text{ Н}$, давление может достигать значительных величин $\sim 1 \text{ МПа}$).

2) действие магнитного поля токов, возникающих при зарядке/разрядке электрода, а также утечек при постоянном электрическом напряжении.

3) однородный магнитоэлектрический эффект, линейный по электрическому полю, в том числе и «композитный» (произведение магнитострикции на пьезоэффект),

4) индуцированное электрическим полем локальное изменение магнитной анизотропии материала, которое может приводить к затягиванию доменной границы в область с уменьшенной анизотропией типа легкая ось (при положительном напряжении), и выталкивание из области с увеличенной (при отрицательном напряжении).

Первое свойство эффекта (нечетность по электрическому полю) позволяет исключить первый тип паразитного эффекта связанный с механическим давлением иглы, поскольку электростатическое притяжение кончика электрода к поверхности имеет место при обоих знаках электрического напряжения и эффект не должен менять знак при смене электрической полярности зонда.

Второе свойство (четность по намагниченности) позволяет отсеять артефакты, связанные с действием магнитного поля токов (если таковые все-таки возникнут, вопреки всем мерам предосторожности, описанным в экспериментальной части), поскольку действие иглы в этом случае зависело бы от магнитной полярности домена, над которым она находится.

Флексомагнитоэлектрический механизм объясняет свойства 1 и 2. (см. Глава 2). Перепишем формулу (1.8) в виде, удобном для последующего анализа микромагнитных структур:

$$F_{FlexoME} = -\tilde{\gamma} \cdot \mathbf{E} \cdot (\mathbf{m} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{m}) - (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{m}) \quad (3.1)$$

\mathbf{m} – единичный вектор намагниченности, ∇ – векторный дифференциальный оператор, \mathbf{E} – электрическое поле, $\tilde{\gamma}$ – перенормированная константа флексомагнитоэлектрического взаимодействия. Как непосредственно следует из формулы (3.1), эффект должен быть нечетен по электрическому полю и четен по намагниченности в полном согласии с экспериментом.

Гораздо труднее исключить влияние третьего рода артефактов – паразитных магнитоэлектрических эффектов однородного типа, которые могут возникать в пленках феррит-гранатов. Данный эффект может проявляться в том, что электрическое поле от положительно заряженного зонда приводит к уменьшению магнитного (в данном случае, также и магнитоэлектрического) домена над которым находится положительно заряженный зонд (что внешне проявляется как притяжение доменных границ к игле), и увеличению доменов при отрицательном напряжении. Однако весь опыт экспериментальных исследований свидетельствует в пользу того, что эффект связан именно с магнитными неоднородностями – доменными границами, а не с областями однородной намагниченности (доменами). В частности, притяжение доменной границы к игле в случае однородного магнитоэлектрического эффекта должно было бы ослабевать, а не увеличиваться с приближением ДГ к игле (свойство 4), поскольку в этом случае в область сильного электрического поля попадает и соседний домен, что приводило бы к противоположному движению ДГ.

Тем не менее, однозначным свидетельством в пользу флексомагнитоэлектрического механизма явления, позволяющим отместить как третий тип паразитных эффектов, так и почти неотличимый от искомого неоднородного магнитоэлектрического эффекта четвертый тип (изменение анизотропии), может служить только зависимость эффекта от киральности (направления разворота намагниченности) доменных границ. В разделе 3.1.6 описаны опыты, в которых переключение киральности доменных границ, действительно,

приводит к смене электрической полярности доменных границ. Пока же ограничимся замечанием, что свойство 3 эффекта в рамках флексомагнитоэлектрического механизма надо трактовать как то, что все доменные границы во всех образцах имеют одинаковую киральность, а следовательно и электрическую полярность (соответствующую отрицательным поверхностным электрическим зарядам).

Для объяснения свойств 5-7, связанных с количественной мерой эффекта следует более подробно рассмотреть теоретическую модель, основанную на флексомагнитоэлектрическом (неоднородном магнитоэлектрическом) механизме.

Воспользовавшись формулой (3.1) для объемной плотности свободной энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (формула 1) найдем электрическую поляризацию, связанную с доменной границей:

$$P_{ME} = -\frac{\partial F_{FlexoME}}{\partial E} = \tilde{\gamma} \cdot (\mathbf{m} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{m}) - (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{m}) \quad (3.2)$$

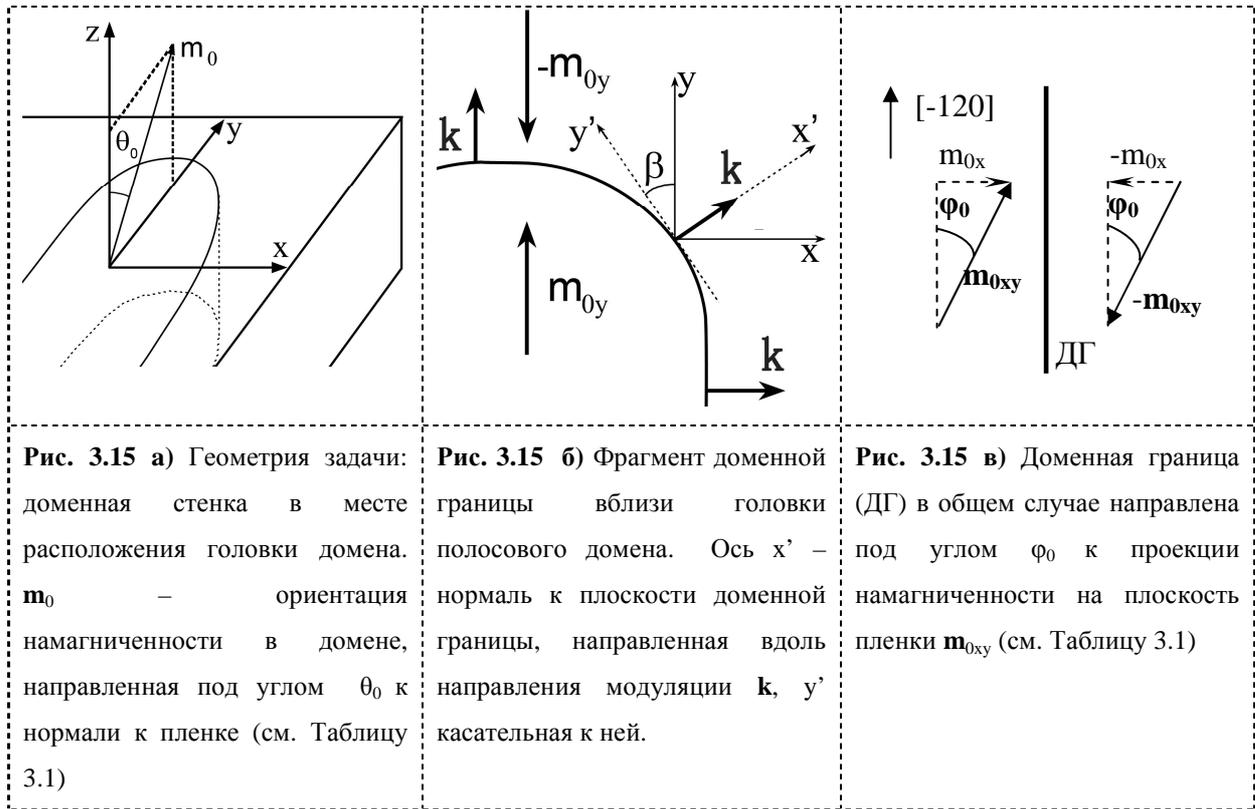
Расписывая по компонентам, и предполагая, что ось x направлена вдоль направления модуляции, т.е. по нормали к плоскости доменной границы (здесь и далее считаем, что плоскость доменной границы вследствие минимизации поверхностной энергии ориентируется перпендикулярно поверхности пленки) имеем:

$$P_x = \gamma (m_x \nabla_x m_x - (m_x \nabla_x) m_x) \quad (3.3 \text{ а})$$

$$P_y = \gamma (m_y \nabla_x m_x - (m_x \nabla_x) m_y) \quad (3.3 \text{ б})$$

$$P_z = \gamma (m_z \nabla_x m_x - (m_x \nabla_x) m_z) \quad (3.3 \text{ в})$$

Очевидно что, проекция электрической поляризации на направление модуляции $P_x=0$. Компонента P_y направлена в плоскости образца и вдоль доменной границы поэтому соответствующая компонента дивергенции поляризации $\nabla_y P_y = 0$ Таким образом, задача сводится к нахождению всего одной компоненты поляризации – в направлении нормали к пленке, равной поверхностной плотности связанных электрических зарядов $P_z = \sigma$. Стоит отметить, что строго говоря при изгибе доменной границы в месте расположения головки домена (рис.3.15 а) $\nabla_y P_y$ отлична от нуля, но характерный масштаб закругления относительно велик ~ 10 мкм и объемными зарядами, им порождаемыми, можно пренебречь по сравнению с поверхностными зарядами от P_z .



Намагниченность в центре доменной границы $\mathbf{m}_{\Delta/2}$ по определению должна лежать в плоскости перпендикулярной направлению намагниченности в доменах (разворот на 90 градусов в 180-градусной стенке), а ее ориентация в плоскости будет определяться балансом нескольких вкладов в энергию: орторомбической, одноосной и кубической анизотропий, а также магнитостатической энергии, связанной с магнитными зарядами $\text{div}_x m = \nabla_x m_x$.

Векторное произведение $\mathbf{\Omega} = [\mathbf{m}_0 \times \mathbf{m}_{\Delta/2}]$ векторов намагниченности в домене \mathbf{m}_0 и в центре доменной стенки $\mathbf{m}_{\Delta/2}$ является нормалью к плоскости разворота циклоиды. Учитывая, что дифференциальный оператор ∇ можно заменить волновым вектором спирали $\mathbf{k} = \mathbf{n} \frac{\partial}{\partial x}$ где \mathbf{n} – нормаль к плоскости ДГ, получаем следующее представление (1):

$$F_{ME} = -\tilde{\gamma} \left(\mathbf{P} \cdot \left[\mathbf{n} \times \left[\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \times \mathbf{m} \right] \right] \right) = -\tilde{\gamma} (\mathbf{P} \cdot [\mathbf{k} \times \mathbf{\Omega}]). \quad (3.4)$$

Таким образом, электрическая поляризация в пространственно модулированных структурах может быть найдена как векторное произведение \mathbf{k} и $\mathbf{\Omega}$:

$$\mathbf{P} = \tilde{\gamma} (\mathbf{P} \cdot [\mathbf{k} \times \mathbf{\Omega}]). \quad (3.5)$$

Из формулы (3.5) следует, что отличная от нуля поляризация возникает при неколлинеарности направления модуляции \mathbf{k} и плоскости разворота Ω , т.е., как уже говорилось ранее, максимальная по величине поляризация должна наблюдаться в случае стенок Нееля, а для стенок Блоха она равна нулю (рис.3.16). Из (3.5) также следует, что изменение направления вращения ($\Omega \Rightarrow -\Omega$) приводит к переключению поляризации ($\mathbf{P} \Rightarrow -\mathbf{P}$).

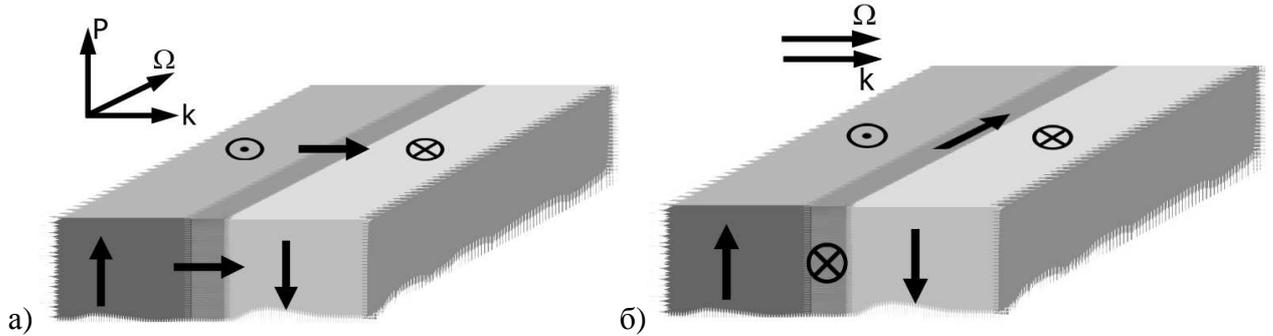


Рис. 3.16 Основные микромагнитные конфигурации ДГ: а) стенка Нееля б) стенка Блоха

Таким образом, для компоненты поляризации, нормальной к пленке, имеем:

$$P_z = \tilde{\gamma}\Omega_y \frac{\partial\theta}{\partial x} \quad (3.6)$$

Учитывая, что размер зонда, характеризуемый радиусом кривизны R , значительно превосходит ширину доменной границы Δ ($R \sim 5$ мкм, $\Delta \sim 50$ нм), то доменную границу целесообразно характеризовать не поляризацией P_z , а погонным зарядом ρ_l :

$$\rho_l = \int_0^{\Delta} P_l(\theta(x)) dx = \tilde{\gamma} \int_0^{\Delta} \frac{\partial\theta(x)}{\partial x} dx = \pi\tilde{\gamma}\Omega_y, \quad (3.7)$$

Рассмотрим два частных случая взаимного ориентации намагниченности в доменах и доменной границы:

а) намагниченность параллельна плоскости доменной границы (т.е. $m_{0y} \perp \mathbf{k} \parallel \mathbf{x}$, рис. 3.15 а). В этом случае появление в доменной границе отличной от нуля m_x означает дополнительную магнитостатическую энергию и намагниченности в середине доменной границе выгодно быть оставаться в плоскости уз. Того же требует орторомбическая анизотропия с легкой осью вдоль оси y . В этом случае мы имеем электрически неполяризованную ($\Omega_y = 0$) стенку блоховского типа.

б) проекция намагниченности на плоскость пленки перпендикулярна доменной границе ($m_{0y} \parallel \mathbf{k} \parallel \mathbf{y}$, участки доменной границы в месте расположения головки домена, рис. 3.15 б). В этом случае мы уже имеем отличные от нуля магнитные заряды на стенке, т.к.

проекция намагниченности на нормаль к ДГ меняет знак (рис. 3.15 б) независимо от того в какой плоскости будет происходить разворот намагниченности. Таким образом, в случае головки реализуется ситуация отличной от нуля поляризацией (3.5).

В случае взаимодействия зонда с протяженным линейным участком границы (рис. 3.15 в) ситуация в действительности более сложная, чем рассмотрена в случае а): помимо оси орторомбической анизотропии [-120], вдоль которой направлены доменные границы (рис. 3.15 в) и конкурирующей с ней ростовой анизотропии с легкой осью по нормали к пленке, действует также кубическая анизотропия ось которой наклонена к плоскости доменной границы. Это приводит к отличной от нуля составляющей намагниченности в доменах на нормаль к плоскости доменной границы x (рис. 3.15в), а также изменению направления плоскости разворота и появлению отличной от нуля компоненты $\Omega_y = \left(m_{0x} m_{\Delta/2z} - m_{0z} m_{\Delta/2x} \right)$, где \mathbf{m}_0 – намагниченность в домене, $\mathbf{m}_{\Delta/2}$ – намагниченность в центре доменной стенки. Учитывая ориентацию вектора \mathbf{m}_0 , задаваемую углами $(\theta_0; \phi_0)$ в (см. Таблица 3.1) получаем $P \sim \sin \theta_0 \sin \phi_0$ т.е. при направлении намагниченности в доменах по нормали к пленке ($\theta_0=0$, как это имеет место в пленках (111)), доменные стенки электрически не поляризованы, в то время как в пленках (210), где отклонение вектора намагниченности от нормали θ_0 наибольшее (Таблица 3.1), эффект должен проявляться в наибольшей степени.

Хотя приведенные выше рассуждения ни в коей мере не претендуют на количественную теорию явления, тем не менее, в рамках простой геометрической модели, находят свое объяснение увеличение эффекта на участках доменных границ в областях доменных головок, отсутствие эффекта в пленках (111), а также то наблюдение, что величины эффектов в пленках (210) выше, чем в пленках (110).

Динамические измерения позволяют провести оценки величины магнитоэлектрического эффекта по скорости движения границы в электрическом поле. Выражение для эффективного магнитного поля находится как вариационная производная от плотности свободной энергии:

$$\mathbf{H}_{eff} = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial \mathbf{M}} = \frac{2\gamma}{M_s} (\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{m}) - \nabla(\mathbf{E} \cdot \mathbf{m})) \quad (3.8)$$

(здесь предполагалось, что мы рассматриваем статический случай и дополнительным слагаемыми в 3.8, пропорциональным компонентам $\text{rot} \mathbf{E}$ можно пренебречь) Сравнивая (3.8) с выражением для электрической поляризации доменной границы:

$$\mathbf{P}_{Dw} = -\frac{\partial F_{ME}}{\partial \mathbf{E}} = \gamma_e (\mathbf{m}(\nabla \cdot \mathbf{m}) - (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{m}) \quad (3.9)$$

получаем простое соотношение:

$$2P_{DW} \mathbf{E} = \mathbf{M}H_{eff} \quad (3.10)$$

Зная параметры эксперимента экспериментальные параметры $M_s \sim 5$ Гс $H_{eff} \sim 50$ Э, $E = 3 \cdot 10^3$ СГС для электрической поляризации границы неелевского типа (доменной стенки в месте расположения головки домена) получаем оценку $P = 0,04$ СГС $= 0,1$ мкКл/м²

С другой стороны, учитывая, что эффективная ширина доменной границы порядка 100 нм, получаем оценку для константы неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия в феррит-гранатах: $\gamma \sim 10^{-6} \sqrt{\epsilon \rho g / \text{см}}$.

3.1.5. Наклон плоскости доменных границ в электрическом поле

Помимо изучения воздействия на микромагнитную структуру точечного электрода, представляет интерес также исследование влияния электрического поля от электродов иных геометрий, в частности электрода типа «заряженная нить».

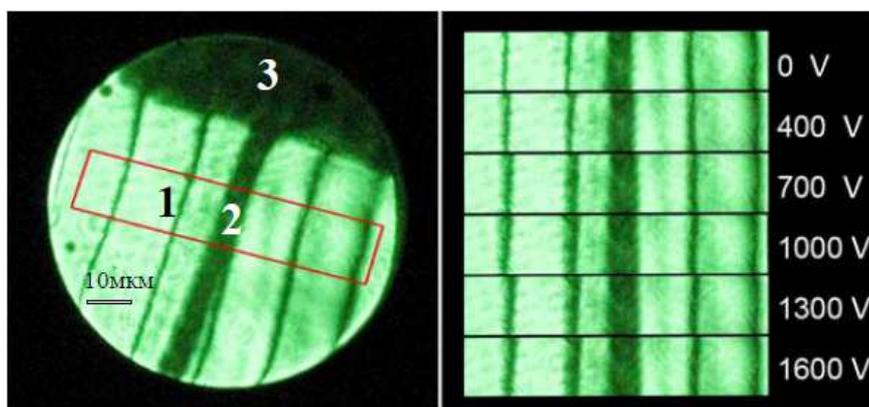


Рис.3.17 Магнитооптические изображения доменной структуры в пленке феррит-граната, подвергнутой воздействию электрического поля 1- доменная граница, 2 – полосковый электрод, 3 – контактная площадка. б) магнитооптические изображения выделенного участка на рис. а) при различных величинах напряжения на электроде. Образец №9 из Табл. 3.1

На поверхность образца 9 из Таблицы 3.1 фотолитографическим методом была нанесена система полосковых палладиевых электродов. Между электродом и подложкой прикладывалось напряжение от высоковольтного источника, наблюдения микромагнитной структуры образца производились магнитооптическим методом в проходящем свете (рис.3.17).

При расположении полоскового электрода параллельно доменным границам наблюдалось уширение изображений доменных границ, монотонно возрастающее в три раза при увеличении напряжения от 0 до 1600 В (рис.3.17). Данное изменение видимой ширины доменной границы может быть интерпретировано как наклон плоскости доменной границы на угол $\sim 10^\circ$ (рис. 3.18). При этом доменные границы (за исключением ближайшей к электроду) практически не смещались в сторону электрода, как это имело

место в случае точечного зонда, что, по-видимому, объясняется стремлением сохранить неизменными размеры доменов.

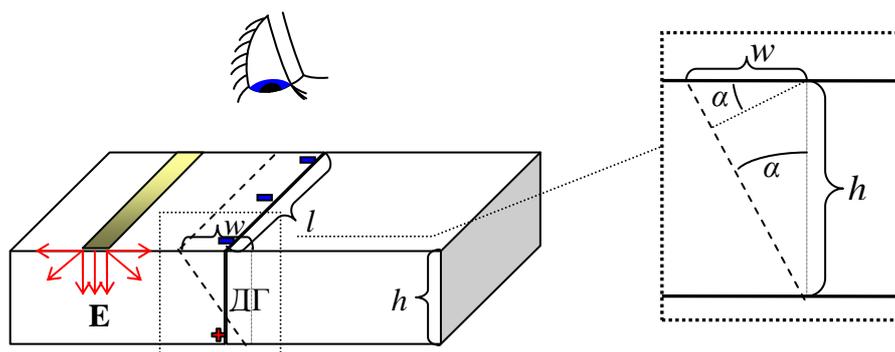


Рис.3.18. Схематическое изображение рассматриваемой ситуации: электрическое поле E положительно заряженного полоскового электрода воздействует на электрический диполь доменной стенки (поверхностные заряды доменной границы показаны знаками «+» и «-»), h —толщина пленки, l —участок доменной границы, w — видимая ширина доменной границы, α – угол наклона доменной границы, штриховой линией показана граница в наклоненном положении. В иллюстративных целях наклон доменной границы преувеличен.

Согласно теории неоднородного магнитоэлектрического эффекта, магнитная доменная граница представляет собой диполь, который стремится ориентироваться параллельно линиям электрического поля от линейного электрода (рис. 3.18). Результирующий угол наклона определяется балансом уменьшения энергии электростатического взаимодействия и роста поверхностной энергии доменной границы за счет увеличения ее площади при наклоне. Как видно из рисунка 3.18, приращение площади доменной границы $\Delta S \approx law$, где l —длина участка доменной границы, w —видимая ширина доменной границы, а угол поворота плоскости доменной границы $\alpha \approx w/h$, где h —толщина магнитной пленки.

Зависимость поверхностной энергии доменной границы с поверхностным натяжением σ от угла наклона описывается выражением $W_{surf} = \sigma lh(1 + \alpha^2/2)$. При повороте доменной границы уменьшается электростатическая энергия $W_{el} = P_s E l h \Delta \cos(\pi/2 - \alpha)$, где P_s — спонтанная электрическая поляризация доменной границы, E – напряженность электрического поля, в котором находится доменная граница, Δ — истинная ширина доменной границы, определяемой конкуренцией энергий обмена и магнитной анизотропии. Минимизируя полную энергию $W_{surf} + W_{el}$ на единицу поверхности доменной границы имеем:

$$\alpha \sigma = P_s E \Delta \quad (3.11)$$

Подставляя значения $\alpha=10^\circ$, $\sigma=0.01$ эрг/см², $E\sim 600$ кВ/см= $2\cdot 10^3$ СГС, $\Delta=10^{-5}$ см, получаем оценку для электрической поляризации доменной границы $P_S\sim 0.1$ СГС = 0.3 мКл/м², что близко к оценке поляризации из динамических измерений (3.10), приведенной в предыдущем параграфе.

3.1.6. Переключение электрической полярности доменных границ в пленках феррит-гранатов с помощью магнитного поля

Обращает на себя внимание, что все доменные границы во всех образцах, где наблюдалось воздействие электрического поля на микромагнитную структуру, вели себя одинаковым образом: притягивались к положительно заряженной игле и отталкивались от отрицательно заряженной (третья характерная особенность эффекта, п. 3.1.3). В рамках теории неоднородного магнитоэлектрического эффекта это означает, что все доменные границы в спонтанном состоянии имеют одну и ту же киральность (рис.3.19 а). Такое нарушение симметрии (в общем случае направления вращения намагниченности по- и против часовой стрелки равновероятны) можно связать с нарушением в пленках центральной симметрии, что подтверждалось наблюдением в пленках феррит-гранатов линейного электромагнитооптического эффекта [273] и генерации второй гармоники [93]. Причиной нарушения центральной симметрии и возникновения в пленке полярного направления вследствие градиента механического напряжения за счет асимметричной структуры биморфа «пленка-подложка», а также неоднородности кристаллической структуры по глубине, возникающей при росте пленки (проявляющейся в небольших смещениях редкоземельных ионов от равновесных кристаллических позиций [357]).

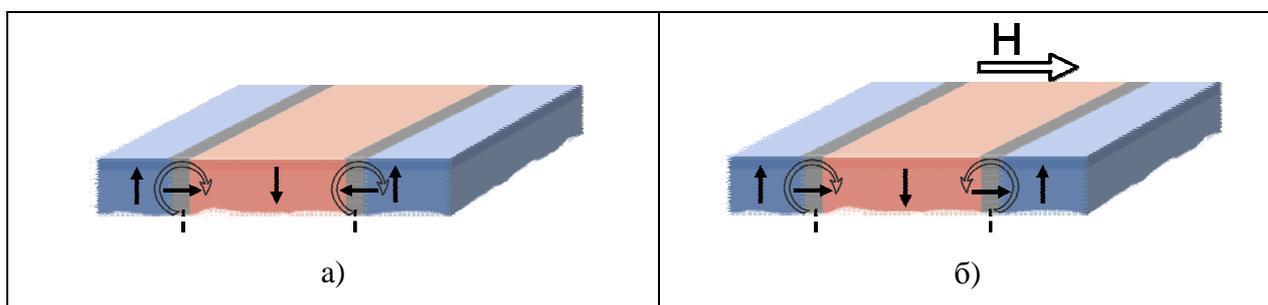


Рис. 3.19 Схематическое представление микромагнитной структуры в пленках феррит-гранатов а) спонтанное состояние б) во внешнем магнитном поле. В иллюстративных целях размер доменных границ преувеличен.

Можно предположить, что поскольку электрическая поляризация зависит от микромагнитной структуры доменных границ, то с помощью внешнего магнитного поля ее можно перестраивать и, тем самым, менять электрическую поляризацию, подобно тому как

это происходило со спиновой циклоидой в сильных полях Главе 2, но в данном случае можно ожидать гораздо меньших величин управляющих магнитных полей и возможности изменения не только величины, но и знака электрической поляризации. Действительно, магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости доменной стенки, должно изменять микромагнитную конфигурацию в доменной границе таким образом, что вектор намагниченности в центре ДГ становится параллельным полю. В результате магнитная пленка переходит в новое состояние, в котором направление разворота намагниченности в соседних доменных границах противоположно (рис. 3.19 б). Кроме того, при инверсии магнитного поля должно переключаться направление вращения намагниченности в доменных границах, и, следовательно, меняться электрическая полярность доменных стенок.

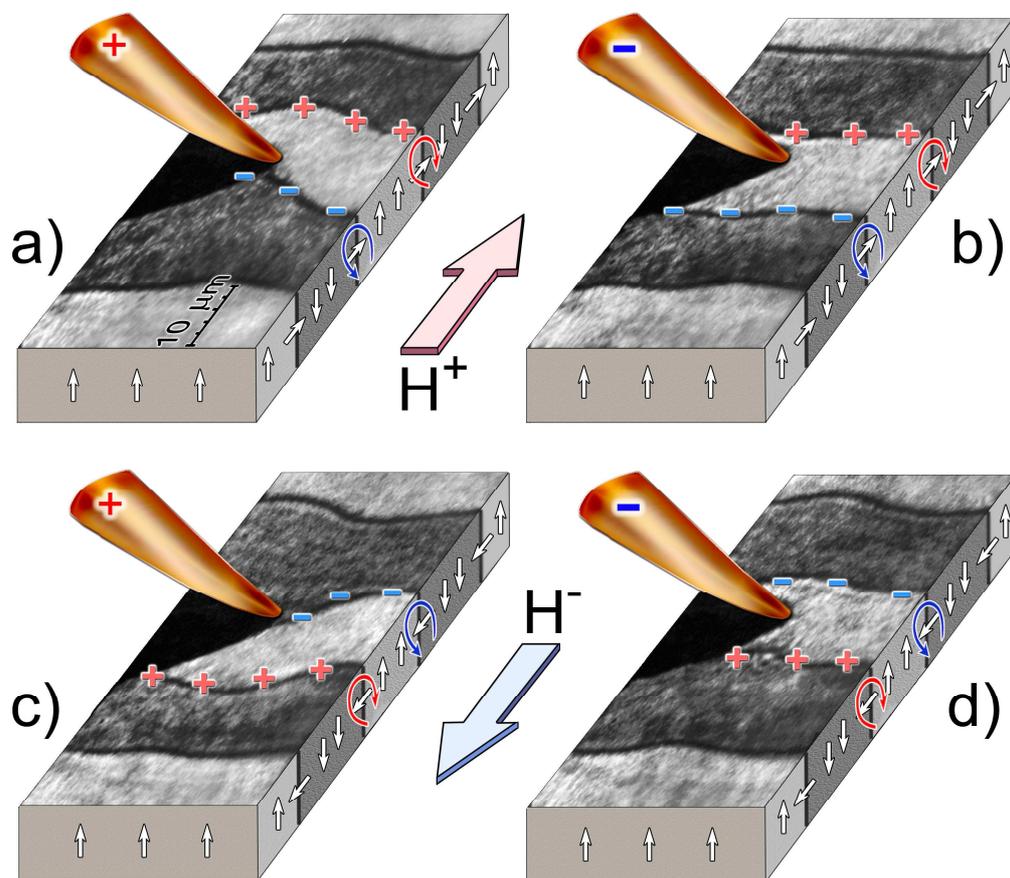


Рис. 3.20. Зависимость электрической полярности магнитных доменных границ от их микромагнитной структуры, перестраиваемой магнитным полем. Представлены комбинации магнитооптических изображений со схематическим изображением иглы и микромагнитной структуры образца. Противоположные направления вращения намагниченностей в соседних стенках проявляются при взаимодействии с электрически заряженным зондом, поскольку соответствуют поверхностным электрическим зарядам противоположных знаков. Образец №6 из табл. 3.1

Оба свойства (различная электрическая полярность соседних границ и переключение их полярности при изменении направления магнитного поля на

противоположное) действительно наблюдаются в эксперименте при приложении магнитного поля, величина которого превышает некоторое критическое значение (рис. 3.20). Данные измерений критических полей для различных образцов (210) приведены в Таблице 3.2

Номер образца	$4\pi M_s$, Гс	H_c , Э	$F_{FlexoME}$, эрг/см ³	$\sigma_{FlexoME}$, мэрг/см ²
5	77	80±5	500	0.8
6	62	50±3	250	0.4
7	53.5	70±10	300	0.5
8	43.5	18±5	63	0.1
9	62.2	25±5	123	0.2

Табл. 3.2. Критические магнитные поля H_c для образцов из таблицы 3.1. Намагниченность M_s , критическое поле, и оцененная по формуле (3.19) объемная $F_{FlexoME}$ и поверхностная $\sigma_{FlexoME}$ плотности энергии, соответствующей флексомагнитоэлектрическому вкладу.

Рассмотрим теоретическую модель явления. Выражение для плотности свободной энергии системы представляет собой сумму неоднородного обменного взаимодействия, магнитной анизотропии, зеемановской энергии (взаимодействие с внешним магнитным полем) и магнитоэлектрического слагаемого:

$$f_{total} = f_{exchange} - f_{anisotropy} - f_{Zeeman} - f_{FlexoME} =$$

$$= A \sum_{i=1}^3 (\nabla_i \mathbf{m})^2 - K_u \cos^2 \theta - M_s \sin \theta \cos \varphi \cdot H - \gamma \cdot (\mathbf{P}_0 \cdot ((\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{m} - \mathbf{m}(\nabla \cdot \mathbf{m}))) \quad (3.12)$$

где A – константа неоднородного обмена (или обменная жесткость), K_u — константа одноосной анизотропии, M_s – спонтанная намагниченность, θ и φ полярные и азимутальные углы для единичного вектора намагниченности $\mathbf{m} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ в сферической системе координат с полярной осью вдоль нормали к пленке и азимутальной в направлении модуляции намагниченности (нормаль к плоскости доменных границ). Внешнее поле H также направлено вдоль азимутальной оси. Последнее слагаемое соответствует неоднородному магнитоэлектрическому взаимодействию (3.1), где \mathbf{P}_0 – полярный вектор,

характеризующий ранее обсуждавшееся нарушение симметрии в пленки, возникающие либо вследствие изгиба образца, либо при росте пленки. Как будет показано ниже, он определяет электрическую полярность доменных границ в спонтанном состоянии.

Минимизация функционала свободной энергии $F = \int f \cdot dV$ методом Лагранжа-Эйлера позволяет найти функции $\theta(x, y, z)$ и $\varphi(x, y, z)$:

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)^2 + \cos^2 \theta + \beta \sin \theta \cos \varphi_0 = \kappa \quad (3.13a)$$

$$\varphi: \varphi_0 = 0, \pi, \quad (3.13b)$$

где $\xi = x/\Delta$ – безразмерная координата, $\Delta = \sqrt{A/K_u}$ ($K_u > 0$) – ширина доменной границы,

$\beta = \frac{M_s H}{K_u}$ — параметр, характеризующий энергию магнитного взаимодействия с

внешним полем, κ — константа интегрирования.

В отсутствие магнитного поля $H=0$ получаем:

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)^2 = \frac{1}{m}(1 - m \cdot \cos^2 \theta) \quad (3.14)$$

$$\lambda = 4\Delta \cdot K_1(m) \sqrt{m} \quad (3.15)$$

где λ – период доменной структуры, $K_1(m) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - m \cos^2 \theta}}$, $m=1/\kappa$ — параметр интеграла.

Решения (3.13) соответствуют доменной структуре с границами неелевского типа (рис. 3.16 а), т.е. направление модуляции намагниченности лежит в плоскости вращения намагниченности.

Как правило, период доменной структуры в доменных пленках на несколько порядков превосходит толщину доменных границ $\lambda \gg \Delta$, $\kappa \Rightarrow 1$ и фазовая траектория доменной структуры в координатах $(\theta, d\theta/d\xi)$, см. рис. 3.21, практически совпадает с сепаратрисой:

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)^2 = 1 - \cos^2 \theta \quad (3.16)$$

В отсутствие магнитного поля $\beta = 0$ решения с противоположными направлениями вращения намагниченности в доменных границах разделены (рис. 3.21 б, вставка, непрерывная линия).

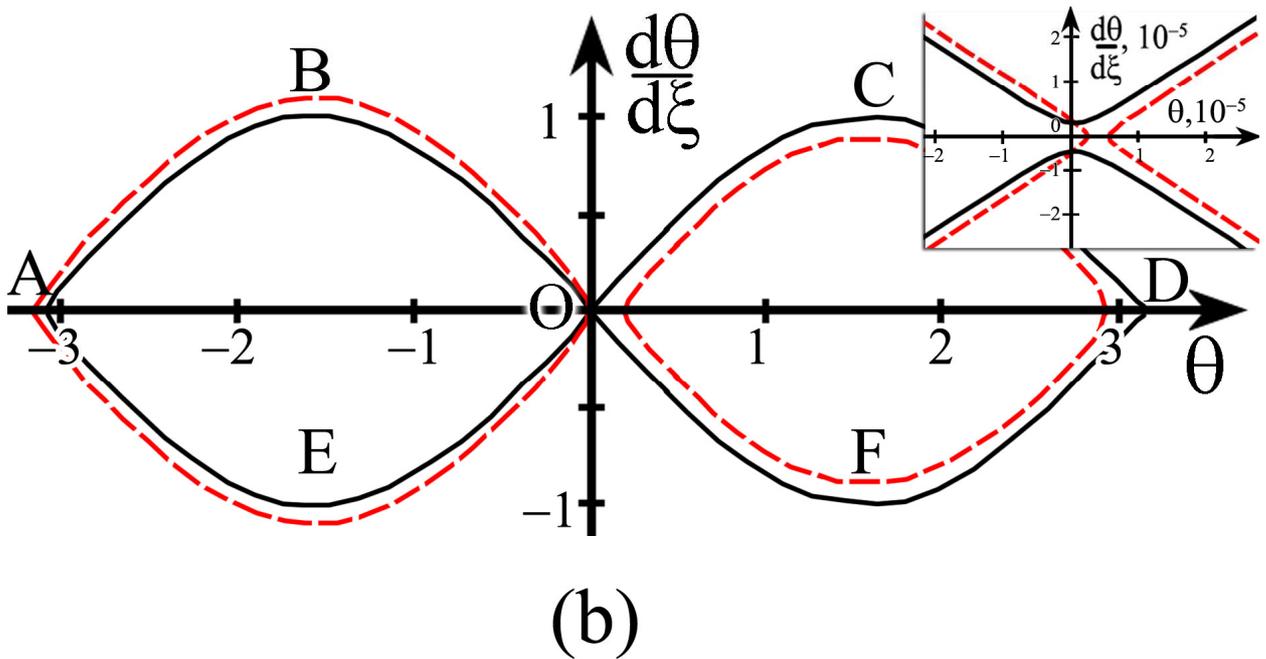
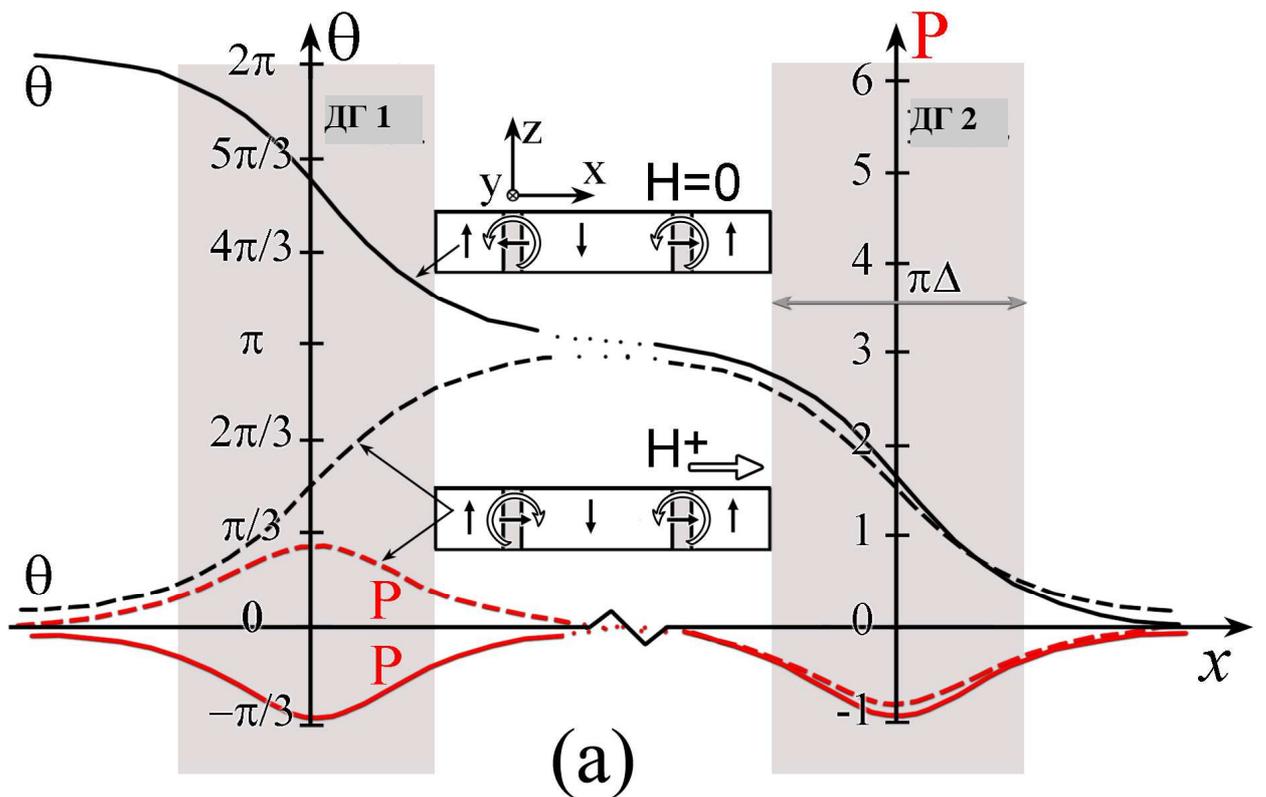


Рис.3.21 а) схематическое изображение микромагнитной структуры магнитной пленки с перпендикулярной анизотропией в спонтанном состоянии. Показаны координатные зависимости угла разворота намагниченности и электрической поляризации б) фазовый портрет структуры в магнитной пленке, описываемый уравнением (3.14) при анизотропии типа легкая ось ($K > 0$) и $k \rightarrow 1$ (кривая стремится к сепаратрисе, описываемой формулой (3.16)). Черной непрерывной линией показана траектория соответствующая спонтанным состояниям, штриховая красная линия при $\beta = 0.2$ (что соответствует экспериментальным значениям $M_s = 5$ Гс, $H = 60$ Э и $K_u \sim 1000$ эрг/см³). Точки А, О, D соответствуют доменам – областям с однородной намагниченностью ($d\theta/d\xi = 0$).

Сравним энергии, соответствующие следующим структурам, задаваемым уравнением (3.14):

i) структура с направлением вращения намагниченности во всех доменах по часовой стрелке (как на рис. 3.19 а), соответствующая открытой траектории ABOCD рисунка 3.21 б)

ii) структура с противоположным направлением вращения в каждой доменной границе (против часовой стрелки), соответствующая открытой траектории DFOEA рисунка 3. 21 б)

iii) структура с переменным направлением вращения намагниченности (как на рисунке 3.19 б) (закрытые траектории OEABO и OCDFO на 3. 21 б)

Обменная энергия и энергия анизотропии в формуле (3.12) остаются неизменными для всех типов траекторий, в то время как последнее, флексомагнитоэлектрическое слагаемое снимает вырождение по энергии, поскольку оно чувствительно к направлению вращения намагниченности. Усредненная по периоду величина флексомагнитоэлектрического взаимодействия в этих трех случаях различна:

$$\langle f_{ME} \rangle = -\gamma P_{0z} \cdot \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \frac{d\theta}{dx} dx = \begin{cases} \frac{2\pi}{\lambda} \gamma P_0 & (i) \\ -\frac{2\pi}{\lambda} \gamma P_0 & (ii) \\ 0 & (iii) \end{cases} \quad (3.17)$$

Таким образом, в отсутствие внешнего магнитного поля в пленках феррита висмута реализуется только вариант (ii) благодаря нарушению симметрии, описываемым вектором поляризации \mathbf{P}_0 ($P_{0z} = -P_0 < 0$).

Во внешнем магнитном поле (3.16) примет вид:

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)^2 = 1 - \cos^2 \theta - \beta \sin \theta \cos \varphi_0. \quad (3.18)$$

В сеператрисе возникает зазор (рис. 3.21 б, вставка) делающий возможными замкнутые траектории (iii). Фазовый переход от состояния (i) к состоянию (iii) описывается конкуренцией в доменной границе зеэмановского и флексомагнитоэлектрического вкладов в термодинамический потенциал (3.12):

$$M_s H_C = \frac{2\pi}{\Delta} \gamma P_0 \quad (3.19)$$

где $M_s = 5 \text{ Гс}$ – спонтанная намагниченность, H_C – критическое поле фазового перехода (см. таблицу 3.2), $\Delta \approx 100 \text{ нм}$ – ширина доменной границы. Таким образом, мы можем оценить поверхностную энергию γP_0 , соответствующую флексомагнитоэлектрическому вкладу (табл.3.2 последний столбец). Она не превышает тысячной эрг/см² (для сравнения, поверхностная энергия доменной границы в данных материалах порядка 0,01-0.1 эрг/см²).

Флексомагнитоэлектрический вклад не только снимает вырождение по энергии для границ с противоположными направлениями разворота намагниченности, но и, как уже говорилось в предыдущих пунктах, приводит к образованию добавочной поляризации в области доменных границ (обратный эффект). Как видно из эксперимента (рис.3.20), изменение направления магнитного поля на противоположное приводит к изменению направления вращения намагниченности в доменной границе и, следовательно, электрическая поляризация ДГ меняет знак. Это свойство позволяет отделить флексомагнитоэлектрические явления от паразитных эффектов не связанных с пространственной модуляцией спина (см. обсуждение в п. 3.1.4). Рассчитанные распределения электрической поляризации вместе с координатной зависимостью для угла разворота $\theta(x)$ показаны на рисунке 3.21 а).

3.2 Электрическая поляризация микромагнитных структур размерности меньшей двух

Магнитные вихри рассматриваются как альтернатива магнитным доменам для представления двоичной информации [283] поскольку магнитные вихри не создают полей рассеяния, влияющих на соседей и являющихся заметным лимитирующим фактором при увеличении плотности записи. Однако управление магнитными вихрями остается сложной задачей. Было предложено несколько способов, включающих в себя перемагничивание импульсами магнитного поля [284] или спиновых токов [285]. К сожалению оба этих способа подразумевают высокую плотность электрических токов и тепловые потери.

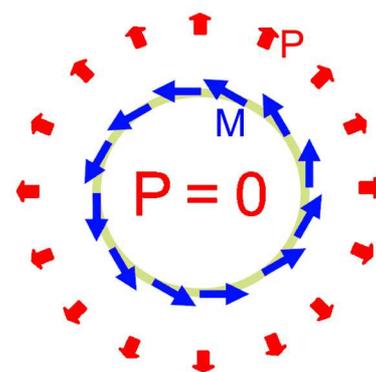


Рис. 3.22 Вихревое распределение намагниченности порождает радиальное распределение электрической поляризации.

В этой связи представляется интересной возможность управления магнитными вихрями с помощью статического электрического поля, которую предоставляет флексомагнитоэлектрический эффект. Магнитный вихрь можно рассматривать как замкнутую на себя спиновую циклоиду, направление модуляции в которой изменяется от

точки к точке (рис. 3.22). В этом случае, полная электрическая поляризация такого вихря равна нулю: электрические свойства присутствуют, но в явном виде себя не проявляют. Однако нулевая поляризация не означает отсутствие электрических свойств, поскольку дивергенция \mathbf{P} соответствует связанному электрическому заряду $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = -\text{div}\mathbf{P}(\vec{r}) \quad (3.21)$$

где $\mathbf{P}(\vec{r})$ определяется формулой (3.2). Это создает возможность управления магнитными вихрями с помощью электрического поля. Рассмотрим электростатические свойства вихря более подробно.

3.2.1 Магнитный вихрь в электрическом поле

Рассмотрим концентрическое распределение намагниченности, соответствующее точкам, отстоящим от центра вихря на расстоянии большем радиуса ядра вихря (центральной области, в которой спины выходят из плоскости):

$$\mathbf{m} = [\mathbf{e}_2 \cos \varphi - \mathbf{e}_1 \sin \varphi] = \frac{1}{r} [\mathbf{e}_3 \times \mathbf{r}] \quad (3.22)$$

где \mathbf{m} – единичный вектор намагниченности, $\mathbf{r} = (-r \cdot \sin \varphi; r \cdot \cos \varphi)$ – радиус вектор, проведенный из центра вихря в данную точку, $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ – единичные векторы, направленные вдоль координатных осей, с z-осью вдоль оси вихря.

Согласно формуле (3.2) распределение поляризации в вихре:

$$\mathbf{P} = \tilde{\gamma} \cdot (\mathbf{m}(\nabla \cdot \mathbf{m}) - (\mathbf{m} \nabla) \mathbf{m}) = \tilde{\gamma} \cdot \left(\frac{\mathbf{m}}{r} (\mathbf{e}_3 [\nabla \times \mathbf{r}]) + \frac{\mathbf{r}}{r^2} \right) = \tilde{\gamma} \frac{\mathbf{r}}{r^2} \quad (3.23)$$

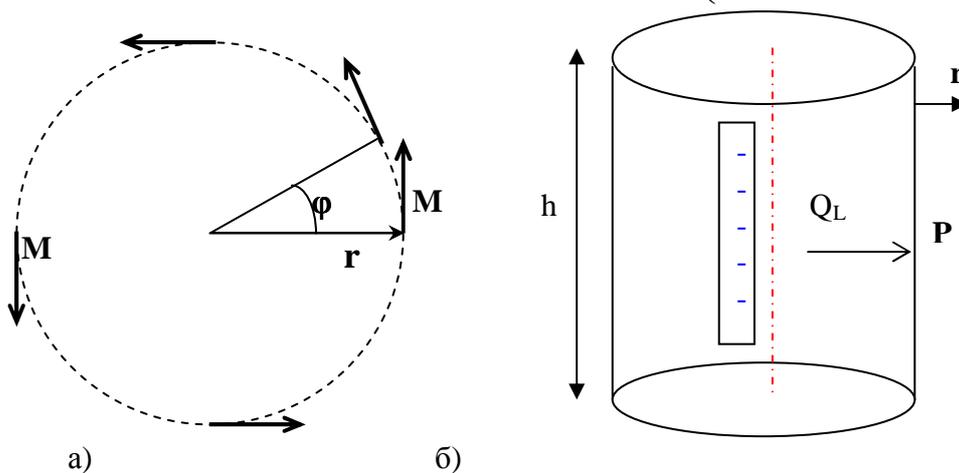


Рис. 3.23. Геометрия задачи: а) кольцевое распределение намагниченности в области магнитного вихря далеких от центральной (от ядра вихря). б) погонный заряд Q_L , образующийся в центре вихря, r - радиус вектор, \mathbf{P} – поляризация.

Воспользовавшись теоремой Гаусса (рис. 3.23 б) для линейной плотности связанных зарядов в центре вихря имеем:

$$Q_L = \frac{q}{h} = -2\pi\tilde{\gamma} \quad (3.24)$$

Здесь стоит отметить, что изменение киральности вихря (направления вращения против или по часовой стрелке) приведет лишь к изменению знака намагниченности в формуле (3.23), но не электрической поляризации и заряда (в силу четности флексомагнитоэлектрической энергии по намагниченности). Линейной плотности заряда противоположного знака будет соответствовать топологический антипод вихря – антивихрь (рис. 3.24 б). В этом случае распределение намагниченности описывается формулой:

$$\mathbf{m} = [\mathbf{e}_1 \cos \varphi - \mathbf{e}_2 \sin \varphi], \quad (3.25)$$

а соответствующее распределение поляризации и заряд имеют противоположный знак, по отношению к случаю вихревого распределения:

$$\mathbf{P} = -\tilde{\gamma} \frac{\mathbf{r}}{r^2}; \quad Q_L = 2\pi\tilde{\gamma} \quad (3.26)$$

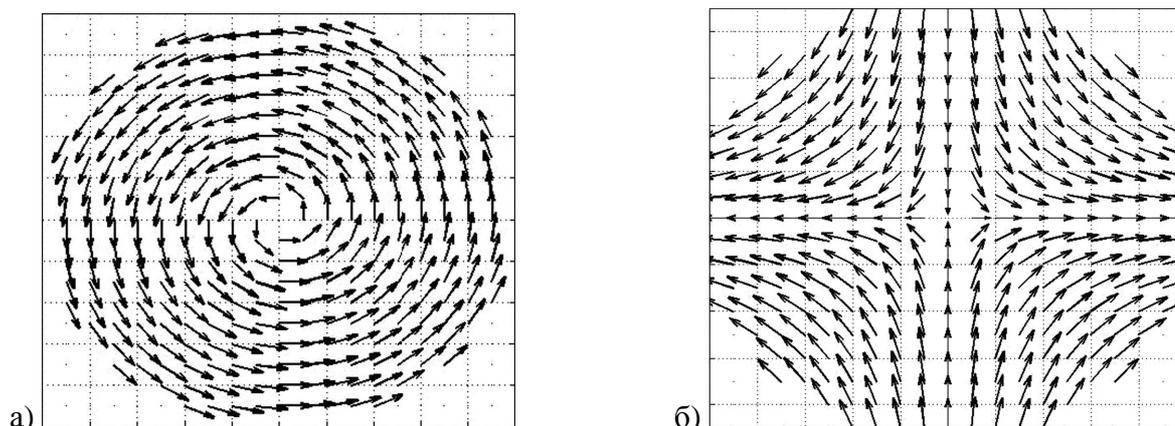


Рис. 3.24 Микромагнитные распределения в ферромагнитных наноточках:
а) магнитный вихрь б) магнитный антивихрь.

Антивихревое состояние магнитной частицы (рис. 3.24 б) в обычных условиях не реализуется, поскольку с ним связана дополнительная магнитостатическая энергия за счет образования магнитных зарядов на краях частицы. Существуют единичные сообщения о наблюдении магнитных антивихрей в метастабильном состоянии в магнитных наночастицах сложной крестообразной формы [290,291]. Однако, как будет показано ниже, антивихревое состояние может стать энергетически выгодным при критической величине электрического потенциала точечного электрода. Для оценки флексомагнитоэлектрической энергии магнитного вихря в электрическом поле можно представить ее как

электростатическую энергию заряда (3.24) в поле точечного электрода с электрическим потенциалом φ :

$$W_{ME} = q\varphi = 2\pi\tilde{\gamma} \cdot h \cdot \varphi, \quad (3.27)$$

где q – интегральный заряд, h – высота магнитного диска.

Обменная энергия может быть оценена как

$$W_{Exch} = Ak^2V = A\left(\frac{2\pi}{\Delta}\right)^2 h\Delta^2 = A(2\pi)^2 h \quad (3.28)$$

где k – волновой вектор модуляции магнитного параметра порядка, Δ – поперечный размер частицы.

Таким образом, критическое электрическое напряжение, которое нужно приложить к электроду, чтобы зародить вихрь (антивихрь) определяется условием $W_{ME} + W_{exch} = 0$ и может быть найдено как

$$|\varphi_c| = \frac{2\pi A}{\tilde{\gamma}} \quad (3.29)$$

Используя значения константы неоднородного магнитоэлектрического эффекта для феррита висмута и пленок феррит-гранатов $\tilde{\gamma} \sim 10^{-6} \sqrt{\varepsilon\rho\varepsilon}/\text{см}^3$ (пункты 2.3 и 3.1.4), получаем при обменной жесткости $A = 10^{-7}$ эрг/см, характерной для диэлектриков, проявляющих магнитные свойства при комнатной температуре, величину $\varphi_c = \pm 150\text{V}$.

Более строгий подход к расчету критического напряжения должен учитывать конечный размер ядра. Однако оценка (3.27) остается справедливой и в этом случае при условии, что под напряжением (3.29) подразумевается наименьшее напряжение, при котором на периферии частицы зарождается вихревое состояние, под зарядом (3.24) – заряд, распределенный по поверхности цилиндра, окружающего ядро вихря, а под параметром Δ в (3.28) – диаметр ядра.

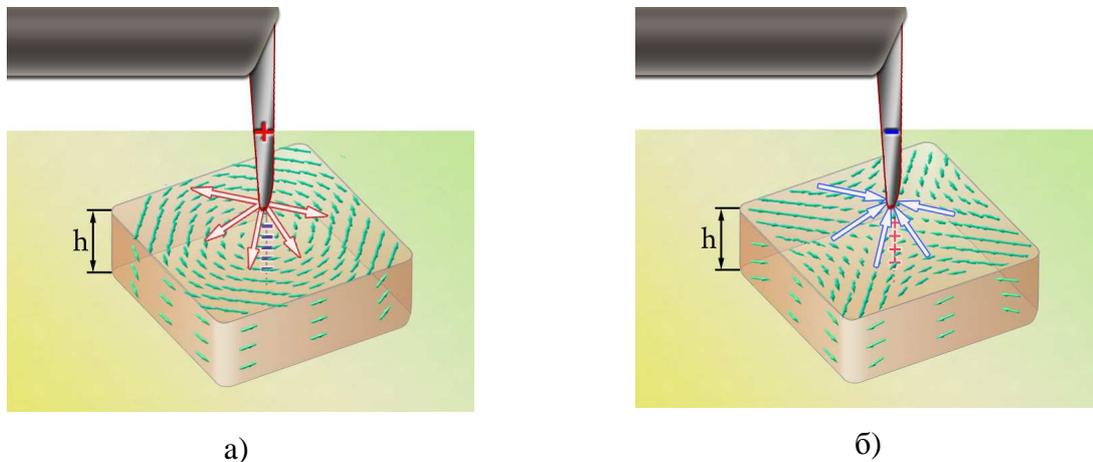


Рис. 3.25 Электрическое переключение топологического заряда магнитного вихря в магнитной наночастице
а) магнитный вихрь б) магнитный антивихрь.

Неоднородное электрическое поле, создаваемое, например, иглой кантилевера зондового микроскопа может зарождать в магнитной наночастице вихревое или антивихревое состояние в зависимости от электрической полярности иглы (рис. 29), что позволяет рассматривать данную систему как прототип электрически переключаемого элемента магнитной памяти с двумя логическими состояниями.

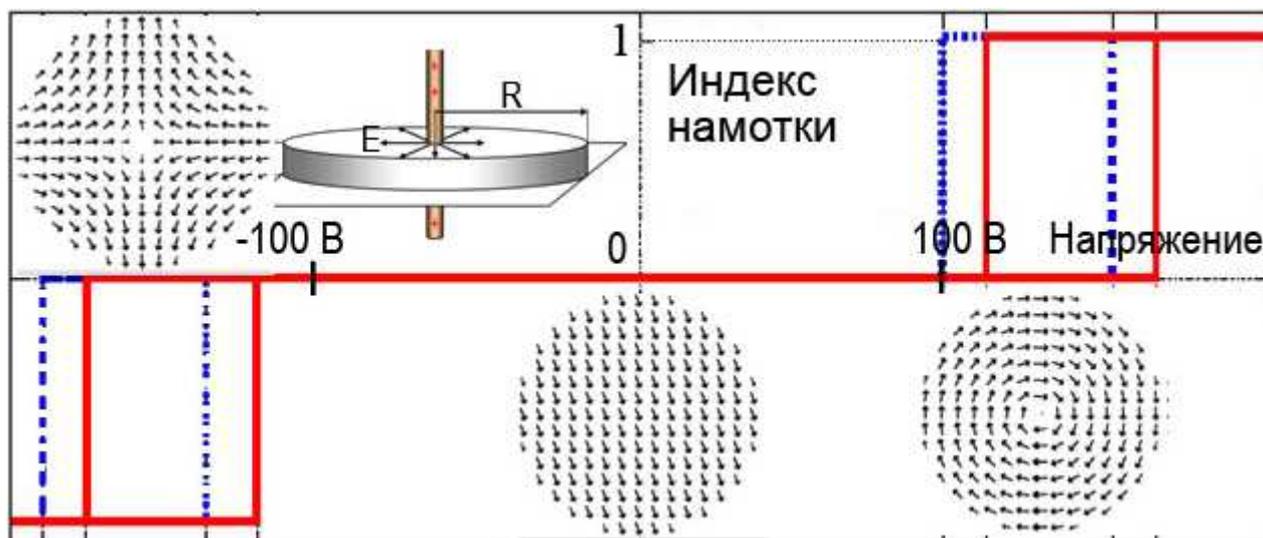


Рис. 3.26 Гистерезисный цикл для переключения вихря и антивихря в электрическом поле. На вставках изображены (слева направо) микромагнитные распределения в антивихревом, однородном и вихревом состояниях. Сплошная линия – гистерезис для значения намагниченности $M_s = 5$ Гс, пунктирная линия - 50Гс. $R=100$ нм

Микромагнитные вычисления проводились в микромагнитном SpinPM [358], который был модифицирован, с учетом вклада в эффективное магнитное поле от флексомагнитоэлектрического взаимодействия (3.1).

На рисунке 3.26 представлены результаты численных расчетов гистерезисного цикла в электрическом поле в 200 нанометровой магнитной частице с параметрами типичными для магнитных диэлектриков с температурой магнитного упорядочения выше комнатной: константа обменного взаимодействия $A=3 \cdot 10^{-7}$ эрг/см³, намагниченность $M_s=5 \div 50$ Гс, магнитоэлектрическая константа $\gamma=10^{-6}$. Предполагалось, что источником электрического поля является тонкая (толщиной в 10 нм) проволока, проходящая через центр диска. Абсолютное значение электрического поля, необходимого для зарождения антивихря, больше, чем для вихря, что объясняется большей магнитостатической энергией антивихревого состояния. В материалах с меньшей намагниченностью насыщения картина становится более симметричной (рис. 3.26, сплошная линия).

3.2.2 Линия Блоха

Рассмотрим также вихри, образующиеся в блоховских доменных границах в местах изменения направления вращения намагниченности в доменной границе – вертикальные линии Блоха (ВБЛ). Они наблюдаются в пленках феррит-гранатов как в динамике (за счет возникновения уединенных изгибных волн на движущейся доменной границе [359, 360]), так и в статическом состоянии в режиме темнопольного магнитооптического наблюдения [355]. На рисунке 3.27 а) показано микромагнитное распределение $\mathbf{m} = [\sin \theta(y/\Delta) \cos \varphi(x/\Lambda); \sin \theta(y/\Delta) \sin \varphi(x/\Lambda); \cos \theta(y/\Delta)]$ в вертикальной блоховской линии, определяемое зависимостями для углов (θ, φ) в сферической системе координат с полярной осью вдоль нормали к пленке:

$$\theta = 2 \arctg \exp\left(\frac{y}{\Delta}\right) \quad (3.30 \text{ а})$$

$$\varphi = 2 \arctg \exp\left(\frac{x}{\Lambda}\right) \quad (3.30 \text{ б})$$

Δ и Λ – ширины доменной границы и ВБЛ, соответственно (предполагается, что распределение намагниченности однородно по толщине пленки)

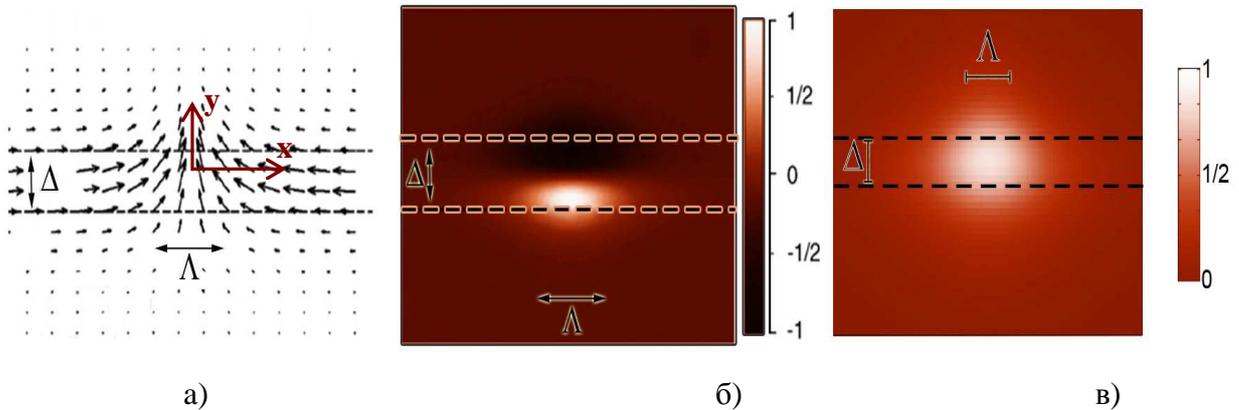


Рис. 3.27. Вертикальная блоховская линия (ВБЛ) в доменной стенке, разделяющей домены с вертикальной ориентацией намагниченности (вид сверху на пленку) а) микромагнитное распределение (доменная граница шириной Δ показана штриховой линией, ВБЛ шириной Λ расположена в центре); б) рассчитанное по формуле (3.30 б) распределение плотности электрического заряда [249] в) поверхностная плотность заряда в месте расположения линии Блоха, равная нормальной компоненте электрической поляризации, согласно формуле (3.30 в).

Для поляризации, а также ассоциированными с ней объемной и поверхностной плотностями зарядов (рис. 3.27 б и в, соответственно) согласно формула (3.2) и (3.21) имеем:

$$\mathbf{P}(x, y) = \tilde{\gamma} \left\{ \mathbf{e}_2 \frac{\sin^2 \theta}{\Lambda} \varphi' + \mathbf{e}_3 \left(\frac{\sin \theta \cos \theta \sin \varphi}{\Lambda} \varphi' - \frac{\sin \varphi}{\Delta} \theta' \right) \right\} \quad (3.31 \text{ а})$$

$$\rho_{bulk}(x, y) = -\frac{\tilde{\gamma}}{\Lambda\Delta} \sin 2\theta \cdot \theta' \varphi' \quad (3.31 \text{ б})$$

$$\rho_{surf}(x, y) = \tilde{\gamma} \sin \varphi \left(\frac{\cos \theta \sin \theta}{\Lambda} \varphi' - \frac{\theta'}{\Delta} \right) \quad (3.31 \text{ в})$$

где φ' , θ' – производные зависимостей (3.30) по нормированным координатам x/Λ и y/Δ , соответственно.

Наличие распределений поверхностных и объемных электрических зарядов, связанных с ВБЛ, предполагают возможность воздействия на них электрического поля (в том числе и в пленках (111), в которых доменные границы не проявляли МЭ свойств). Такое воздействие действительно наблюдалось, но оно носило в меньшей степени повторяемый характер, чем движение или наклон доменных границ, что связано с большей ролью пиннинга. Действительно, в отличие от случая доменных границ, равновесное положение которых определяется квазиупругой возвращающей силой магнитоэластического происхождения, для ВБЛ различные участки границы полосового домена равнозначны и ее положение задается дефектами кристалла. На рисунке 3.28 показано магнитооптическое изображение доменных границ в образце пленки феррит-граната $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ выращенного на подложке (111) в темном поле (режим наблюдений, при котором в объектив микроскопа попадает только свет, рассеянный на неоднородностях) до, во время и после воздействия электрического поля зонда. Однозначной зависимости направления и величины смещения ВБЛ от полярности и величины электрического напряжения не наблюдалось, что мы связываем с неустановленной внутренней структурой линий Блоха (от направления вращения намагниченности в которых зависит знак объемных и поверхностных зарядов), а также с отмеченной выше ролью пиннинга.

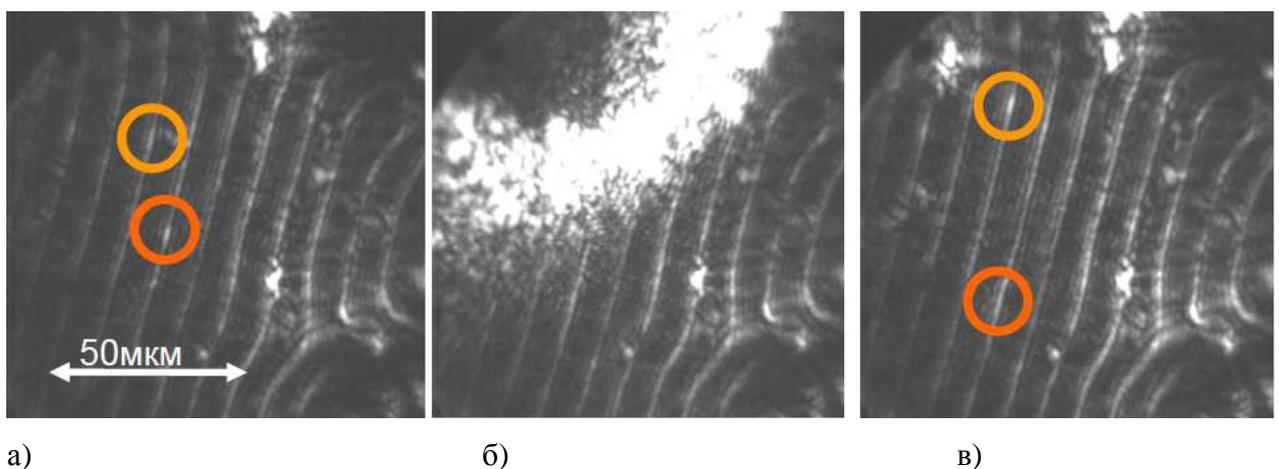


Рис. 3.28. Наблюдение методом темного поля воздействия электрического поля иглы на вертикальные линии Блоха а) начальные положения ВБЛ б) воздействие электрического поля от острия проволоки (изображение иглы окружено заревом за счет рассеянного на кончике иглы света) в) конечное положение ВБЛ. Использовался образец 10 из Табл. 3.1.

3.2.3 Точка Блоха

Наряду с одномерными структурами типа ВБЛ в доменных границах возможно образование 0-мерных микромагнитных структур [357, 361] – точек Блоха, являющихся переходными областями в скрученной доменной стенке, возникающей под действием полей рассеяния от доменов (рис. 3.29 а).

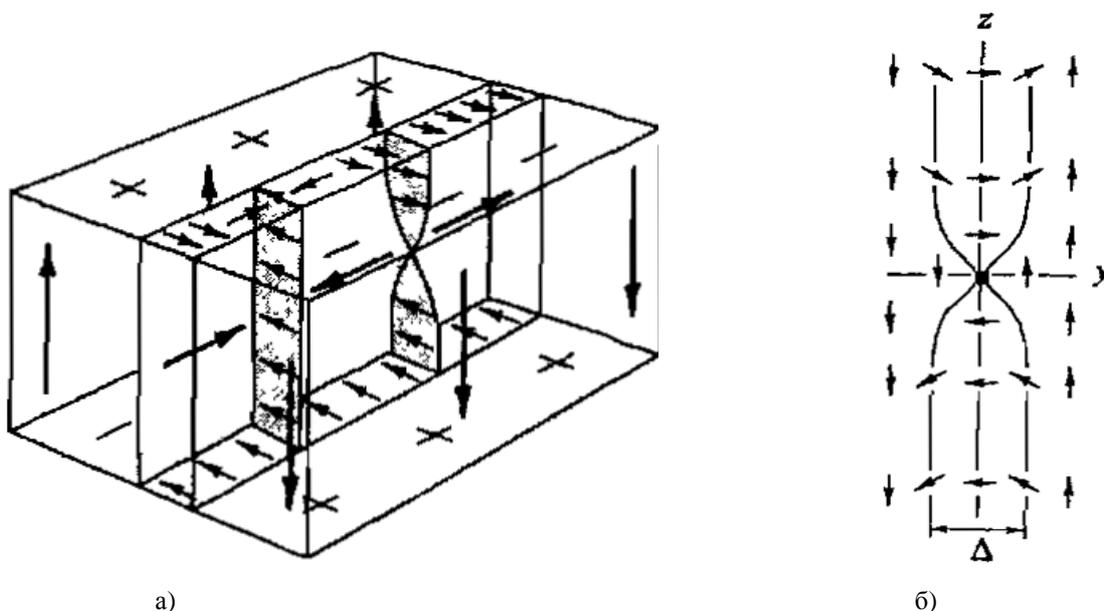


Рис.3.29 Нуль-мерные микромагнитная структуры в доменных границах (точки Блоха): а) ВБЛ (на переднем плане) и скрученная доменная граница с точкой Блоха позади; б) Конфигурация намагниченности типа «магнитный антивихрь» в окрестности точки Блоха, находящейся в центре рисунка. [361]

Как видно на рисунке 3.29 б, конфигурацию намагниченности в точке Блоха можно рассматривать как магнитный вихрь (антивихрь), т.е. для оценки ее электрического заряда можно воспользоваться выводами пункта 3.2.1 (формула 3.26), с той лишь разницей, что вместо высоты частицы h здесь выступает характерная длина L , характеризующая протяженность этой переходной области в направлении вдоль границы (ось x). Эта характерная длина определяется конкуренцией обменной $W_{\text{exch}} = 8\pi AL$ и магнитостатической энергии с объемной плотностью $\sim M^2$ [362]. Полагая $L=300$ нм, $\gamma=10^{-6}$ для заряда точки Блоха $q = Q_L L = 2\pi\gamma L$ получаем величину $2 \cdot 10^{-10}$ СГС, т.е. порядка заряда одного электрона. Учитывая сложность оптического обнаружения точек Блоха и большое расстояние (порядка нескольких микрон) между местом расположения точки Блоха в глубине пленки и зондом, поднесенным к поверхности пленки, экспериментальные исследования воздействия электрического поля на точку Блоха не представляются перспективными.

ВЫВОДЫ

Таким образом, как экспериментальные исследования, так и результаты численного моделирования говорят о том, что взаимосвязь пространственной модуляции магнитного параметра порядка и электрической поляризации может играть заметную роль в формировании микромагнитных структур, наряду с диполь-дипольным и обменным взаимодействиями, магнитной анизотропией и зеемановским взаимодействием. Данная взаимосвязь проявляется:

- 1) в смещении магнитных доменных границ под действием электрического поля
- 2) в одинаковой киральности доменных границ пленок феррит-гранатов
- 3) в возможности зарождения и переключения магнитных вихрей в наночастицах.

Помимо фундаментальной значимости подобной взаимосвязи она также открывает возможности управления магнитным состоянием вещества с помощью электрического поля, что представляет интерес для спинтроники, в которой в настоящее время для той же цели используются токи большой плотности. Перестраиваемые электрическим полем магнитные микро- и наноструктуры хорошо вписывается в современную тенденцию в развитии спиновой электроники и магнитной памяти использующую движение и перестройку структуры доменных границ [303,305,306]. Малая диссипация в феррит-гранатах по сравнению с материалами-мультиферроиками (такими как феррит висмут и др.) делает их перспективными материалами для электрически перестраиваемых магнитных устройств [260-262].

Результаты, изложенные выше, были опубликованы в 11 журнальных публикациях (список приведен ниже) и представлены на 24 докладах, прочитанных на международных конференциях 2006-2012 годов

Журнальные публикации:

1. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Pyatakov A.P., Shust V.A., Zhdanov A.G., Zvezdin A.K. Electric field control of micromagnetic structure //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 310. – iss.2. – P. 2569-2571.
2. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В., Пятаков А.П. Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита граната //Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т.86. – №2. – С.124-127.

3. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films, //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. – P. 182510.
4. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты //Успехи физических наук. – 2009. – Т.179. – С. 897-904.
5. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Flexomagnetoelectric interaction in multiferroics //The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems. – 2009. – V.71. – N. 3. – P. 419.
6. Logginov A., Meshkov G., Nikolaev A., Nikolaeva E., Pyatakov A., Zvezdin A., Electric Field Driven Magnetic Domain Wall Motion in Iron Garnet Films // Solid State Phenomena. – 2009. – V. 152-153. – P. 143-146.
7. Пятаков А.П., Мешков Г.А., Логгинов А.С. О возможности зарождения в магнитных диэлектриках магнитных вихрей и антивихрей с помощью электрического поля // Вестник Московского Университета, Серия 3 Физика и Астрономия. – 2010. – №4. – С. 92-94.
8. Pyatakov A.P., Sergeev A.S., Sechin D.A., Meshkov G.A., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., Logginov A.S., Zvezdin A.K., Magnetic domain wall motion triggered by electric field. //J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – V. 200. – P. 032059.
9. Pyatakov A. P., Sechin D. A., Sergeev A. S., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Logginov A. S. and Zvezdin A. K., Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films //Europhys. Letters. – 2011. – V. 93. – P. 17001.
10. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.
11. Pyatakov A.P., Meshkov G.A., Zvezdin A.K. Electric polarization of magnetic textures: New horizons of micromagnetism // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324. – Iss. 21. – P. 3551–3554.

Доклады на конференциях

1. Logginov A.S., Nikolaev A.V., Zvezdin A.K., Zhdanov A.G., Meshkov G.A., A.P. Pyatakov, Electric field control of submicron magnetic structures// Abstracts of the International conference on Magnetism - Kyoto, Japan. – 2006. – P.234.
2. Meshkov G.A., Pyatakov A.P., Nikolaev V.A., Logginov A.S., Magnetoelectric control of magnetic domain wall structure// EASTMAG-2007 “Magnetism on a nanoscale” Abstract Book, – Kazan. - 2007. - P.38.
3. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P.. Spin modulation and multiferroicity. // Abstracts of the “International Conference “Functional Materials”. – Partenit (Ukraine). - 2007. - P. 202.

4. Pyatakov A.P., Nikolaev A.V., Meshkov G.A., Logginov A.S., Electric field induced micromagnetic structure transformation in ferrite garnet films // Abstracts of the “International Conference “Functional Materials”. – Partenit (Ukraine). - 2007. - P. 218.

5. Logginov A., Meshkov G., Nikolaev A., Nikolaeva E., Pyatakov A. Electric Field Driven Magnetic Domain Wall Motion in Ferrite Garnet Films // Moscow International Symposium on Magnetism (June 20-25, 2008), Books of Abstract. - 2008. - Moscow - P.645.

6. Мешков Г.А., Пятаков А.П., Николаева Е.П., Николаев А.В., Логгинов А.С., Звездин А.К., Управление микромагнитной структурой при помощи электрического поля // Сборник трудов конференции НМММ-21.- 2009. – Москва. - С. 312

7. Пятаков А.П., Мешков Г. А., Николаева Е.П., Николаев А.В., Логгинов А.С., Движение магнитных доменных границ под действием электрического поля // Сборник тезисов докладов «Ломоносовские чтения», секция Физики. Москва. - 2009. - С. 79

8. Pyatakov A.P., Nikolaeva E.P., Meshkov G. A., Nikolaev A.V., Logginov A.S., Zvezdin A.K. Magnetic domain wall motion triggered by electric field // The International Conference on Magnetism - ICM 2009, Program and abstract. - 2009. - Karlsruhe, Germany. - P. 232.

9. Пятаков А.П., Спинтроника без токов // Сборник трудов XIII-го Симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». - Нижний Новгород. - 2009. - С. 51.

10. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Spin flexoelectricity and new physical effects it induces // Abstracts of the “International Conference “Functional Materials” . – Partenit (Ukraine), 2007. - P. p. 216.

11. Пятаков А.П., Мешков Г.А., Сечин Д. А., Сергеев А. С., Николаева Е. П., Николаев А. В., Логгинов А. С. Электрическое управление микромагнитной структурой как принцип работы элементов энергосберегающей памяти // Сборник трудов Научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты инновационных проектов Физического факультета МГУ» - 2009. - С. 45. (Диплом победителя Выставки-конференции "Инновационный проект 2009")

12. Meshkov G.A., Pyatakov A.P., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Logginov A.S. Magnetic domain wall motion induced by electric field // Summer School of IEEE Magnetic Society Nanjing China. - 2009. (Best Poster Award Certificate)

13. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Sergeev A.S., Sechin D.A., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., Logginov A.S. Spin Flexoelectricity and New aspects of Micromagnetism. // 12th International Ceramics Congress, Abstracts, part F. - Montecatini Terme (Italy). - 2010. - P.149-157

14. Pyatakov A.P., Sechin D.A., Sergeev A.S., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Meshkov G.A., Logginov A.S., Zvezdin A.K. Ferroelectricity of micromagnetic structure // EASTMAG-2010 “Magnetism on a nanoscale”, Book of Abstract. - 2010. - P.171

15. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. “Magnetolectric interactions in multiferroics. // International Conference on Nanoscale Magnetism”, Abstract book. - Gebze (Turkey), 2010. - P.46
16. Pyatakov A.P., Meshkov G.A., Belanovskiy A., Zvezdin K.A., Electric switching of vortex/antivortex state in magnetic nanodots //MORIS-2011, Magnetism and Optics Research International Symposium. - Nijmegen, The Netherlands. – 2011. -P.51
17. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Spin flexoelectricity: magnetic domain walls and vortices as sources of electric polarization. // Spin Waves 2011 International Symposium, Program Abstracts. - 2011. - Saint-Petersburg. - P. 51.
18. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Symmetry and magnetolectric interactions in multiferroics. // “Moscow International Symposium on Magnetism” Book of Abstracts”. – Moscow. - 2011. -P. 810
19. Meshkov G.A., Belanovsky A.D., Pyatakov A.P., Zvezdin K.A., Switching of topological charge of magnetic submicron particles in vortex state// Moscow International Symposium on Magnetism, Book of Abstracts. - 2011. - P.364
20. Bodunova A.S., Pyatakov A.P., Temiryazeva M.P., Lisovskii F.V., Logginov A.S. Electric field control of micromagnetic structure by means of scanning probe microscopy // Moscow International Symposium on Magnetism, Book of Abstracts. - 2011. - P.486-487.
21. Sergeev A.S., Sechin D.A., Pavlenko O.V., Pyatakov A.P., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V, Magnetic-field-tuned electric polarization of micromagnetic structures// Moscow International Symposium on Magnetism, Book of Abstracts. - 2011. - P. 906-907
22. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Meshkov G.A., Sechin D.A., Sergeev A.S., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., and Logginov A.S. New horizons of micromagnetism: magnetic domain walls and vortices as sources of electric polarization, International Conference “Functional Materials” (ICFM 2011), Abstracts book. - 2011. - Partenit, Crimea, Ukraine. - P.204.
23. Pyatakov A.P., Nikolaeva E.P., Nikolaev A.V., Electric field control of magnetic textures as a working principle of spintronics // German-Russian Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience, Abstract book. - 2012. - P.43
24. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Incommensurate Structures and Domains Walls in Multiferroics. // Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF (International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures- Russian/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity), Abstract book. - Ekaterinburg, 2012. - P. 42

Глава 4. Магнитоиндуцированная электрическая поляризация в неполярных средах без центра симметрии на примере редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$

В предыдущей главе мы рассмотрели случай возникновения электрической поляризации в centrosymmetric кристалле при образовании в нем определенного типа магнитной (или микромагнитной) структуры. Однако магнитоиндуцированная электрическая поляризация может наблюдаться и в кристалле с неcentrosymmetric кристаллохимической структурой, поскольку отсутствие центра симметрии еще не означает наличие в нем полярного направления. Появление ниже температуры Нееля антиферромагнитного порядка понижает симметрию и выделяет полярное направление, при этом магнитоэлектрическое взаимодействие описывается комбинацией типа PLL , где P – электрическая поляризация, L — антиферромагнитный вектор [60]. Ярким примером этому служит новое семейство мультиферроиков – редкоземельных ферроборатов с общей формулой $RFe_3(BO_3)_4$, на примере которых мы рассмотрим механизмы магнитоэлектрических взаимодействий в неcentrosymmetric неполярных кристаллах.

4.1. Кристаллическая структура и симметрия редкоземельных боратов

Бораты – соединения с общей химической формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R – ион редкой земли, M – ион металла (в случае $M=Fe$ соединения называют ферроборатами, $M=Al, Cr$ соответственно, алюмоборатами и хромоборатами) кристаллизуются в тригональную структуру хантита [363].

Основным структурным мотивом в кристаллах боратов являются винтовые цепочки, вьющиеся вокруг c -оси кристалла из кислородных октаэдров, в центре которых находится M -ион. Цепочки соединены призмами RO_6 и треугольниками BO_3 (рис. 4.1).

Наличие цепочек предполагает нарушение пространственной инверсии кристалла, при этом сохраняется ось третьего порядка и три перпендикулярные ей оси второго порядка (точечная группа 32).

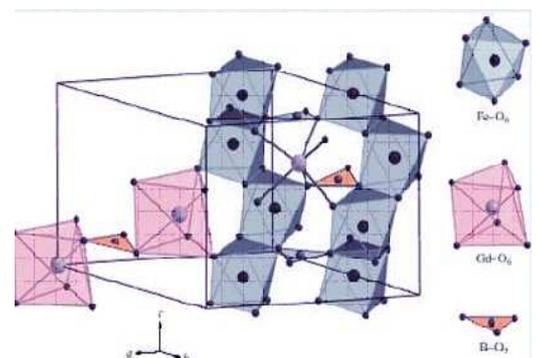


Рис. 4.1 Кристаллическая структура боратов

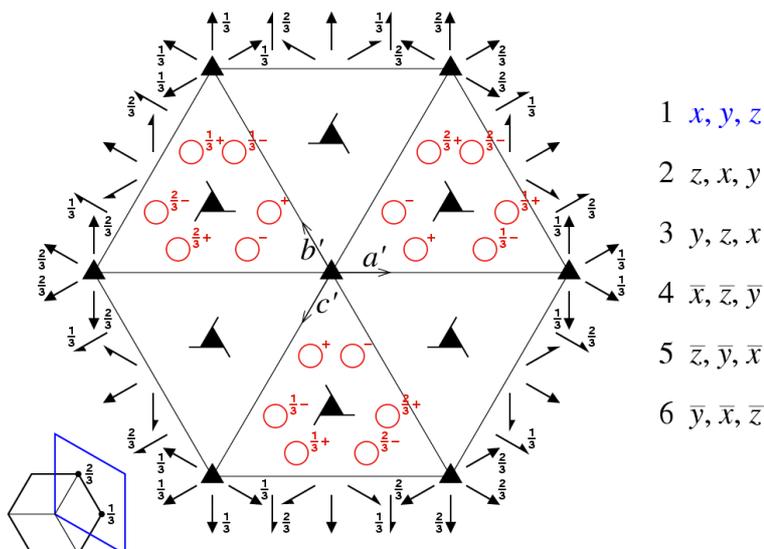


Рис. 4.2 Пространственная группа R32 и ее элементы симметрии (Кристаллографические таблицы Birkbeck College, University of London)

При высоких температурах все кристаллы семейства ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе R32 (рис. 4.2). В соединениях с большим ионным радиусом ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm$) эта структура остается неизменной вплоть до самых низких температур, в то время как у соединений с меньшим ионным радиусом ($R=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) имеет место структурный фазовый переход, температура которого возрастает (см. таблицу 4.1) с уменьшением ионного радиуса [22]. Изоструктурные соединения $RAI_3(BO_3)_4$ остаются в высокосимметричной фазе для всех ионов редкоземельного ряда.

Структурный переход сопровождается аномалиями диэлектрических и магнитоэлектрических свойств, что, согласно гипотезе, выдвинутой в [64, 57] связано с возникновением неколлинеарного антисегнетоэлектрического упорядочения геликоидального типа (рис. 4.3).

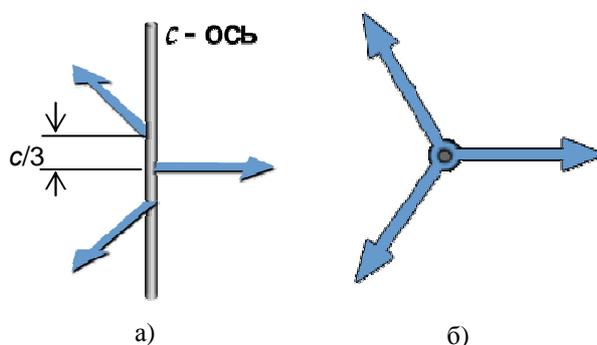


Рис. 4.3. Предполагаемая антисегнетоэлектрическая структура в ферроборатах с $R=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ниже точки переориентационного перехода T_{SR} а) вид сбоку на главную ось, c - период кристаллической решетки вдоль главной оси б) вид сверху на базисную ab -плоскость

4.2. Магнитная симметрия ниже точки антиферромагнитного фазового перехода в редкоземельных феррборатах

При магнитном упорядочении спины антиферромагнитных подрешеток железа могут быть параллельными главной оси (легкоосная анизотропия) или перпендикулярны ей (легкоплоскостная анизотропия). Наиболее интересен второй случай, поскольку магнитные моменты подрешеток выделяют полярное направление в базисной плоскости, нарушая симметрию третьего порядка (рис. 4.4). Возникающая при этом электрическая поляризация проявляется уже в относительно слабых магнитных полях (~ 1 кЭ, рис. 4.5), делающих образец однородно антиферромагнитно-упорядоченным.

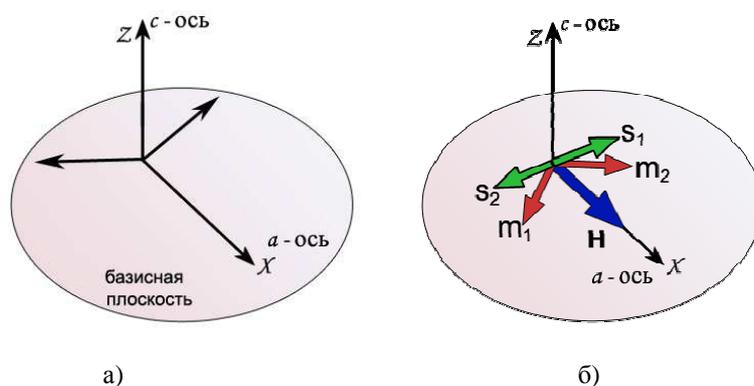


Рис. 4.4 а) Кристаллическая симметрия боратов (класс симметрии 32): показаны ось третьего порядка (главная, с-ось) и три оси второго порядка, перпендикулярные ей. б) понижение симметрии при магнитном упорядочении: s_1 , s_2 – антиферромагнитно-упорядоченные спины ионов железа, m_1 , m_2 – магнитные моменты редкоземельных ионов, намагниченных полями обмена с ионами железа (поле $f-d$ обмена) и внешним полем \mathbf{H} .

Разнообразие свойств феррборатов обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем: ионов железа и редкоземельных ионов. Ниже $T_N=30-40$ К в феррборатах возникает антиферромагнитное упорядочение ионов Fe^{3+} . Близость температур Нееля для феррборатов с различным типом редкой земли (см. Таблица 4.1) говорит о доминировании обмена в подсистеме ионов железа по сравнению с обменом в редкоземельной подсистеме. Ионы редкой земли остаются парамагнитными вплоть до самых низких температур. Поскольку подсистема железа – антиферромагнитная и образована чередующимися ферромагнитно упорядоченными слоями, можно ожидать, что парамагнитные редкоземельные ионы тоже разобьются на две подрешетки (рис. 4.4 б), за счет эффективных магнитных полей порядка $\sim 10\div 100$ кЭ, действующих на редкоземельный ион со стороны ближайших ионов железа (поле $f-d$ обмена).

Слабость обменных взаимодействий в редкоземельной подсистеме не означает, однако, что роль редкой земли незначительна, поскольку через поле $f-d$ обмена они влияют на подсистему ионов Fe. Ориентация магнитных моментов ионов железа относительно кристаллографических осей определяется типом редкоземельного иона [364]: реализуется либо легкоосная антиферромагнитная структура, когда спины железа упорядочены вдоль тригональной c -оси ($R=Pr, Dy, Tb$) [69, 365-367], либо легкоплоскостная структура ($R=Nd, Eu, Er$), когда спины железа упорядочены в аб-плоскости перпендикулярно c -оси кристалла [367-371]. Для двух ионов редкоземельного ряда Gd [61, 65] и Ho [372] в различных температурных диапазонах наблюдаются оба типа анизотропии.

R	R_{ion}, Å	T_S	T_N	анизотропия g/g_⊥, T_{SR}
Pr	0,99	-	32	↑
Nd	0,98	-	31	→ 1.4/2.4
Sm		-	31	→
Eu	0,95	88	34	→
Gd	0,94	174	37	↑→ 10 К
Tb	0,92	241	41	↑ 18/0
Dy	0,91	340	39	↑ 13/16
Ho	0,89	427	39	↑→ 5 К
Er		450	39	→ 1.3/9.5
Y	0,89	445	38	-

Таблица 4.1 Свойства редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$. R – тип редкоземельного иона, T_S – температура структурного перехода, T_N – температура антиферромагнитного упорядочения. T_{SR} – температура спиновой переориентации.

Антиферромагнитное упорядочение, возникающее ниже T_N, приводит к удвоению элементарной ячейки вдоль c -оси, и магнитная элементарная ячейка ферробората уже не

совпадает с кристаллохимической. Это затрудняющее обстоятельство отличает рассматриваемый материал от типичных объектов в симметричной теореме антиферромагнетизма [30], где предполагается, что они совпадают. Очевидный путь преодолеть эту трудность – удвоить кристаллохимическую ячейку ферробората и тем самым вернуться к традиционному подходу, рассмотрев редуцированную пространственную группу R32, в которой трансляции на постоянные элементарной ячейки в базисной плоскости и удвоенную трансляцию вдоль с-оси полагают равными тождественному преобразованию E.

	E	T_1	C_3	2_x	L_i	M_i	$L_i L_j$	$M_i M_j$	P_i	u_{ij}
Γ_1	1	1	1	1			$L_x^2 + L_y^2; L_z^2$	$M_x^2 + M_y^2$; M_z^2		$u_{xx} + u_{yy}$; u_{zz}
Γ'_1	1	-1	1	1						
Γ_2	1	1	1	-1		M_z			P_z	
Γ'_2	1	-1	1	-1	L_z					
Γ_3	1	1	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_y L_z \\ -L_x L_z \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} L_x^2 - L_y^2 \\ -2L_x L_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_y M_z \\ -M_x M_z \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} M_x^2 - M_y^2 \\ -2M_x M_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} u_{xx} - u_{yy} \\ -2u_{xy} \end{pmatrix}$; $\begin{pmatrix} u_{yz} \\ -u_{xz} \end{pmatrix}$
Γ'_3	1	-1	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}$					

Табл. 4.2 Трансформационные свойства основных физических тензоров в группе \tilde{G}_{32} , R – матрица поворота на 120 градусов.

Редуцированная группа \tilde{G}_{32} характеризуется следующими генераторами: E – единичное преобразование, C_3^+ – ось третьего порядка параллельная с-оси, 2_x^+ – одна из трех осей второго порядка перпендикулярная с-оси и направленная вдоль а-оси, T_1^- – трансляция на один период решетки вдоль оси с. Знаки “+/-” обозначают обменную симметрию. Так, четные операции симметрии C_3^+ , 2_x^+ переводят антиферромагнитную подрешетку саму в себя, а нечетная операция T_1^- переводит одну антиферромагнитную подрешетку в другую, с противоположным направлением намагниченности.

Используя эти генераторы, можно построить таблицу трансформационных свойств векторных параметров порядка и тензорных величин для магнитоэлектрического эффекта и магнитострикции для пространственной группы \tilde{G}_{32} (табл. 4.2). Как следует из Таблицы 4.2, формулы для компонент вектора \vec{P} имеют вид:

$$P_x = c_1 L_y L_z + c_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + c_5 m_{iz} m_{iy}\} \quad (4.1a)$$

$$P_y = -c_1 L_x L_z - 2c_2 L_x L_y - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{2c_3 m_{ix} m_{iy} + c_5 m_{iz} m_{ix}\} \quad (4.1б)$$

$$P_z = c_6 L_x L_z (L_x^2 - 3L_y^2) + \frac{1}{2} c_7 \sum_{i=1}^2 m_{ix} m_{iz} \{m_{ix}^2 - 3m_{iy}^2\}, \quad (4.1в)$$

где \mathbf{L} – антиферромагнитный параметр порядка для ионов Fe^{3+} , \mathbf{m}_i – магнитные моменты ионов редких земель, суммирование ведется по двум парамагнитным «подрешеткам» $i=1,2$, на которые разбивается редкоземельная подсистема в результате антиферромагнитного упорядочения ионов железа.

Аналогично для продольных компонент магнитострикции получаем:

$$u_{xx} - u_{yy} = b_1 L_y L_z + b_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{b_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + b_4 m_{iz} m_{iy}\}; \quad (4.2a)$$

$$u_{zz} = b_5 (L_x^2 + L_y^2) + b_6 L_z^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{b_7 (m_{ix}^2 + m_{iy}^2) + b_8 m_{iz}^2\}; \quad (4.2б)$$

В формулах (4.1,4.2) коэффициенты c_i , b_i , одинаковы для обеих редкоземельных «подрешеток». Это объясняется тем фактом, что все редкоземельные ионы занимают одинаковую кристаллографическую позицию и отличаются лишь за счет обменного поля, действующего на них.

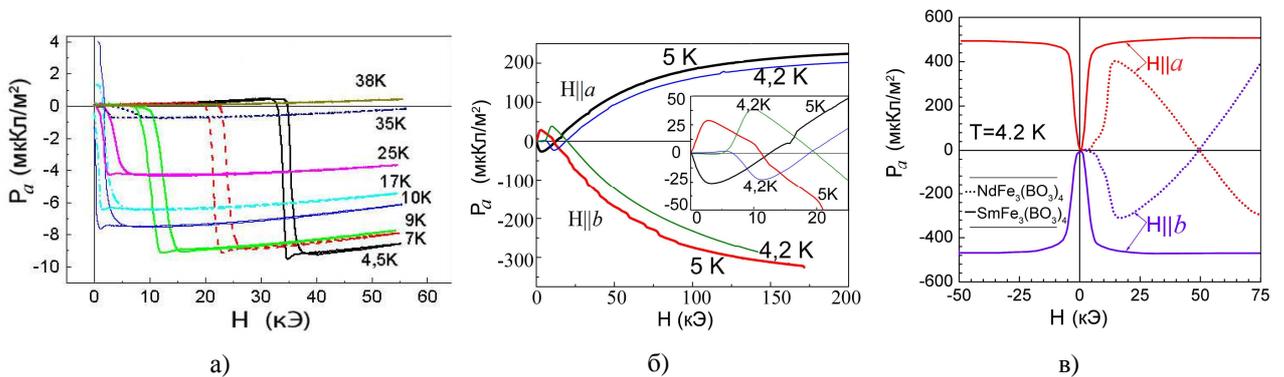


Рис. 17. Полевые зависимости магнитоэлектрических поляризации в редкоземельных ферроборатах. а) скачки поляризации в ферроборате гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, при различных температурах. Ниже температуры спин-переориентационного перехода $T_{\text{SR}}=10$ К в легкоосное состояние поляризация возникает только в критическом магнитном поле большем 10 кЭ, возвращающем магнитную систему в легкоплоскостное состояние. б) поляризация вдоль a -оси в ферроборате гольмия при температуре выше и ниже $T_{\text{SR}}=4,9$ К. На вставке показана под увеличением область небольших магнитных полей. в) поляризация вдоль a -оси для ферроборатов неодима и самария. Красным и синим цветом обозначены кривые для направлений магнитного поля вдоль a - и вдоль b -осей, соответственно. Также видна смена знака поляризации ферробората неодима в поле выше критического ~ 50 кЭ.

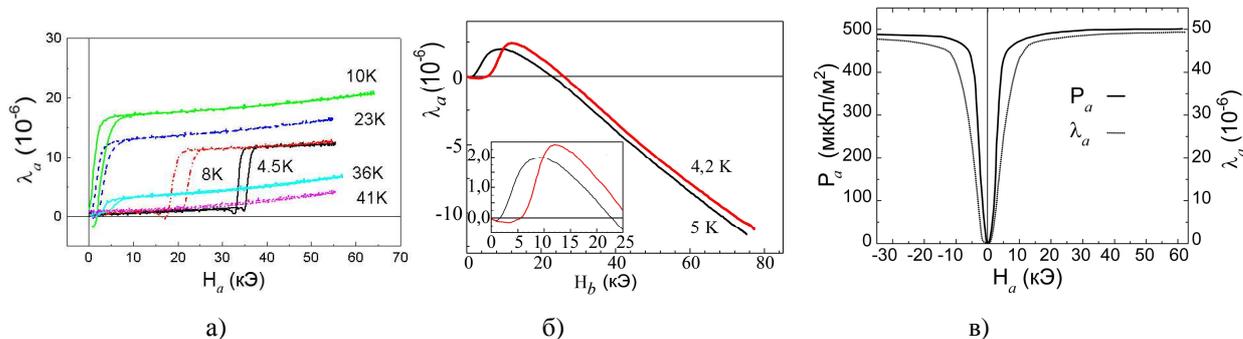


Рис. 18. Магнитоупругие зависимости для тех же составов, что и на рисунке 17.

а) продольная магнитострикция вдоль a -оси для ферробората гадолиния б) поперечная магнитострикция для ферробората гольмия (на вставке под увеличением дана область малых магнитных полей, поле возвратного перехода ~ 5 кЭ совпадает с измеренным по магнитоэлектрической зависимости Рис. 17 б) в) корреляция электрической поляризации и магнитострикции для ферробората самария. Экспериментальные данные рис. 17 и 18 получены в импульсных магнитных полях А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Поповым, Г.П. Воробьевым в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ. Образцы монокристаллов получены в группе Л.Н. Безматерных в институте им. Л.В. Киренского СО РАН методом из раствора в расплаве.

Приведенные формулы позволяют объяснить основные качественные особенности магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств редкоземельных ферроборатов, наблюдаемые в экспериментах [57] (рис. 4.5, 4.6):

1. исчезновение электрической поляризации при спонтанном спин-переориентационном переходе от ab -плоскости к c -оси при температуре ниже T_{SR} (наблюдается для составов с конкурирующими вкладками в анизотропию $R=Gd, Ho$, Табл.4.1, рис. 4.5 а, б).
2. Возникновение поляризации при индуцированных магнитным полем переходах в легкоплоскостное состояние (наблюдается для составов с конкурирующими анизотропиями $R=Gd, Ho$, рис. 4.5 а, б).
3. Изменение знака электрической поляризации при изменении направления магнитного поля от a к b -оси кристалла (наблюдается для всех ферроборатов в легкоплоскостной фазе $R= Y, Sm, Nd, Gd, Ho, Er$, см. например рис. 4.5 б, в).
4. Изменение знака электрической поляризации в легкоплоскостных ферроборатах в поле, равном полю $f-d$ обмена (наблюдается для составов $R= Ho, Nd$, рис.4.5 б, в).

Действительно, как следует из формулы 4.1, поляризация отлична от нуля только при наличии ненулевых компонент в базисной плоскости у вектора антиферромагнетизма L и у магнитных моментов редкой земли m , поэтому поляризация обращается в нуль при спонтанном спин-переориентационном переходе в легкоосное состояние при $T < T_{SR}$ и

возникает вновь при индуцированном магнитным полем возвратном переходе в легкоплоскостное состояние (рис. 4.5 а,б).

Далее, в случае легкоплоскостных ферроборатов ($L_z, m_z=0$) знак электрической поляризации вдоль а-оси меняется при изменении знака слагаемых $c_2(L_x^2 - L_y^2)$ и $c_3(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)$, что происходит при переориентации спинов ионов железа и редкой земли на 90 градусов в базисной плоскости при изменении направления внешнего поля от оси а к оси b (соответственно, красные и синие кривые на рисунках 4.5 б,в). Кроме того во внешнем поле выше поля $f-d$ обмена знак слагаемого $c_3(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)$ меняется вследствие переориентации магнитных моментов редких земель, находящихся в результирующем поле $\mathbf{H} + \mathbf{H}_{fd}$ (подробнее см. 4.3), что объясняет смену знака поляризации с ростом поля 4.5 б,в).

Сходство форм записи для компонент поляризации и магнитострикции (формулы 4.1 и 4.2) объясняет корреляцию их полевых зависимостей (рис. 4.5 и 4.6).

4.3 Магнитная анизотропия и фазовые переходы в редкоземельных ферроборатах

Согласно изложенному выше, магнитоэлектрические аномалии проявляются при магнитных фазовых переходах, как спонтанных, так и индуцированных магнитным полем. Поэтому рассмотрим более подробно магнитные анизотропные свойства и магнитные фазовые диаграммы ферроборатов на примере чистых и смешанных составов.

В ферроборатах вплоть до самых низких температур (~1 К) взаимодействием ионов редкой земли между собой можно пренебречь, то есть можно рассматривать их как независимые парамагнитные ионы, на которые действует эффективное поле \mathbf{H}_{eff} , включающее в себя \mathbf{H}_{exch} – поле $f-d$ обмена (обменное взаимодействие железной и редкоземельной подсистем), поправку $\delta\mathbf{H}$, связанную с анизотропией $f-d$ обмена, а также внешнее поле \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}_{eff}^i = \mathbf{H}_{exch}^i + \delta\mathbf{H}^i + \mathbf{H} \quad (4.3)$$

Поскольку подсистема железа упорядочена антиферромагнитно, то ионы редкой земли в полях обмена двух антиферромагнитных подрешеток железа также разбиваются на две парамагнитных подсистемы, индекс $i=1,2$ обозначает, к какой из подсистем поле (4.3) относится.

4.3.1 Ферробораты с анизотропией типа легкая ось. Спин-флоп.

Наиболее характерным примером легкоосного ферробората является ферроборат тербия, в котором ион Tb^{3+} является сильно анизотропным изинговским ионом ($g_x=g_y \sim 0$, $g_z \sim 17.8$), спины ионов Fe^{3+} ниже $T_N = 40$ К под влиянием f-d- обмена ориентируются так же, как ионы Tb^{3+} вдоль тригональной оси c .

Взаимодействие подсистемы редкоземельных ионов с подсистемой ионов железа, приводит к тому, что спинам ионов железа энергетически более выгодно ориентироваться вдоль изинговской c -оси, поскольку в этом случае намагниченность ионов тербия максимальна, что понижает общую энергию системы на величину:

$$W_{Tb} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{H_{eff}^i} M_{Tb}(H_{eff}^i) dH_{eff}^i = -\frac{kT}{2} \sum_{i=1}^2 \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_f H_{eff}^i}{kT} \right) \right) \quad (4.4)$$

где суммирование ведется по двум парамагнитным подрешеткам. Здесь μ_f – магнитный момент иона Tb, H_{eff}^i – эффективное поле (4.3), в котором находится ион:

$$\mathbf{H}_{eff}^i = \pm \mathbf{H}_{exch} + \mathbf{H}.$$

Общая энергия системы складывается из энергии антиферромагнитной системы во внешнем магнитном поле H , энергии анизотропии и дополнительной энергии взаимодействия редкоземельной и антиферромагнитной подсистем (4.4):

$$W = -\frac{\chi_{\perp} (\vec{H} - (\vec{H} \cdot \vec{l}) \vec{l})^2}{2} + K_{Fe} \cos^2 \theta + W_{Tb} \quad (4.5)$$

где θ – угол между единичным антиферромагнитным вектором \vec{l} и магнитным полем \mathbf{H} , χ_{\perp} восприимчивость в направлении перпендикулярном вектору антиферромагнетизма. В (4.5) предполагается, что χ_{\perp} намного превышает продольную восприимчивость χ_{\parallel} . Минимуму энергии (4.5) соответствуют две фазы $\theta = 0$, $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Фазовый переход типа spin-flop происходит, когда $W(\theta = 0) = W(\frac{\pi}{2})$.

При низких температурах $T \rightarrow 0$ выражение для дополнительной энергии (4.4) принимает простой вид

$$W_{Tb} = -\frac{\mu_f H_{exch}}{2} (|\cos \theta + h| + |\cos \theta - h|) \quad (4.6)$$

где $h = H/H_{exch}$, H_{exch} — поле f-d обмена.

С учетом (4.6) и (4.5) условие фазового перехода может быть записано в виде:

$$-\frac{\mu_f H_{exch}}{2} (1 + |h| + |1 - h|) + K_{Fe} = -\mu_f H_{exch} h - \frac{\chi_{\perp} H^2}{2} \quad (4.7)$$

Предположим, что $h < 1$, тогда (4.7) преобразуется в квадратное уравнение:

$$\frac{\chi_{\perp} H_{exch} h^2}{2\mu_f} + h + \left(\frac{K_{Fe}}{\mu_f H_{exch}} - 1 \right) = 0. \quad (4.8)$$

Используя данные для обменного поля антиферромагнитной подсистемы ферроборатов $2H_E = 1.5 \cdot 10^6$ Э [64], магнитного тербия $\mu_f \approx 10\mu_B$, $K_{Fe} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ К [67], $H_{exch} = 40$ кЭ получаем величины слагаемых в (4.8):

$$\frac{\chi_{\perp} \cdot H_{exch}}{2\mu_f} = \frac{H_{exch}}{2H_E} \cdot \frac{15\mu_B}{2\mu_f} \approx 2 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{K_{Fe}}{\mu_f H_{exch}} \approx 10^{-3}$$

Откуда следует оценка для критического поля спин-флоп перехода:

$$H_{sf} = H_{exch} h \approx H_{exch} \left(1 - \frac{K_{Fe}}{\mu_f H_{exch}} \right) \approx H_{exch} \quad (4.9)$$

Из данных магнитных, магнитоэлектрических (рис.4.7 б) и магнитоупругих (рис. 4.7 в) измерений для поля спин-флоп перехода получаем оценку величины поля $f-d$ обмена ~ 40 кЭ, что согласуется с данными спектроскопических измерений [377]. Легко убедиться, что предположение $h > 1$ при $K_{Fe} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ К было бы противоречивым. Вычисления дополнительной энергии в общем случае $T \neq 0$ по формуле (4.4) позволяют построить фазовую диаграмму в координатах H, T (см. рисунок 4.7 а).

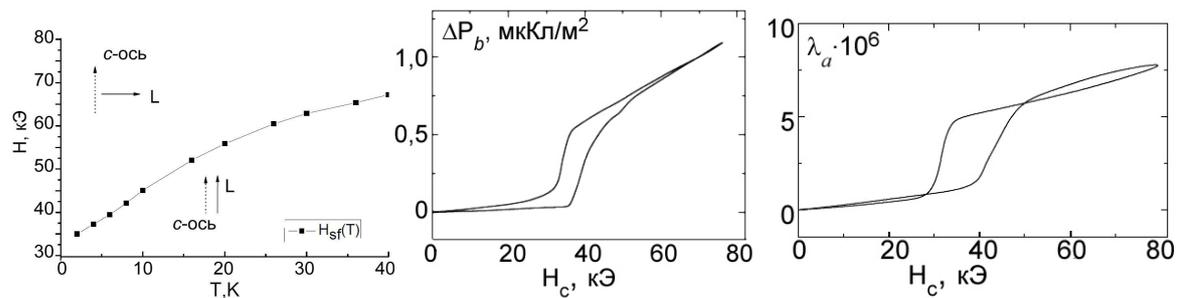


Рис. 4.7 а) фазовая диаграмма ферробората тербия. Магнитоэлектрические б) и магнитоупругие в) аномалии, сопровождающие спин-флоп, снятые при 4,2 К. Экспериментальные данные получены А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Поповым, Г.П. Воробьевым в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ в экспериментальной группе

4.3.2 Ферробораты с анизотропией типа легкая плоскость

Рассмотрим свойства легкоплоскостных ферроборатов на модельном примере ферробората неодима. Как обычно, обменным взаимодействием Nd-Nd будем пренебрегать (его энергия ~ 1 К), т.е. подсистема ионов Nd^{3+} предполагается парамагнитной, и находится под воздействием обменного поля со стороны ионов железа.

Другое важное воздействие на ионы Nd – кристаллическое поле, расщепляющее его основной мультиплет на 5 крамерсовских дублетов. Напомним, что основным мультиплетом Nd^{3+} является ${}^4I_{9/2}$ с $S = 3/2$, $L = 6$, $J = 9/2$. Согласно спектроскопическому эксперименту [63], основной дублет расщепленного мультиплета ${}^4I_{9/2}$ достаточно хорошо отделен от возбужденных дублетов, поэтому во всем интересующем нас интервале температур (4,2 - 40 К) ионы Nd^{3+} можно рассматривать в «однодублетном» приближении. Вторым важным следствием оптического эксперимента [63] является то, что основной дублет ионов Nd^{3+} расщеплен (энергия расщепления $\sim 8,8\text{см}^{-1}$ при 4,2 К и постепенно понижается до нуля при $T=T_c=30$ К). Это означает, что ионы Nd^{3+} намагничены, т.е. обладают при $T < T_c$ магнитными моментами. В то же время кривые намагниченности $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $H \rightarrow 0$ стремятся к нулю при всех ориентациях магнитного поля. Учитывая эти экспериментальные данные, мы полагаем, что систему ионов Nd^{3+} следует разделить на две подсистемы, каждая из которых характеризуется моментом (в расчете на один ион):

$$\mathbf{m}_{i,\alpha}(H, T) = \frac{g_\alpha \mu_B}{2} \frac{\mathbf{H}_{eff}^i}{H_{eff}} \text{th} \left(\frac{g_\alpha \mu_B H_{eff}}{2kT} \right) + \chi_\alpha^{VV} \mathbf{H}_{eff} \quad (4.10)$$

где g_α – эффективный g-фактор основного дублета иона Nd^{3+} , индекс $\alpha = \perp, c$ определяет ориентацию магнитного момента, \perp относится к базисной плоскости, c – к оси c (малое влияние магнитной анизотропии в плоскости на величину g_\perp здесь не учитывается); $\mathbf{H}_{eff}^i = \pm \mathbf{H}_{exch} + \mathbf{H}$, \mathbf{H}_{exch} – обменное поле, действующее на ионы редкой земли со стороны подрешеток железа, знаки +/- соответствуют двум антиферромагнитным подрешеткам, индексы $i = 1, 2$ нумеруют редкоземельные подсистемы, χ_α^{VV} – Ван-флековская восприимчивость.

Формула (4.10) удовлетворяет как упомянутому выше оптическому эксперименту («однодублетное» расщепление в нулевом поле) [63], так и данным магнитных измерений (стремление полной намагниченности образца $\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2$ к нулю при $H \rightarrow 0$). Что касается величины эффективного g-фактора, то к настоящему времени ситуация еще не вполне выяснена. Для свободного иона величина магнитного момента μ_0 определяется как $\mu_0 = gJ\mu_B = \frac{8}{11} \frac{9}{2} \mu_B \approx 3.2\mu_B$. Однако формула (4.10) соответствует «однодублетному» приближению. В этом случае g_α определяется матричными элементами оператора магнитного момента $\langle 1 | g\mu_B \mathbf{J} | 2 \rangle$ между волновыми функциями основного крамерсовского

дублета $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Последние пока неизвестны, но из анализа эксперимента можно заключить, что при намагничивании в базисной плоскости $g\mu_B = \mu \sim 1\mu_B$ (это значение будет уточнено ниже).

Для дальнейшего анализа естественно разбить область магнитных полей на два диапазона: а) относительно слабых полей до 10 кЭ, б) сильных полей, больших 10 кЭ.

В первом диапазоне полей магнитная и доменная структуры образца перестраиваются таким образом, что вектор \mathbf{L} в результате становится однородным по образцу и направленным перпендикулярно внешнему магнитному полю, после чего дальнейший процесс перемагничивания определяется редкоземельной подсистемой и скашиванием (spin-flip) подрешеток железа. Последний процесс растянут на диапазон полей порядка 10^6 Э, поэтому в интервале полей до $10^5 \cdot 2 \cdot 10^5$ Э можно считать, что

$$\mathbf{M}_{Fe} = \chi_{\perp} \mathbf{H}, \quad (4.11)$$

где χ_{\perp} — перпендикулярная восприимчивость железной подрешетки. Если пренебречь χ_{α}^{VV} , то измерение намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $H \parallel c$ (рис.4.8) дает значение $\chi_{\perp} \approx 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / (\text{г} \cdot \text{Э})$, что соответствует полю обмена антиферромагнитной подсистемы железа $H_E \sim 700$ кЭ.

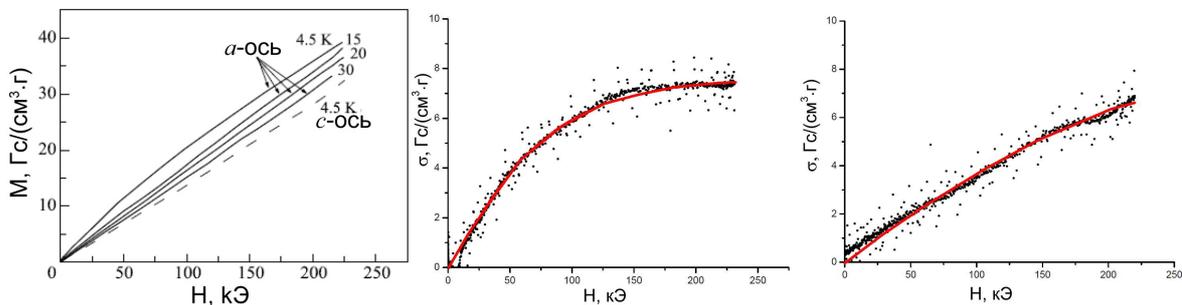


Рис.4.8 а) Экспериментальные зависимости намагниченности ферробората неодима от магнитного поля для двух ориентаций магнитного поля: вдоль c -оси и в базисной плоскости (вдоль a -оси) при различных температурах. Экспериментальные данные получены А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Поповым, Г.П. Воробьевым в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ. Путем вычитания из зависимостей для a -оси постоянного наклона (линейная зависимость для атома железа) получены зависимости намагниченности для ионов неодима, приведенные на рисунках б) ($T=4,5$ К) и в) $T=15$ К. Красными линиями показаны теоретические зависимости, рассчитанные по формуле 4.12.

С учетом сделанных выше замечаний полная намагниченность системы редкоземельных ионов, получаемая суммированием (4.10) по i равна (в расчете на одну молекулу):

$$M_{\perp}^{ND} = \frac{g_{\perp} \mu_B}{2} \frac{H_{\perp}}{H_{eff}} \text{th} \left(\frac{g_{\alpha} \mu_B H_{eff}}{2kT} \right) + \chi_{\perp}^{VV} H_{\perp}, \quad (4.12)$$

$$M_c^{ND} = \chi_c^{VV} H_c,$$

где $H_{eff} = \sqrt{H_{exch}^2 + H_{\alpha}^2}$.

Полная намагниченность образца $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ равна

$$\mathbf{M}_{total} = \mathbf{M}_{Fe} + \mathbf{M}_{Nd}, \quad (4.13)$$

где M_{Fe} и M_{Nd} определяются формулами (4.11) и (4.12).

Формулы (4.11 – 4.13) хорошо согласуются с экспериментально измеренными изотермами намагниченности $M(H)$ для трех направлений магнитного поля. Используя в качестве обменного поля между редкоземельной и железной подрешеткой $H_{exch} \approx 60$ кЭ (поле, в котором электрическая поляризация и магнитострикция меняют знак (рис.4.5 в, 4.6 в), теоретическое обоснование чему будет дано ниже), по величине расщепления $\Delta = g_{eff} \mu_B H = 8.8 \text{ см}^{-1}$ из оптического эксперимента [63] оцениваем эффективный g -фактор $g_{\perp} \approx 2.7$. С использованием этих данных в пренебрежении ван-флекковской восприимчивостью формулы (4.11 – 4.13) хорошо описывают экспериментальные кривые (рисунок 4.8).

Полученные из анализа магнитных зависимостей знания о магнитной подсистеме ферробората неодима позволяют более детально обсудить магнитоэлектрические зависимости (рис. 4.5, 4.6).

Рассмотрим сначала случай $\mathbf{H} = (H_x, 0, 0)$. Предполагая, что при $H_x = 0$ в образце существуют домены с векторами \mathbf{L} , ориентированными вдоль трех легких осей, легко убедиться, что усреднение по этим доменам (предполагается, что они обладают равными суммарными объемами) обращает компоненты поляризации $\langle \mathbf{P}_i \rangle$ в ноль, где $\langle \rangle$ – знак усреднения. С ростом поля происходит смещение границ доменов и переориентация спинов железа к оси y (как это обычно происходит в антиферромагнетиках за счет анизотропии восприимчивости) так, что при $H_x \geq 10$ кЭ в образце устанавливается однородное состояние с $\mathbf{L} = (0, L_y, 0)$ и с соответствующим максимумом величины P_x . На рисунке 4.5 в) обращает на себя внимание скачок компоненты P_x при $H \approx 10$ кЭ, который естественно связать со спин-флопом в домене с исходным состоянием $\mathbf{L} = (L_x, 0, 0)$.

При $H > 10$ кЭ имеем $\mathbf{L} = (0, \pm L, 0)$, $m_{1x} = m_{2x}$, $m_{1y} = -m_{2y}$, $m_{1z} = m_{2z} \approx 0$, поэтому

$$P_x(H \parallel x) = c_3 g_{\perp} \mu_B \left(\frac{H^2 - H_{exch}^2}{H_{exch}^2 + H^2} \right) th \left(\frac{g_{\perp} \mu_B \sqrt{H_{exch}^2 + H^2}}{2kT} \right). \quad (4.14)$$

Зависимость (4.14) объясняет обращение в ноль электрической поляризации при $H = H_{exch} = 60$ кЭ (Рис. 4.5 в), и качественно соответствует изменениям в форме зависимости при различных температурах.

Рассмотрим случай $\mathbf{H} = (0, H, 0)$, в котором спины ионов железа переориентируются к оси x , рисунок 4.5 в (синяя кривая). При $H > 10$ кЭ имеем $\mathbf{L} = (0, \pm L, 0)$, $m_{1y} = m_{2y} = m_{\parallel}$, $m_{1x} = -m_{2x} = m_{\perp}$, $m_{1z} = m_{2z} \approx 0$, поэтому

$$P_x(H \parallel y) = -P_x(H \parallel x), \quad (4.15)$$

где $P_x(H \parallel x)$ определяется формулой (4.14). Формула (4.15) качественно правильно передает полевою зависимость электрической поляризации $P_x(H \parallel y)$ в интервале полей от 10 кЭ до 70-80 кЭ с тем же значением $H_{exch} \approx 50$ кЭ.

4.3.3 Ферробораты с конкурирующими магнитными анизотропными взаимодействиями

Наряду с простыми случаями ферроборатов с легкоосной и легкоплоскостной анизотропиями в отдельный класс следует выделить составы, в которых могут реализоваться в спонтанном состоянии оба типа анизотропий. Такое происходит в случае наличия конкуренции между анизотропией редкоземельной и железной подсистем (как в ферроборате гадолиния), особенностей энергетического спектра редкоземельного иона, приводящего к зависимости его анизотропии от температуры (как в ферроборате гольмия) или наличия двух типов редкоземельных ионов с различным типом анизотропий (в смешанных составах, например $(Er_{1-x}Tb_x)Fe_3(BO_3)_4$).

Для ферроборатов гадолиния и гольмия характерны следующие фазовые переходы: спонтанный спин-переориентационный переход ниже температуры T_{SR} которого система переходит в легкоосное состояние, переход индуцированный магнитным полем || с-оси переход типа «спин-флоп», индуцированный магнитным полем в базисной плоскости возвратный переход в легкоплоскостное состояние (рис.4.9).

Редкоземельная подсистема, находящаяся в поле (4.3) дает следующий вклад в энергию подсистемы гадолиния:

$$W_{Gd} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{H_{eff}^i} M_{Gd}(H_{eff}^i) dH_{eff} = -\frac{kT}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{x_i} B_J(x) dx \quad (4.16)$$

где суммирование ведется по двум парамагнитным подсистемам $i=1,2$, $B_j(x)$ – функция Бриллюэна.

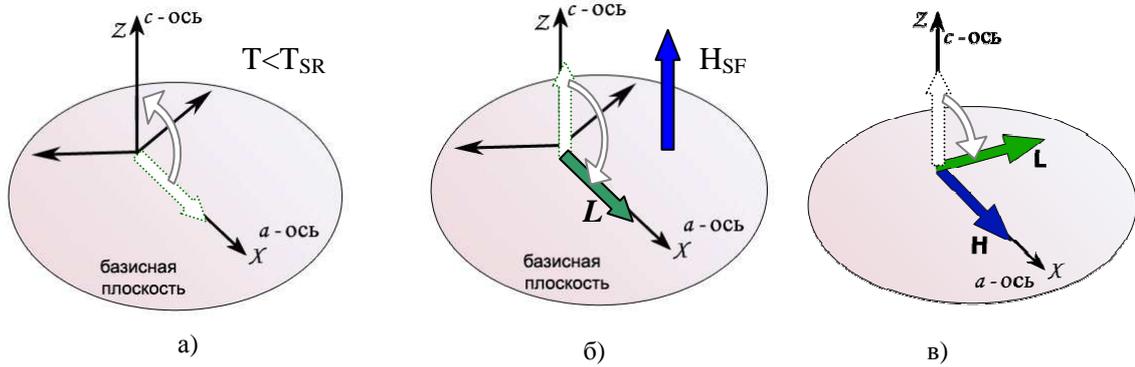


Рис. 4.9. а) спонтанный спин-переориентационный переход в легкоосное состояние при $T < T_{SR}$ б) индуцированный магнитным полем H_{SF} переход типа «спин-флоп» в) индуцированный магнитным полем в базисной плоскости возвратный переход в легкоплоскостное состояние.

При спонтанной спиновой переориентации ($T_{SR}=10$ К) константа одноосной анизотропии, слагающаяся из вкладов железной K^{Fe} редкоземельной подсистем K^{Gd} меняет знак:

$$K^{Fe} + K^{Gd}(T_{SR}) = 0 \quad (4.17)$$

Здесь делается естественное допущение, что температурная зависимость существенна только для редкоземельной подрешетки (и именно она ответственна за переход при T_{SR}), а параметры анизотропии железной подсистемы в районе спиновой переориентации зависят от температуры значительно слабее.

Полагая $H = 0$ в (4.3) и разлагая (4.16) в ряд по δH^i с точностью до членов 2-го порядка, получим вклад парамагнитной подсистемы гадолиния $K^{Gd}(T)$:

$$K^{Gd}(T) = \alpha \cdot H_{exch} g \mu_B J \cdot B_j \left(\frac{g \mu_B J H_{exch}}{kT} \right) \equiv \alpha \cdot A(T) \quad (4.18)$$

где g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, $J=7/2$ – квантовое число полного момента количества движения иона гадолиния, α – малый параметр порядка $\delta H / H_{exch}$.

При ориентации внешнего магнитного поля $H \parallel c$ в работах [61,64,65] в ферроборате гадолиния наблюдался спин-флоп переход. Поле перехода, зависело от температуры, что объясняется зависящим от температуры вкладом редкоземельной подсистемы $K^{Gd}(T)$ в полную анизотропию:

$$K^{Fe} + K^{Gd}(T_{SF}) = -\frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})}{2} H_{SF}^2 \quad (4.19)$$

Уравнения (4.17–4.19) позволяют оценить величины K^{Fe} и α , используя экспериментальные данные работ [61,64,65] $T_{SR} = 10K$, $H_{SF} = 8kЭ$, $T_{SF} = 4,2K$, $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} \approx 0.85\chi_{\perp}$, $\chi_{\perp} \approx \frac{15\mu_B}{2H_E}$, $2H_E \approx 1.5 \cdot 10^6 Э$. Получаем $K_1^{Fe} = 15000 \frac{эрг}{2}$, $\alpha \approx -0.004$.

В работе [64] обнаружен весьма интересный новый переориентационный переход спинов от с-оси к базисной плоскости, происходящий при $T < T_{SR}$ и в магнитном поле $\vec{H} \perp c$. Это довольно необычный и неожиданный переход, так как, на первый взгляд, нет причин, которые бы его вызывали: как в начальном состоянии «легкая ось» ($\theta = 0$), так и в конечном «легкая плоскость» $\theta = \frac{\pi}{2}$ внешнее магнитное поле ориентированно перпендикулярно вектору антиферромагнетизма \vec{L} (в фазе «легкая плоскость» спины свободно вращаются в плоскости, поэтому условие минимума энергии для антиферромагнетика $(\vec{L} \cdot \vec{H}) = 0$ автоматически выполняется уже в очень слабых полях).

Можно показать, что причина такого поведения кроется в том, что редкоземельный вклад в энергию анизотропии зависит также и от внешнего магнитного поля H . Полагая в векторной сумме полей (4.3) $H \neq 0, H \perp c$ и разлагая (4.18) в ряд по δH^i с точностью до членов 2-го порядка, получим вклад в анизотропию от парамагнитной подсистемы гадолиния $K_{Gd}(T, H)$:

$$K^{Gd}(T, H) \approx \alpha \cdot \frac{g\mu_B J H_{exch}^2}{\sqrt{(H_{exch}^0)^2 + H^2}} \cdot B_J \left(\frac{g\mu_B J \sqrt{(H_{exch}^0)^2 + H^2}}{kT} \right) \equiv \alpha A(T, H) \quad (4.20)$$

Как и при рассмотрении спонтанного спин-ориентационного перехода при температуре T_{SR} (формула 4.17) полная константа анизотропии обращается в ноль, но теперь нужно учитывать полевую зависимость (4.20). Фактически, это уравнение $A(T, H) = const$ представляет собой уравнение границы, отделяющей между собой фазы $\{\theta = 0\}$ и $\left\{\theta = \frac{\pi}{2}\right\}$ на плоскости $T-H$. Из рисунка 4.10 видно, что зависимость (4.20) качественно объясняет наличие возвратного перехода: магнитное поле, уменьшая по модулю величину K^{Gd} , как бы «возвращает» кристалл в область более высоких

температур. Систематическое отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой в сторону меньших критических полей, возможно, связано с тем, что в (4.3) не учитывалось поле диполь-дипольного $R-Fe$ взаимодействия со стороны решетки железа, учет которого требует дополнительных численных расчетов: суммирования по всем узлам, занимаемым ионами железа.

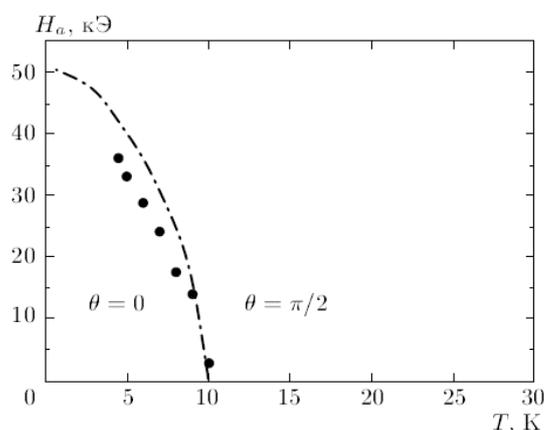


Рис.4.10. Фазовая диаграмма $GdFe_3(BO_3)_4$ в координатах Т-Н: точки – экспериментальная зависимость, штрих-пунктирная прямая – теоретическая зависимость.

Таким образом, механизм возвратного перехода связан с уменьшением (подавлением) в магнитном поле редкоземельного вклада в энергию анизотропии, стабилизирующего одноосное состояние при низких температурах.

Фазовые переходы в ферроборате гольмия феноменологически весьма схожи: при температуре спиновой переориентации $T_{SR}=5$ К, наблюдается спонтанный переход в легкоосное состояние, также наблюдаются спин-флоп и возвратный переходы. Специфика иона Ho^{3+} состоит в том, что его спектр в кристаллическом и обменном полях [373] качественно отличается от эквидистантного спектра Gd^{3+} . При этом, однако, ферроборат гольмия не демонстрирует такой сильной анизотропии магнитных свойств [372, 374] как Tb или Dy ферробораты, у которых сразу ниже T_N R-подсистема стабилизирует одноосное состояние [365, 375]. В $HoFe_3(BO_3)_4$, по-видимому, вклад в магнитные свойства четырех нижних и достаточно близко лежащих друг к другу уровней (0, 8, 14, 18, ... см⁻¹ [372]) не является сильно анизотропным, т.е. имеет место своеобразная компенсация от разных пар уровней (переходов). Этим, в определенной степени, можно объяснить более низкую температуру T_{SR} , чем в $GdFe_3(BO_3)_4$, и относительно слабую магнитную анизотропию.

В системе $(Er_{0.75}Tb_{0.25})Fe_3(BO_3)_4$ при $T \rightarrow 0$ условие фазового перехода (4.7) принимает вид:

$$-x \cdot \frac{\mu_{Tb} H_{exch}}{2} (|1+h| + |1-h|) - \frac{\chi_{\parallel} H^2}{2} + K_{Fe} = -x \cdot \mu_{Tb} H_{exch} h - (1-x) \mu_{Er} H'_{exch} - \frac{\chi_{\perp} H^2}{2},$$

где $x=0.25$ объемная доля ионов тербия. Учтено, что при опрокидывании спинов ионов железа в базисную плоскость ионы эрбия намагничиваются полем $f-d$ обмена до насыщения, причем поле $f-d$ обмена для ионов эрбия $H'_{exch} \approx 25$ Э иное, нежели для тербия (Таблица 4.3).

Уравнение (4.8) преобразуется:

$$\frac{\Delta \chi H_{exch} h^2}{2\mu_f} + x \cdot h + (1-x) \frac{\mu_{Er} H'_{exch}}{\mu_{Tb} H_{exch}} + \left(\frac{K_{Fe}}{\mu_f H_{exch}} - 1 \right) = 0$$

и для оценки величины спин-флопа получаем:

$$H \approx H_{exch} \left(1 - (1-x) \frac{\mu_{Er} H'_{exch}}{\mu_{Tb} H_{exch}} \right) \approx H_{exch} \left(1 - 0.75 \cdot 0.5 \frac{10\mu_B}{10\mu_B} \right) \approx 0.6 H_{exch},$$

то есть поле спин-флопа для смешанного состава будет составлять около 60 процентов от поля, что выполняется при низких температурах.

Из сравнения фазовых диаграмм $H_{cr}(T)$ для обоих составов видно, что пороговые поля для эрбий-замещенного ферробората тербия существенно меньше, чем у чистого $TbFe_3(BO_3)_4$ из-за вклада в анизотропию от легкоплоскостных ионов Er^{3+} . Наклон $H_{cr}(T)$ замещенного состава меньше чем в $TbFe_3(BO_3)_4$, что указывает на тенденцию к переходу в легкоплоскостное состояние при увеличении содержания Er^{3+} . Для данной концентрации Er ($1-x=0.75$) спонтанная переориентация спинов от c -оси к базисной плоскости в замещенном составе не реализуется.

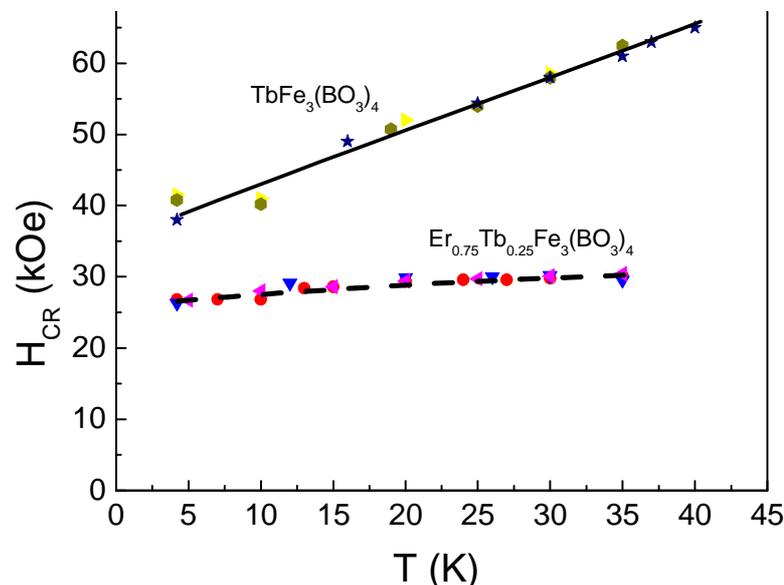


Рис. 4.11 Зависимость критического поля спин-флопа для ферробората тербия и смешанного состава [271]

Таблица 4.3 Значения обменных $f-d$ полей в ферроборатах в зависимости от типа R-иона. Теоретические значения полей H_{fd}^{isotr} (изотропная часть) рассчитаны через $H_{fd}^{Gd} \approx 70$ кЭ [376])

	g_J	$\frac{g_{Gd} - 1}{g_{Gd} - 1} \cdot \frac{g_J - 1}{g_J} = 2 \frac{g_J - 1}{g_J}$	$H_{fd}^{isotr} = 2 \frac{g_J - 1}{g_J} H_{fd}^{Gd}$, кЭ	$ H_{fd}^{exp} $, кЭ магн. и опт. св-ва	$ H_{fd}^{exp} $, кЭ магнито- электр. св- ва
<i>Ce</i>	6/7	-1/3	-23		
<i>Pr</i>	4/5	-1/2	-35	115 [366]*)	
<i>Nd</i>	8/11	-3/4	-53	79 [377]	55 [367]
<i>Pm</i>	3/5	-4/3	-93		
<i>Sm</i>	2/7	-5	-350		
<i>Gd</i>	2	1	70	70 [376,378]	
<i>Tb</i>	3/2	2/3	47	35-38 [379; 377]	
<i>Dy</i>	4/3	1/2	35	25 [380]	
<i>Ho</i>	5/4	2/5	28	25 [381]	20
<i>Er</i>	6/5	1/3	23	16.5 [377]	
<i>Tm</i>	7/6	2/7	20		
<i>Yb</i>	8/7	1/4	18		

*⁾ Сильное отличие реального обменного поля на ионе Pr^{3+} от его изотропной части, указанной в четвертом столбце, связано с большим анизотропным вкладом $f-d$ обмена, установленным для $PrFe_3(BO_3)_4$ на основе оптических данных [380].

4.4 Различные факторы, влияющие на величину магнитоэлектрических эффектов в редкоземельных ферроборатах

В пункте 4.2 были объяснены с позиций симметрии качественные особенности магнитоэлектрических зависимостей: возникновение/исчезновение электрической поляризации, а также смена ее знака. В этом разделе будут проведен анализ основных факторов влияющих на величину электрической поляризации в редкоземельных ферроборатах.

4.4.1 Вклады подсистем ионов редкой земли и ионов железа в магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов

Для того чтобы исследовать влияние типа редкоземельного иона на магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов, необходимо уметь отделять редкоземельный вклад от фона, создаваемого подсистемой ионов железа. Поэтому в качестве модельного объекта был взят ферроборат иттрия $YFe_3(BO_3)_4$, в котором существует всего одна магнитная подсистема – ионы железа, характеризуемые параметром порядка L . При этом в формулах (4.1) и (4.2) компоненты намагниченности ионов редкой земли полагаются равными нулю: $m_{ix} = m_{iy} = m_{iz} = 0$. С учетом легкоплоскостной анизотропии ферробората иттрия $L_z=0$ компоненты поляризации и магнитоупругости в плоскости пропорциональны произведениям L_x, L_y : $(P_a, P_b) \sim (L_x^2 - L_y^2; L_x L_y)$, $(u_{xx} - u_{yy}) \sim (L_x^2 - L_y^2)$.

При переориентации антиферромагнитного вектора L под действием магнитного поля изменяется соотношение между компонентами антиферромагнитного вектора в плоскости и должны наблюдаться коррелированные между собой аномалии в магнитоэлектрических и магнитоупругих зависимостях, что подтверждается экспериментально (рис.4.12).

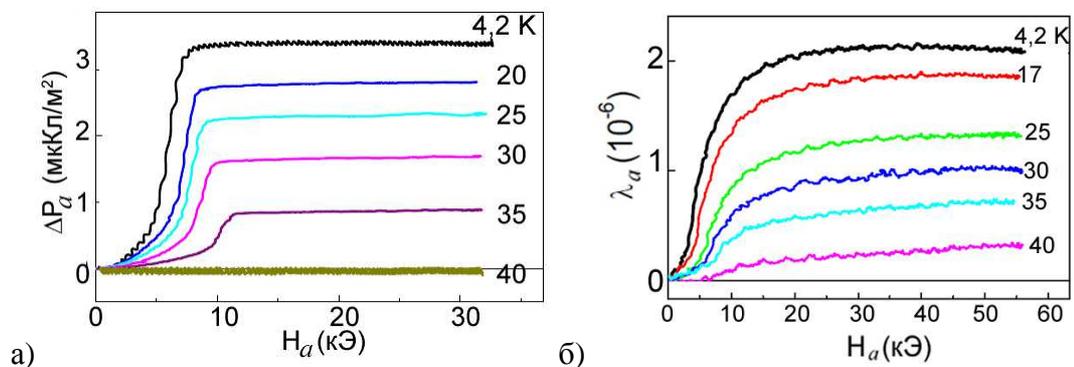


Рис. 4.12. а) Магнитоэлектрические и б) магнитоупругие зависимости при различных температурах для ферробората иттрия $YFe_3(BO_3)_4$, измеренные вдоль a -оси кристалла [57]. Экспериментальные данные получены А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Поповым, Г.П. Воробьевым в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ

Характерные величины скачков поляризации составляют около 3 мкКл/м^2 .

Как видно из таблицы 4.4, при замене ионов иттрия редкоземельными элементами, величина поляризации для ряда редкоземельных ферроборатов может на порядки превосходить таковую в $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, что, очевидно, связано с появлением слагаемых, содержащих отличные от нуля компоненты намагниченности R-ионов $m_{i\alpha}$ (формула 4.1). Так же, как и в случае $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в редкоземельных ферроборатах наблюдается корреляция магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, однако величина магнитострикции не так сильно зависит от типа редкоземельного иона, как электрическая поляризация.

R ион	P max, мкКл/м ²
Nd	>700*
Sm	400
Ho	>200*
Eu	25
Er	10
Gd	9
Pr	5
Y	3
Tb	1

* Данные соединения не демонстрируют насыщения в доступном для измерений диапазоне до 250кЭ.

Таблица 4.4 Максимальных значения электрической поляризации, наблюдаемые в диапазоне магнитных полей до 100 кЭ и температур 4,2-300 К (данные получены А.М. Кадомцевой, Ю.Ф. Поповым, Г.П. Воробьевым в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ)

4.4.2. Связь анизотропии редкоземельного иона с величиной магнитоэлектрических эффектов в феррборатах

Как следует из формул (4.1) и (4.2), определяющую роль в магнитоупругих и магнитоэлектрических свойствах редкоземельных феррборатов играет анизотропия редкоземельного иона. Так, для феррбората гадолиния с изотропным S-ионом ниже T_N величина электрической поляризации была невелика и близка к наблюдаемой для $YFe_3(VO_3)_4$ (рис. 4.12), так как ионы гадолиния находятся в S-состоянии ($^8S_{7/2}$) и связь с кристаллической решеткой мала.

Для легкоплоскостных феррборатов неодима и самария возникающая в магнитных полях электрическая поляризация, имела максимальную для феррборатов величину и достигала значения ~ 500 мкКл/м² (рис.4.13). Меньших, но все же значительных величин порядка десятков мкКл/м² достигает электрическая поляризация для ионов Eu и Ho (при $T > 5K$), также имеющих анизотропию типа легкая плоскость.

В случае сильноанизотропных ионов (Pr, Tb, Dy), а также Ho (при $T < 5K$), реализуется легкоосная магнитная структура, спины ионов Fe^{3+} упорядочиваются ниже T_N вдоль тригональной с-оси кристалла, вызывая антиферромагнитную поляризацию редкоземельных ионов за счет f-d- обмена. Отметим, что скачки электрической поляризации не превышают десятка мкКл/м² [57] и близки к наблюдаемым для Fe-подсистемы, что связано с обращением в нуль редкоземельных вкладов в поляризацию при компонентах в базисной плоскости $m_{ix} = m_{iy} = 0$, несмотря на большую величину магнитного момента $m = m_z$ (см. формулу (4.1)).

4.4.3. Проявление поля f-d обмена в полевых зависимостях магнитоэлектрической поляризации.

В легкоплоскостных составах феррборатах неодима и самария в относительно небольших полях $< 10kЭ$ наблюдаются существенные изменения электрической поляризации, аналогичные тем, что наблюдались в феррборате иттрия (рис. 4.12), но значительно больших величин, что объясняется дополнительным вкладом в поляризацию от слагаемых, включающих магнитные моменты ионов редкой земли m_i .

Эти аномалии связаны с установлением однородного антиферромагнитного упорядочения во всем объеме кристалла, отличающегося от первоначального неоднородного состояния, в котором средние по объему величины поляризации должны равняться нулю. Первоначальное неоднородное состояние может быть связано как с

наличием антиферромагнитных доменов, так и с пространственно модулированными структурами вдоль c -оси, существование которых установлено для ферробората гадолиния [382] и ферробората неодима [383].

Как видно из рисунка 4.5 в, магнитоэлектрические зависимости ферроборатов неодима и самария наряду со сходством поведения в малых полях демонстрируют существенные различия при более высоких величинах магнитного поля. У ферробората самария величина поляризации насыщается в полях, меньших 10 кЭ и остается неизменной вплоть до самых высоких полей, доступных в эксперименте, в то время как у ферробората неодима поляризация меняет знак в поле ~ 50 кЭ. Аналогичное явление переключения знака поляризации наблюдалось нами в ферроборате гольмия при меньших полях 15-20 кЭ. Как было показано в пункте 4.3.2, данное явление может быть объяснено на основе модели, в которой ион редкой земли находится в поле, слагающемся из внешнего поля H и поля обмена, действующего со стороны подсистемы железа H_{Fe-R} в перпендикулярном направлении. Когда действие внешнего поля сравнивается с «подмагничивающим» действием поля обмена, происходит смена знака слагаемых $(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)$, что приводит и к смене знака магнитоэлектрической поляризации (формула 4.1 а).

Величина внешнего магнитного поля, которое способно переключить знак магнитоэлектрической поляризации и магнитострикции, определяется относительной величиной зеемановского вклада в энергию иона по сравнению с обменным взаимодействием Fe-R. Последнее обусловлено взаимодействием спиновых моментов ионов редкой земли S_f и ионов железа $S_{Fe} : \lambda S_f S_{Fe}$, где λ – коэффициент, зависящий от расстояний и углов связи в «молекуле» $R^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$. В то же время внешнее поле H действует на полный момент, и его вклад в энергию определяется g -фактором Ланде: $\mu_B g_R J_R H$. Чем меньше g -фактор, тем больше должно быть внешнее поле, чтобы его действие сравнялось с действием поля обмена. Для ферробората самария с наименьшим g -фактором в редкоземельном ряду (табл. 4.3) переключения поляризации не происходит вплоть до самых высоких величин внешнего магнитного поля, доступных в эксперименте (250 кЭ). Слабое воздействие магнитного поля на основное состояние мультиплета Sm находится в хорошем соответствии с данными, полученными при измерении магнитных свойств ферробората Sm [56].

При малых внешних магнитных полях, магнитное состояние иона редкой земли определяется в основном полем $f-d$ обмена. Вклад в электрическую поляризацию пропорционален произведению поля $f-d$ обмена на магнитный момент иона.

Выводы

В заключение, перечислим основные результаты, полученные в данной главе:

- На основании метода неприводимых представлений кристаллографических групп кристаллов проведен анализ магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств кристаллов редкоземельных ферроборатов. Объяснены эффекты возникновения/исчезновения электрической поляризации при спонтанных и индуцированных спин-переориентационных переходах в легкоплоскостное/легкоосное состояние.
- Построены модели индуцированных магнитным полем фазовых переходов, при которых возникают магнитоэлектрические аномалии, в легкоосных, легкоплоскостных ферроборатах, а также в составах с конкурирующей анизотропией. Показано, что определяющую роль в таких переходах играет поле обмена между подсистемами ионов железа и редкой земли (*f-d* обмен).
- Проведен анализ основных факторов, влияющих на величину магнитоиндуцированной поляризации в ферроборатах: основное состояние и тип магнитной анизотропии редкоземельного иона, а также поле *f-d* обмена. Показано, что наибольшие величины магнитоиндуцированной поляризации должны наблюдаться у ферроборатов, анизотропия которых соответствует типу «легкая плоскость» (ферробораты Sm и Nd). Полученные выводы могут быть распространены за пределы данного класса на изоструктурные составы (алюмобораты, хромобораты), а также на другие типы кристаллов тригональной, тетрагональной и гексагональных сингоний. Также показано, что для магнитоэлектрических эффектов, проявляющихся в относительно небольших полях (до 10 кЭ) магнитоэлектрическая поляризация пропорциональна полю *f-d* обмена.

Результаты, изложенные выше, были опубликованы в 9 журнальных публикациях (список приведен ниже) и представлены на 9 докладах, прочитанных на всероссийских и международных конференциях 2005-2012 годов:

1. Звездин А. К., Кротов С. С., Кадомцева А. М., Воробьев Г. П., Попов Ю. Ф., Пятаков А. П., Безматерных Л. Н., Попова Е. Н., О магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолия $GdFe_3(BO_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ. – 2005. Т. 81. – С. 335-339
2. Zvezdin A.K., Kadomtseva A.M., Krotov S.S., Pyatakov A.P., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P. Magnetoelectric interaction and magnetic field control of electric polarization in multiferroics //JMMM. – 2006. – V.300. – iss.1. – P.224-228.

3. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.83. вып.11. – С.600-605.
4. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Пятаков А.П., Кувардин А.В., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Безматерных Л.Н. Исследование магнитоэлектрических взаимодействий в редкоземельных ферроборатах // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132. – №1. – С.134-137.
5. Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Магнитная анизотропия и магнитоэлектрические свойства ферроборатов $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ЖЭТФ. – 2009. – Т.136. – вып. 1(7). – С.80-86.
6. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камилов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов. // Физика Низких Температур. – 2010. – Т. 36. – вып. 6. – С. 640-653.
7. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Звездин А.К., Мухин А.А., Иванов В.Ю. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 138/ – Вып. 2. – С. 226-230.
8. Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Звездин А.К., Гудим И.А., Темеров В.Л., Безматерных Л.Н. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства легкоплоскостных ферроборатов с малым ионным радиусом // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – Вып. 5. – С. 930.
9. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.

Основные доклады

1. A.K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternyh, A.V. Kuvardin, E.A. Popova, Magnetoelectric interactions in multiferroics $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Moscow International Symposium on Magnetism. – 2005. – Books of Abstract. – P. 649.
2. A.P. Pyatakov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, L. Bezmaternykh, A.K. Zvezdin. Magnetoelectric interaction in multiferroic rare earth ferrobates. // EASTMAG-2007 “Magnetism on a nanoscale”, Abstract Book. – Kazan, 2007 – P.29.
3. A.M. Kadomtseva, Yu.F. Ivanov, A.A. Mukhin, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.M. Kuzmenko, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, A.S. Prokhorov, L.N. Bezmaternikh, Effect of the rare-earth ions on magnetoelectric, magnetoelastic and magnetic properties of $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Moscow International Symposium on Magnetism, Books of Abstract. – 2008. – P.625.
4. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Звездин А.К., Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Гудим И.А., Механизмы магнитоэлектрических взаимодействий в редкоземельных ферроборатах // XXXV Собрание по физике низких температур (НТ-35), Тезисы докладов. – 2009. – С.102.
5. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Symmetry and magnetoelectric interactions in multiferroics. // “Moscow International Symposium on Magnetism” Book of Abstracts”. - Moscow, 2011. – P. 810.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ магнитоэлектрических и магнитных свойств и структуры кристалла феррита висмута, в том числе микроскопических механизмов их возникновения. Показана взаимосвязь константы флексомагнитоэлектрического взаимодействия и константы антисимметричного обмена, обуславливающего слабый ферромагнетизм в феррите висмута. Одновременное существование спиновой циклоиды и локального скоса подрешеток, объясняется тем, что эти два явления связаны с независимыми дисторсиями, соответствующим ортогональным (полярным и аксиальным) модам кристалла. По величине магнитного момента в расчете на один ион железа иона $m_{Fe} \sim 0.09 \mu_B/Fe$ в $BiFeO_3$, проведена оценка константы флексомагнитоэлектрического взаимодействия $0,6 \text{ эрг/см}^2$, совпадающая с ранее проводимыми оценками [27] величины флексомагнитоэлектрического взаимодействия, полученными на основе данных о величине обменной жесткости и периоде спиновой циклоиды.
2. На основе флексомагнитоэлектрического механизма объяснена аномалия в магнитоэлектрических зависимостях для феррита висмута и $BaMnF_4$, наблюдающаяся при критическом магнитном поле подавления (или образования в случае $BaMnF_4$) циклоиды в виде скачка электрической поляризации. Оцененная величина добавочной поляризации, обусловленной флексомагнитоэлектрическим взаимодействием $\sim 20 \text{ мкКл/м}^2$ в феррите висмута согласуется с экспериментальными значениями скачка электрической поляризации в критическом поле фазового перехода. Также проведен теоретический анализ индуцированного магнитным полем фазового перехода из пространственно модулированной спиновой структуры в однородное состояние для произвольного направления магнитного поля по отношению к осям кристалла. Полученная зависимость величины критического магнитного поля разрушения циклоиды от его ориентации к с-оси согласуется с результатами экспериментов на образцах монокристаллов феррита висмута в сильных магнитных полях.
3. Дана теоретическая интерпретация экспериментов по наблюдению возникновения слабого ферромагнетизма феррита висмута при магнитном фазовом переходе, индуцированном магнитным полем. Объяснен ход кривой намагничивания,

который позволяет проследить процесс искажения и разрушения пространственно модулированной структуры внешним магнитным полем.

4. Дано теоретическое объяснение результатов наблюдений спектров антиферромагнитного резонанса ViFeO_3 в сильных магнитных полях (до 250 кЭ). Путем аппроксимации экспериментальных зависимостей получены значения параметров поля Дзялошинского-Мории магнитоэлектрической природы $H_{DM} = 1.19 \cdot 10^5$ Э и константы одноосной анизотропии $K_u = 6.6 \cdot 10^5$ эрг/см³.
5. Теоретически показано, что в тонких пленках феррита висмута при критических деформациях ~1% реализуется однородное антиферромагнитное состояние с отличными от нуля спонтанной намагниченностью и магнитоэлектрическим эффектом. Рассчитанные величины критических напряжений сжатия (1.7%) и растяжения (0.6%) согласуются с экспериментальными данными.
6. Экспериментально и путем численного моделирования показана взаимосвязь пространственной модуляции магнитного параметра порядка и электрической поляризации, играющая заметную роль в формировании микромагнитных структур, наряду с диполь-дипольным и обменным взаимодействиями, магнитной анизотропией и зеемановским взаимодействием. Данная взаимосвязь проявляется:
 - а) в смещении магнитных доменных границ и вертикальных линий Блоха под действием электрического поля;
 - б) в наклоне плоскости доменных границ;
 - в) в возникновении в пленках магнитных диэлектриков доменной структуры с одинаковой киральностью доменных границ;
 - г) в возможности зарождения и переключения магнитных вихрей в наночастицах.
7. Внешнее магнитное поле вызывает трансформацию структуры доменных стенок в пленках магнитных диэлектриков, имеющую характер фазового перехода первого рода из состояния с одинаковой киральностью доменных границ в состояние с противоположной киральностью соседних доменных границ. Изменение

киральности магнитной доменной границы приводит к переключению ее электрической поляризации. В пленках ферритов гранатов характерные поля фазового перехода лежат в диапазоне 10-100 Э.

8. На основании метода неприводимых представлений групп симметрии кристаллов проведен анализ магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств редкоземельных ферроборатов. Объяснены эффекты возникновения/исчезновения электрической поляризации при спонтанных и индуцированных спин-переориентационных переходах в легкоплоскостное/легкоосное состояние.
9. Построены теоретические модели индуцированных магнитным полем фазовых переходов, при которых возникают магнитоэлектрические аномалии, в легкоосных, легкоплоскостных ферроборатах, а также в составах с конкурирующей анизотропией. Показано, что определяющую роль в таких переходах играет поле обмена между подсистемами ионов железа и редкой земли ($f-d$ обмен).
10. Проведен анализ основных факторов, влияющих на величину магнитоиндуцированной поляризации в ферроборатах: основное состояние и тип магнитной анизотропии редкоземельного иона, а также поле $f-d$ обмена. Показано, что наибольшие величины магнитоиндуцированной поляризации должны наблюдаться у ферроборатов, анизотропия которых соответствует типу «легкая плоскость» (ферробораты Sm и Nd). Полученные выводы могут быть распространены за пределы данного класса на изоструктурные составы, а также на другие типы кристаллов тригональной, тетрагональной и гексагональных сингоний. Также показано, что для магнитоэлектрических эффектов в ферроборатах, проявляющихся в относительно небольших полях (до 10 кЭ) магнитоэлектрическая поляризация пропорциональна полю $f-d$ обмена.

Благодарности

Прежде всего, хотел бы выразить благодарность жене – Зое Александровне Пятаковой, без участия которой диссертация много бы потеряла: за огромную работу над дизайном рисунков, за редакторскую правку, ценные советы и замечания.

Также я благодарен своим учителям:

Анатолию Константиновичу Звездину,

Александрю Сергеевичу Логгинову (1940-2011)

Антонине Михайловне Кадомцевой (1929-2012)

и первым своим руководителям и наставникам:

Алексею Владимировичу Николаеву и Владимиру Николаевичу Онищуку

и всему коллективу кафедры физики колебаний.

Хотел бы также поблагодарить С.П. Вятчанина, В.П. Митрофанова и И.А. Биленко за ценные замечания по тексту диссертации.

Автор признателен за сотрудничество и дискуссии:

Г.В. Белокопытову (МГУ), М. Бибесу (Manuel Bibes, CNRS), М.И. Бичурину (НовГУ), А.А. Бушу (МИРЭА), Д. Виланду (D. Viehland), Г. П. Воробьеву (МГУ), З.В. Гареевой (ИФМК УНЦ РАН), К.А. Звездину (ИОФРАН), С.А. Звягину (Dresden High Magnetic Field Laboratory), В.Ю. Иванову (ИОФРАН), Т.Б. Косых (МГУ), С.С. Кротову (МГУ), Ф.В.Лисовскому (ИРЭРАН), Г.А. Мешкову (МГУ), В.Б. Митюхляеву (НИЦПВ), М.В. Мостовому (University of Groningen), А.А. Мухину (ИОФРАН), Е.П. Николаевой (МГУ), А.В. Николаеву (МГУ), В.В. Павлову (Физтех им. Иоффе), Р.В. Писареву (Физтех им. Иоффе), Ю.Ф. Попову (МГУ), Н.С. Перову (МГУ), А.С. Сергееву (МГУ), Д.А. Сечину (МГУ), М.П. Темирязовой (ИРЭРАН), Б.Ю. Терлецкому (МГУ), М. Токунаге (Massashi Tokunaga, University of Tokyo), Л.Ю. Фетисову (МГУ), Д.А. Филиппову (НовГУ), Д.И. Хомскому (Cologne University).

Список литературы

1. Hill N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104. – P. 6694–6709.
2. Fiebig M., Lottermoser Th., Frohlich D., Goltsev A.V., Pisarev R.V. Observation of coupled magnetic and electric domains. // *Nature*. 2002. – V.419. – P. 818-820.
3. Schmid H. Magnetolectric Effects in Insulating Magnetic Materials, the chapter from Introduction to complex mediums for optics and electromagnetic/ Werner S. Weiglhofer and Akhlesh Lakhtakia, Eds.//SPIE Press, Bellingham, WA, USA . – 2003. – P. 167-1957.
4. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *УФН*. – 2004. – Т. 174. - № 4. – С. 465-470.
5. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – P. R123–R152.
6. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials // *Nature*. – 2006. – V.442. – P.759.
7. Cheong S.-W. and Mostovoy M., Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. // *Nature Mater.* – 2007. –V. 6, P. 13.
8. Wang K.F., Liu J.-M., Ren Z.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders // *Advances in Physics*. 2009. V. 58, № 4. P. 321–448.
9. Picozzi S. and Ederer C. First principles studies of multiferroic materials // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21. – P. 303201
10. Звездин А.К., Пятаков А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т.179. - № 8 с. 897-904
11. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // *Physics*. – 2009. – V. 2. – P. 20.
12. Чупис И.Е. Прогресс в изучении сегнетомагнитных кристаллов // *Физика Низких Температур*. - 2010.–Т. 36. –С. 597-612 [Low Temperature Physics: 36, 477 - 2010.]
13. Chupis I. E. Ferroelectromagnets. Fifty years after discovery. // *ChemInform*. – 2011.- V. 42 issue 22.
14. Scott J.F. and Blinc R. Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics? // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2011. V. 23. – P. 113202
15. Смоленский Г.А., Чупис И.Е., Сегнетомагнетики // *УФН*. 1982. – Т.137. – С. 415-448.

16. O'Dell T.H. Magnetolectrics - a new class of materials// *Electronics and power.* – 1965. – V.11. – P. 266.
17. O'Dell T.H. The electrodynamic of magneto-electric media// *Amsterdam.* – 1970.
18. Magnetolectric interaction phenomena in crystals /Eds. Freeman A.J., Schmid H. // *London: Gordon&Breach, 1975*
19. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики // *Москва: Наука.* – 1982. – 224 с.
20. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique// *J. de Physique.* – 1894. – 3e série, III.
21. Богуславский С.А. Избранные труды по физике. – М.: Физматгиз, 1961. С. 1. Т. 40. С. 1035 – 1041.
22. Debye P., Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffect// *Z. Phys.* – 1926. – V. 35. – P. 300-301.
23. Tellegen B.D.H. The gyrator, a new electric network element//*Philips Res. Rep.* – 1948. – V. 3. – P. 81.
24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред, М.:Наука, 1992. – С.266.
25. Дзялошинский И.Е. К вопросу о магнитно-электрическом эффекте в антиферромагнетиках // *ЖЭТФ.* - 1959.– Т. 37. – С. 881-882.
26. Астров Д.Н., Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках // *ЖЭТФ.* 1960. – Т. 38. – С. 984
27. Folen V.J., G.T. Rado, Stalder E.W. Anisotropy of the magneto-electric effect in Cr_2O_3 //*Phys. Rev. Lett.* – 1961. – V. 6. – P. 607-608.
28. Попов Ю.Ф., Казей З.А., Кадомцева А.М. Линейный магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 в сильных магнитных полях// *Письма в ЖЭТФ.* – 1992. – Т.55. – С. 238-241.
29. Белов Д.В и др. Магнитоэлектрический эффект в спин-флоп фазе Cr_2O_3 и проблема определения магнитной структуры //*Письма в ЖЭТФ.* – 1993. – Т. 58. – вып. 8. – С. 603.
30. Туров Е.А. Может ли существовать в антиферромагнетиках магнитоэлектрический эффект со слабым ферромагнетизмом и пьезомагнетизмом? //*УФН.* – 1994. – Т. 164. – №3. – С. 325.
31. Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньшенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков // *Москва: Физматлит* – 1963. - 559 с.
32. Dubovik V.M., Tugushev V.V. Toroid moments in electrodynamic and solid state physics // *Physics Reports.* – 1990. – V. 187. – N 4. – P. 145-202.

33. Ginzburg V., Gorbatsевич A., Kopaev Yu., Volkov B. On the problem of superdiamagnetism, // *Solid St. Comm.* – 1984. – V. 50. – P.339.
34. Санников Д.Г., Желудев И.С. О возможности фазового перехода с возникновением спонтанного тороидного момента в борацитах никеля // *Физика твердого тела.* – 1985. – Т. 27. – С.1369-1372.
35. Schmid H. On Ferrotoroidics, Electrotoroidic, Magnetotoroidic and Piezotoroidic effects, // *Ferroelectrics.* – 2001. – V.252. – P. 41-50.
36. Попов Ю.Ф., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Техранчи М.М., Воробьев Г.П., Тимофеева В.А., Устинин Д.М. Магнитоэлектрический эффект и тороидальное упорядочение в кристаллах $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ // *ЖЭТФ.* – 1998. – Т. 114. – Вып. 1. – С. 263.
37. Копаев Ю.В. Тороидные упорядочения в кристаллах// *УФН.* – 2009. – Т. 179. – С. 1175–1190.
38. Горбацевич А.А., Омеляновский О.Е., Цебро В.И. Тороидное упорядочение в кристаллах и наноструктурах// *УФН.* – 2009. – Т. 179. – С. 887.
39. Попов Ю.Ф., Кадомцева А.М., Звездин А.К., Белов Д.В., Воробьев Г.П. Индуцирование магнитным полем тороидального момента в магнитоэлектрике Cr_2O_3 // *Письма в ЖЭТФ.* – 1990. – Т. 69. – С. 302.
40. Krotov S.S., Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Zvezdin A.K., Vorob'ev G.P., Belov D. V., Magnetolectric interactions and induced toroidal ordering in Cr_2O_3 // *JMMM.* – 2001. – V. 226-230. – P.963-964.
41. Таганцев А.К., Пиро-, пьезо-, ... и термополяризационный эффекты в ионных кристаллах // *УФН.* – 1987. – Т. 152. – С. 423.
42. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах// Москва: Наука. – 1983.
43. Ederer C., Spaldin N. Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals // *Physical Review B.* 2007. V. 76, № 21. P. 214404.
44. Spaldin N.A., Fiebig M., Mostovoy M. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect// *J. Phys. Cond Mat.* – 2008. – V. 20. – P. 434203
45. Popov A.I., Plokhov D.I., and Zvezdin A.K. Anapole moment and spin-electric interactions in rare-earth nanoclusters // *EPL.* – 2009. – V. 87. – P. 67004.
46. Plokhov D.I., Zvezdin A.K., Popov A.I. Macroscopic quantum dynamics of toroidal moment in Ising-type rare-earth clusters // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 184415.
47. Rado G.T., Ferrari J.M., Maisch W.G., Magnetolectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed $TbPO_4$ // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – P. 4041-4048.

48. Nénert G., Palstra T.T.M., Magnetic and magnetoelectric properties of $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 024415
49. Бичурин М.И., Петров В.М., Филиппов Д.А., Сринивасан Г., Нан С.В. Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах//Великий Новгород. – 2005. – 226с.
50. Fetisov Y. K., Srinivasan G., Electric field tuning characteristics of a ferrite-piezoelectric microwave resonator // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 143503.
51. Fetisov Y.K., Bush A.A.; Kamentsev K.E., Ostashchenko A.Y., Srinivasan G. Ferrite-Piezoelectric Multilayers for Magnetic Field Sensors // *IEEE Sensor Journal.* – 2006. – V.6. – P. 935- 938.
52. Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D., and Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions// *J. Appl. Phys.* – 2008. – V.103. – P. 031101
53. Ma J., Hu J., Li Zh., and Nan C.-W. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1062–1087
54. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Аграновская А.И. // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* –1961. –Т. 25. – С. 1333
55. Schmid H. Multiferroic magnetoelectrics // *Ferroelectrics.* 1994. - V. 162. - P. 317-338.
56. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Звездин А.К., Мухин А.А., Иванов В.Ю. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3\text{-VO}_{3.4}$ // *ЖЭТФ.* – 2010. – Т. 138 – Вып. 2. – С. 226-230.
57. Кадомцева А.М. и др. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // *Физика Низких Температур.* - 2010. - Т. 36. - С. 640-653.
58. Choi Y.J. et al, Cross-Control of Magnetization and Polarization by Electric and Magnetic Fields with Competing Multiferroic and Weak-Ferromagnetic Phases // *Physical Review Letters.* 2010. V. 105, № 9. P. 097201.
59. Головенчиц Е.И., Санина В.А. Индуцированный магнитным полем фазовый переход в мультиферроике $\text{Tb}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 2006. – Т. 84. – С. 222 - 2006.
60. Гуфан Ю.М., О вынужденном сегнетомагнетизме в магнитоупорядоченных пьезоэлектриках// *Письма в ЖЭТФ.* – 1968. – Т.8. – №5. – С. 271.
61. Levitin R.Z et al. Cascade of phase transitions in $\text{GdFe}_3\text{-VO}_{3.4}$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 2004. - Т. 79. - С. 531-534.
62. Панкрац А.И., Петраковский Г.А., Безматерных Л.Н., Баяков О.А., Антиферромагнитный резонанс и фазовые диаграммы гадолиниевого ферробората $\text{GdFe}_3\text{-VO}_{3.4}$ // *ЖЭТФ.* – 2004. - Т.126, С.887-897.

63. Chukalina E.P et al. Magnetic ordering of $\text{NdFe}_3\text{-BO}_{3.4}$ studied by infrared absorption spectroscopy // *Physics Letters A*. 2004. V. 322, № 3-4. P. 239–243.
64. Звездин А.К. и др. О магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолиния $\text{GdFe}_3\text{-BO}_{3.4}$ // *Письма в ЖЭТФ*. – 2005. Т. 81. – С. 335-339.
65. Kharlamova S.A., Ovchinnikov S.G., Balaev A.D., Thomas M.F., Lyubutin I.S., and Gavriluk A.G., Spin Reorientation Effects in $\text{GdFe}_3\text{-BO}_{3.4}$ Induced by Applied Field and Temperature // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2005. – V. 101. – N. 6. – P. 1098–1105.
66. Попов Ю. Ф., Кадомцева А. М., Воробьев Г. П., Мухин А. А., Иванов В. Ю., Кузьменко А. М., Прохоров А. С., Безматерных Л. Н., Темеров В. Л. Обнаружение спонтанной спиновой переориентации в ферроборатах $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3\text{-BO}_{3.4}$ с конкурирующим R-Fe обменом // *Письма в ЖЭТФ*. – 2009. – Т. 89. – №7. – С.405.
67. Васильев А.Н., Попова Е.А. Редкоземельные ферробораты $\text{RFe}_3\text{-BO}_{3.4}$ // *ФНТ*. – 2006. – Т. 32. – С. 968-984.
68. Popova M.N. Optical spectroscopy of low-dimensional rare-earth iron borates // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – P. 716–719.
69. Popova E.A., Volkov D.V., Vasiliev A.N., Demidov A.A., Kolmakova N.P., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N., Tristan N., Skouriski Yu., Büchner B., Hess C., and Klingeler R. Magnetization and specific heat of $\text{TbFe}_3\text{-BO}_{3.4}$: Experiment and crystal-field calculations // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V. 75. – P.224413.
70. Кадомцева А.М., Кротов С.С., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П. Изучение особенностей магнитоэлектрического поведения семейства мультиферроиков RMn_2O_5 в сильных магнитных полях // *ФНТ*. – 2006. – Т. 32. – С. 933.
71. Harris A. B., Kenzelmann M., Aharony A., and Entin-Wohlman O. Effect of inversion symmetry on the incommensurate order in multiferroic RMn_2O_5 - R=rare earth.// *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 014407.
72. Harris A.B., Aharony A. and Entin-Wohlman O. Order parameters and phase diagrams of multiferroics// *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – V. 20. – P. 434202.
73. Moskvina A.S., Drechsler S.-L. Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides. // *Eur Phys J*. – 2009. –V. 71. –P. 331.
74. Кротов С.С., Шнайдштейн И.В. Феноменология магнитоиндуцированного сегнетоэлектричества/ Москва Физический факультет МГУ. – 2011.
75. Садыков А.Ф. и др. Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика LiCu_2O_2 методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т. 92. – Вып. 8. – С. 580
76. Батуров Л.Н., Альшин Б.И., Ярмухамедов Ю.Н. // *ФТТ*. – 1978. – Т.20. – С. 2254.

77. Goto T., T. Kimura G. Lawes, A.P. Ramirez, and Y. Tokura, Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites, PRL, v. 92, n. 25, 257201 - 2004.
78. Мухин А.А. и др. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $\text{SmFe}_3\text{-VO}_{3.4}$ // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93. – №5. – С. 305-311.
79. Смирнов А.И., Хлюстиков И.Н. Магнитоэлектрические эффекты и эффект Штарка в антиферромагнитном Gd_2CuO_4 // УФН. – 1995. – Т. 165. – С. 1215–1219.
80. Туров Е.А., Николаев В.В. Новые физические явления в магнетиках, связанные с магнитоэлектрическим и антиферроэлектрическим взаимодействиями // УФН. – 2005. – Т. 175. – С. 457–473.
81. Pimenov A., Mukhin A. A., Ivanov V. Yu., Travkin V. D., Balbashov A. M. and Loidl A. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites // Nature Physics. 2006. V. 2, № 2. P. 97–100.
82. Мухин А.А, Иванов В.Ю., Травкин В.Д., Прохоров А.С., Волков А.А., Пименов А.В., Шуваев А.М., Лойдл А. Терагерцовая спектроскопия и магнитоэлектрические свойства мультиферроиков на основе манганитов// УФН. – 2009. – Т. 179. – С. 904–909.
83. Sushkov A.B. et al. Electromagnons in multiferroic RMn_2O_5 compounds and their microscopic origin// J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20. – P. 434210.
84. Mochizuki M., Nagaosa N. Theoretically Predicted Picosecond Optical Switching of Spin Chirality in Multiferroics // Physical Review Letters. 2010. V. 105, № 14. P. 147202.
85. Кричевцов В.В., Писарев Р.В., Селицкий А.Г. Электромагнитооптический эффект в феррите-гранате иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 41. – Вып. 6. – С. 259-261.
86. Кричевцов Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В. Линейное и квадратичное по электрическому полю невзаимное вращение плоскости поляризации света в антиферромагнетике Cr_2O_3 // Письма в ЖЭТФ. – 1986. – Т. 44. – С. 471 - 1986. [JETP Lett. – 1986. – V. 44. – N.10. – P. 608]
87. Pisarev R. V., Krichevstov B.B., Pavlov V.V., Selitsky A.G. Electromagneto-optical effects in ferri- and antiferromagnets// J. Magn. Soc. Jpn. – 1987. – V. 11. – N. S1. – P. 33-38.
88. Saito M. et al. Periodic rotation of magnetization in a non-centrosymmetric soft magnet induced by an electric field. // Nature materials. Nature Publishing Group, 2009. V. 8, № 8. P. 634–638.
89. Jung J. H. et al. Optical Magnetoelectric Effect in the Polar GaFeO_3 Ferrimagnet // Physical Review Letters. 2004. V. 93, № 3. P. 037403.
90. Kida N. et al. Optical Magnetoelectric Effect in a Submicron Patterned Magnet // Physical Review Letters. 2005. V. 94, № 7. P. 077205.

91. Агальцов А.М. Горелик В.С., Звездин А.К., Мурашев В.А., Раков Д.Н. Температурная зависимость второй оптической гармоники в сегнетомагнетике феррите висмута// Краткие сообщения по физике ФИАН. – 1989. – №5. – С. 37
92. Акципетров О.А., Брагинский О.В., Есиков Д.А. Нелинейная оптика гиротропных сред: ГВГ в редкоземельных феррит-гранатах// Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17. – №3. – С. 320.
93. Pavlov V.V., Pisarev R.V., Kirilyuk A., Rasing Th. Observation of a Transversal Nonlinear Magneto-Optical Effect in Thin Magnetic Garnet Films //Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – P.2004–2007.
94. M.S. Kartavtseva, Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Murzina T.V., Savinov S.A., Barthélémy A., BiFeO₃ thin films prepared using metalorganic chemical vapor deposition // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – N. 16. – P. 6416–6421.
95. Aktsipetrov O. A. Surface nonlinear optics and nonlinear magneto-optics// Journal of the optical society of America B-Optical Physics. – 2011. – V.28. – Iss. 12. – P. A27-A37.
96. Ramirez M.O. et al. Magnon sidebands and spin-charge coupling in bismuth ferrite probed by nonlinear optical spectroscopy // Physical Review B. – 2009. – V. 79 – № 22. – P. 224106.
97. Fröhlich D., Leute St., Pavlov V.V., Pisarev R.V. Nonlinear Optical Spectroscopy of the Two-Order-Parameter Compound YMnO₃ // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 3239.
98. Goltsev A.V., Pisarev R.V., Lottermoser T., Fiebig M. Structure and interaction of antiferromagnetic domain walls in hexagonal YMnO₃ // Phys.Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 177204.
99. Kartavtseva M.S., Gorbenko O. Yu., Kaul A.R., Murzina T.V., Savinova S.A., Aktsipetrov O.A. Strain-induced effects in phase transitions in thin films of multiferroic BiFeO₃ probed by optical second-harmonic generation // Journal of Materials Research – 2007.-V. 22. - P. 2063-2067
100. Meier D., M. Maringer, Th. Lottermoser, P. Becker, L. Bohaty', and M. Fiebig, Observation and Coupling of Domains in a Spin-Spiral Multiferroic // Physical Review Letters. 2009. – V. 102. – № 10. – P. 107202.
101. Lee J. H. et al. A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling. // Nature. 2010. – V. 466. – № 7309. P. 954–958.
102. Meier D., Leo N., Yuan G., Lottermoser Th., Fiebig M., Becker P., Bohaty' L. Second harmonic generation on incommensurate structures: The case of multiferroic MnWO₄ // Physical Review B. – 2010. – V. 82. – № 15. – P. 155112.
103. H. Matsuura, H. Yokota, R. Haumont, J. M. Kiat, and Y. Uesu, SHG Microscope Observations of Domain Structures of Multiferroic BiFeO₃ Single Crystal // Ferroelectrics. – 2010. – V. – 410. – № 1. – P. 59–62.

104. Fiebig M., Fröhlich D., Sluyterman G., Pisarev R.V. Domain topography of antiferromagnetic Cr₂O₃ by the second harmonic generation // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V.66. – P. 2906
105. Aken B. B. Van, Rivera J.-P., Schmid H., Fiebig M. Observation of ferrotoroidic domains. // *Nature.* – 2007. – V. 449. – № 7163. – P. 702–705.
106. Барьяхтар В.Г., Львов В.А., Яблонский Д.А., Теория неоднородного магнитоэлектрического эффекта // *Письма в ЖЭТФ.* –1983. – Т. 37. - С. 565-567
107. Eliseev E.A. et al. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics // *Physical Review B.* 2011. V. 84, № 17. P. 174112.
108. Sparavigna A., Strigazzi A., Zvezdin A., Electric-field effects on the spin-density wave in magnetic ferroelectrics // *Phys Rev B.* –1994. – Т. 50, С. 2953.
109. Пикин С.А., Любутин И.С. Увеличение электрической поляризации в мультиферроике, индуцированное флексоэлектрическим эффектом // *Письма в ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 96. – С. 257–261.
110. Pyatakov A.P. and Zvezdin A.K., Flexomagnetolectric interaction in multiferroics. // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex System.* – 2009. - V. 71– P. 419.
111. Tanygin B.M. On the free energy of the flexomagnetolectric interactions// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2011. – V. 323, P. 1899-1902.
112. Mostovoy M. Ferroelectricity in Spiral Magnets // *Physical Review Letters.* 2006. V. 96, № 6. P. 067601.
113. Меньшенин В.В. Взаимосвязь солитонной решетки и электрической поляризации в оксидах RМn₂О₅ // *ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 135. – Вып. 2. – С. 265.
114. Popov Yu. F., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric BiFeO₃ in a strong magnetic field // *Ferroelectrics.* – 1994. – V. 162. – P.135.
115. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature.* – 2003. – V. 426. – № 6962. – P. 55–58.
116. Милов Е.В. и др. Обнаружение переключения спонтанной электрической поляризации в мультиферроике DyMnO₃ // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 85. – С. 610
117. Yamasaki Y. et al, Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric // *Physical Review Letters.* 2007. V. 98, № 14. P. 147204.
118. Meier D. et al. Observation and coupling of domains in a spin-spiral multiferroic // *PRL.* – 2009. – V. 102. – P. 107202
119. Newnham R. E., Kramer J. J., Schulze W. A. and Cross L. E. Magnetoferroelectricity in Cr₂BeO₄// *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49. – P. 6088.

120. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO₃. 1995. V. 144. P. 167–168.
121. Kimura T. Spiral Magnets as Magnetoelectrics //Annual Review of Materials Research. – 2007. – V. 37. – P. 387-413.
122. Tokura Y. and Seki S. Multiferroics with spiral spin orders. // Advanced materials - 2010. V. 22, № 14. P. 1554–1565.
123. Ishiwata Sh., Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet. // Science - New York, N.Y... 2008. V. 319, № 5870. P. 1643–1646.
124. Khvalkovskiy A.V., Grollier J., Locatelli N., Gorbunov Ya.V., Zvezdin K.A., and Cros V. Nonuniformity of a planar polarizer for spin-transfer-induced vortex oscillations at zero field, //Appl. Phys. Lett. – 2010. – V.96. – P.212507
125. Soda M., Ishikura T., Nakamura H., Wakabayashi Y., and Kimura Ts. Magnetic Ordering in Relation to the Room-Temperature Magnetoelectric Effect of Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ //PRL. – 2011. – V. 106. – P. 087201.
126. Arima T. Ferroelectricity Induced by Proper-Screw Type Magnetic Order// J. Phys. Soc. Jpn. – 2007. – V. 76. – P. 073702.
127. Nakajima T. et al. Spin Noncollinearity in Multiferroic Phase of Triangular Lattice Antiferromagnet CuFe_{1-x}Al_xO₂, //J. Phys. Soc. Jpn. – 2007. – V. 76. – P. 043709
128. Frontzek M. et al Magnetic excitations in the geometric frustrated multiferroic CuCrO₂ // Phys. Rev. B. – 2011. – V.84. – P. 094448.
129. Johnson R.D. et al. Giant Improper Ferroelectricity in the Ferroaxial Magnet CaMn₇O₁₂ //PRL. – 2012. – V. 108. – P. 067201
130. Gehring G. A. On the microscopic theory of the magnetoelectric effect // Ferroelectrics. – 1994. – V. 161. – P. 275.
131. Rado G.T. Mechanism of the Magnetoelectric Effect in an Antiferromagnet // Phys. Rev. Lett. – 1961. – V. 6. – P. 609.
132. Date M., Kanamori J., Tachiki M. Origin of Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ // J. Phys. Soc. Jpn. – 1961. – V. 16. – P. 2589.
133. Hornreich R.M., Shtrikman S. Statistical Mechanics and Origin of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ // Phys. Rev. – 1967. – V.161. – P. 506.
134. Sergienko I.A., Dagotto E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites // Phys Rev B. - 2006.–V. 73. – P. 094434.
135. Keffer F, Moriya T, Moriya. // Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in βMnS, Phys. Rev. – 1962. - V. 126, P. 896-900.

136. Москвин А.С., Бострем И.Г., Особенности обменных взаимодействий в ортоферритах-ортохромитах // ФТТ. – 1977. – Т. 19, С. 1616-1626.
137. Brink J. Van den, Khomskii D.I. Multiferroicity due to charge ordering // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20. – P. 434217.
138. Walker H. C., Fabrizio F., Paolasini L., et al., Femtoscale magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO₃. // Science - New York, N.Y... 2011. V. 333, № 6047. P. 1273–1276.
139. Rondinelli J. M., Stengel M., Spaldin N. A. Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures. // Nature nanotechnology. 2008. V. 3, № 1. P. 46–50.
140. Valencia S., Crassous A., Bocher L., et al. Interface-induced room-temperature multiferroicity in BaTiO₃. // Nature materials. Nature Publishing Group, 2011. V. 10, № 10. P. 753–758.
141. Duan C.-G., Jaswal S. S., and Tsymbal E.Y. //Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 047201
142. Meyerheim H. L., F. Klimenta, A. Ernst, K. Mohseni, S. Ostanin, M. Fechner, S. Parihar, I.V. Maznichenko, I. Mertig, and J. Kirschner Structural Secrets of Multiferroic Interfaces // Physical Review Letters. 2011. V. 106, № 8. P. 087203
143. Moore J.E. The birth of topological insulators. // Nature. Nature Publishing Group, 2010. V. 464, № 7286. P. 194–198.
144. Kopaev Yu.V., Gorbatsевич A. A., Belyavskii V. I., Charge and spin topological insulators // Crystallography Reports. – 2011. – V. 56. – N.5. – P. 848.
145. Qi X.L., Hughes T. L., and Zhang S.-Ch. Topological field theory of time-reversal invariant insulators// Phys. Rev. B. – 2008, - V. 78. – P. 195424.
146. Wilczek, F. Two applications of axion electrodynamics // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – P. 1799–1802.
147. Singh M. P., Ch. Simon, B. Raveau and W. Prellier, Growth of multiferroic superlattices // Phase Transitions. 2006. V. 79, № 12. P. 973–990.
148. Ogawa Y., Yamada H., Ogasawara T., T. Arima et al. Nonlinear Magneto-Optical Kerr Rotation of an Oxide Superlattice with Artificially Broken Symmetry // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 217403.
149. Geprags S., M. Opel, S. Goennenwein, R. Gross Multiferroic materials based on artificial thin film heterostructures // Philosophical Magazine Letters. 2007. V. 87, № 3-4. P. 141–154.
150. Krockenberger Y., J. S. Lee, D. Okuyama, H. Nakao, Y. Murakami, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Garnet superlattice as a transparent above-room-temperature polar magnet // Physical Review B. 2011. V. 83, № 21. P. 214414.

151. Звездин А.К. Поверхностный инвариант Лифшица и пространственно модулированные структуры в тонких пленках // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2002. – Т. 7, № 4.
152. Bode M., Heide M., von Bergmann K., et al. Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry // *Nature*. – 2007. – V. 447. – P. 190–193.
153. Serrate D., P. Ferriani, Y. Yoshida, et al. Imaging and manipulating the spin direction of individual atoms // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – V. 5. – P. 350.
154. Heide M, Bihlmayer G, Blügel S. Dzyaloshinskii-Moriya interaction accounting for the orientation of magnetic domains in ultrathin films: Fe/W(110) // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 140403(R).
155. Pyatakov A. P., Sechin D. A., Sergeev A. S., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Logginov A. S. and Zvezdin A. K., Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films // *Europhys. Letters*. – 2011. – V. 93. – P. 17001.
156. Catalan G., Seidel J., Ramesh R., Scott J.F. Domain wall nanoelectronics // *Reviews of Modern Physics*. 2012. V. 84, № 1. P. 119–156.
157. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В., Пятаков А.П. Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита граната // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – Т.86. – №2. – С.124-127.
158. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V.93. – P.182510.
159. Gareeva Z.V., Zvezdin A.K. Interacting antiferromagnetic and ferroelectric domain structures of multiferroics // *Phys. Status Solidi, RRL*. – 2009. – V. 3. – P. 79.
160. Gareeva Z.V., Zvezdin A. K. Pinning of magnetic domain walls in multiferroics // *EPL*. – 2010. – V. 91. – P. 47006.
161. Гареева З.В., Звездин А.К. Влияние магнитоэлектрических взаимодействий на доменные границы мультиферроиков // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – вып. 8. – С. 1595-1601.
162. Lubk A., Gemming S., Spaldin N. First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite // *Physical Review B*. 2009. V. 80, № 10. P. 104110.
163. Daraktchiev M., Catalan G., Scott J.F. Landau Theory of Domain Wall Magnetoelectricity // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 81. – P. 224118.
164. Seidel J. et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics // *Nature materials*. 2009. V. 8, № 3. P. 229–234.
165. Maksymovych P. et al, Dynamic conductivity of ferroelectric domain walls in BiFeO₃ // *Nano letters*. 2011. V. 11, № 5. P. 1906–1912.

166. Béa H., and Paruch P., Multiferroics: A way forward along domain walls // *Nature Materials*. – 2009. – V. 8. – P. 168.
167. Физика Магнитных диэлектриков /под редакцией Г.А. Смоленского // *Наука*. – Л. – 1974. – 454 с.
168. Royen P. and Swars K. Das System Wismutoxyd–Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol % Eisenoxyd // *Angew. Chem.* – 1957. – V. 69. – N. 24. – P. 779.
169. Teague J. R., Gerson R., and James W. J. Dielectric Hysteresis in Single Crystal BiFeO₃// *Solid State Commun.* – 1970. – V. 8, P. 1073.
170. Fischer P., Polomska M. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ // *J. Phys. C: Solid State*. – 1980. – V. 13. – P. 1931.
171. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Воробьев Г.П. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках // *Письма в ЖЭТФ*. – 2004. – Т. 79. – С. 705-716.
172. Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Pyatakov A.P., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., Viehland D., Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: Enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail'// *Phase Transitions*. – 2006. – V. 79. –P. 1019-1042.
173. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Advanced Materials*. 2009. V. 21, № 24. P. 2463–2485.
174. Martin L.W. Engineering functionality in the multiferroic BiFeO₃— controlling chemistry to enable advanced applications. // *Dalton transactions - Cambridge, England* : 2003.. 2010. V. 39, № 45. P. 10813–10826
175. Калинин А.Н., В. М. Скориков, Пленки и монокристаллы BiFeO₃ как перспективный неорганический материал для спинтроники // *Журнал неорганической химии*. - 2010. - Том 55, № 11, С. 1903–1919
176. Logginov A.S., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnetoelectrics: new type of tunable materials for microwave technique and spintronics// *Proceedings of SPIE*. – 2005. – V. 5955. – P.56-65.
177. Béa H., Bibes M., Sirena M., et al. Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88, № 6. P. 062502.
178. Звездин А.К., Логгинов А.С., Мешков Г.А., Пятаков А.П., Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники // *Известия РАН, Серия физическая*. - 2007. – Т. 71. - № 11. - С. 1604-1605
179. Bibes M., Barthélémy A., Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 425 - 426

180. Alexe M., Hesse D. Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite // *Nature Communications*. Nature Publishing Group, 2011. V. 2. P. 256.
181. Kehr S.C., Liu Y.M., Martin L.W., et al. Near-field examination of perovskite-based superlenses and superlens-enhanced probe-object coupling. // *Nature communications*. 2011. V. 2. P. 249.
182. Wang X., Lin Y., Xifeng Ding, Jinguo Jiang, Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V., 2011. V. 509, № 23. P. 6585–6588.
183. Dai Z., Fujita Y., Akishige Y. Dielectric properties and heating effect of multiferroic BiFeO₃ suspension // *Materials Letters*. Elsevier B.V., 2011. V. 65, № 13. P. 2036–2038.
184. Зиненко В.И., Павловский М.С. Динамика решетки BiFeO₃: нетипичное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости под гидростатическим давлением // *Письма в ЖЭТФ*. – 2008. – Т. 87. – вып. 6. – С. 338-342.
185. Зиненко В.И., Павловский М.С. Динамика решетки BiFeO₃ под гидростатическим давлением // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – С. 1328-1332.
186. Плахтий В.П., Мальцев Е.И., Каминкер Д.М. Нейтронографическое исследование некоторых соединений со структурой перовскита // *Изв. АН СССР сер.физ.* – 1963. – Т. 28. – вып.3. – С.436.
187. Kubel B.F., Schmid H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃ // *Acta Cryst. B* – 1990. – V. 46. – P. 698-702.
188. Thomas H., Muller K. A. New Model for Interface Charge-Carrier Mobility: The Role of Misfit Dislocations // *PRL*. – 1968. – V. 21. – P. 1256.
189. Gabbasova Z.V., Kuz'min M.D., Zvezdin A.K., Dubenko I.S., Murashov V.A., Rakov D.N., Krynetsky I.B., Bi_{1-x}R_xFeO₃ - R=rare earth.: a family of novel magnetoelectrics. // *Phys. Lett.* - 1991. - V. 158. - P.491.
190. Moreau J.M., Michel C., Gerson R., James W.J. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1971. – V. 32. – P. 1315-1320.
191. Wang J. et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures, 2003. V. 299. – P. 1719–1722.
192. Li J.-F., Wang J.-L., Wuttig M., Ramesh R., Wang N.-G., Ruetter B., Pyatakov A. P., Zvezdin A. K., and Viehland D., Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84 – P. 5261.
193. Lebeugle D., Dorothée Colson, Anne Forget, Michel Viret, Pierre Bonville, Jean-Francis Marucco, Stéphane Fusil, Room temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals // *Physical Review B*. 2007. V. 76, № 2. P. 024116.

194. Eerenstein W., Morrison F. D., Dho J., Blamire M. G., Scott J. F., Mathur N. D. Comment on “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructure” // *Science*. – 2005. – V.307. – P. 1203a.
195. Neaton J. B., C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K.M. Rabe, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃ // *Physical Review B*. 2005. V. 71, № 1. P. 014113.
196. Мухортов В.М., Головки Ю.И, Юзюк Ю.И. Гетероэпитаксиальные пленки мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом // *УФН*. – 2009. – Т. 179. – №8. – С. 909.
197. Yun K. Y., D. Ricinshi, T. Kanashima, M. Noda, M. Okuyama, Giant Ferroelectric Polarization Beyond 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO₃ Thin Film // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. V. 43, № No. 5A. P. L647–L648.
198. Maruyama K., Kondo M., Singh S.K., Ishiwara H. New ferroelectric material for Embedded FRAM LSIs // *FUJITSU Sci. Tech. J.* – 2007. – V. 43. – N.4. – P. 502.
199. Ederer C., Spaldin N. A., Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite // *Physical Review B*. 2005. V. 71, № 6. P. 1–4.
200. Tabares-Munoz C., Rivera J.–P., Bezinges A., Monnier A., and Schmid H. Measurement of the Quadratic Magnetoelectric Effect on Single Crystalline BiFeO₃// *Jap. J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 24. – suppl. 24-2. – P. 1051.
201. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite // *J. Phys.* - 1982.- V 15, P. 4835.
202. Zvezdin A.K., Alexander P. Pyatakov, Flexomagnetoelectric effect in bismuth ferrite // *Phys. Status Solidi B* v. 246, p. 1956– 1960 - 2009.
203. Ramazanoglu M., M. Laver, W. Ratcliff II, S. M. Watson, W. C. Chen, A. Jackson, K. Kothapalli, Seongsu Lee, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin, Local Weak Ferromagnetism in Single-Crystalline Ferroelectric BiFeO₃ // *Physical Review Letters*. 2011. Vol. 107, № 20. P. 207206.
204. Залесский А.В., Звездин А.К., Фролов А.А., Буш А.А., Пространственно-модулированная магнитная структура в BiFeO₃ по результатам исследования спектров ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe // *Письма в ЖЭТФ*, - 2000. - Т. 71- 11. С. 682.
205. Залесский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А., Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе Bi_{1-x}La_xFeO₃ по данным ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe, *Физика Твёрдого тела*, -2003.- т.45, вып.1, с. 134.
206. Жданов А.Г., А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Т.Б. Косых, D. Viehland, Влияние электрического поля на магнитные переходы “несоразмерная – соразмерная фаза” в мультиферроике типа BiFeO₃, *Физика Твёрдого Тела*, - 2006 т.48, n.1, с.83-90.

207. Покатилов В.С., Сигов А.С. Исследование мультифероирика BiFeO_3 методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{57}Fe // ЖЭТФ. - 2010. - т. 137, вып. 3. - с. 1-7
208. Ramazanoglu M., Ratcliff II W., Choi Y. J., Lee Seongsu, Cheong S.-W., Kiryukhin V. Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO_3 // Physical Review B. 2011. Vol. 83, № 17. P. 174434.
209. Sosnowska I., Przeniosło R. Low-temperature evolution of the modulated magnetic structure in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 // Physical Review B. 2011. Vol. 84, № 14. P. 144404.
210. Kulagin N. E., A. F. Popkov and A. K. Zvezdin, Spatially modulated antiferromagnetic structures in an easy-plane multiferroics, Physics of the Solid State, Vol. 53, Number 5, P. 970-977 [ФТТ, 53, 912-918]
211. Попов Ю.Ф., Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Мурашев В.А., Раков Д.Н. Линейный магнитоэлектрический эффект и фазовые переходы в феррите висмута BiFeO_3 . // Письма в ЖЭТФ. - 1993.- V. 57. P. 65-68.
212. Попов Ю. Ф., А.М. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, А.К. Zvezdin, Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric BiFeO_3 in a strong magnetic field // Ferroelectrics, - 1994. - 162, 135-140.
213. Tokunaga M., Azuma M., Shimakawa Y. High-Field Study of Strong Magnetoelectric Coupling in Single-Domain Crystals of BiFeO_3 // Journal of the Physical Society of Japan. 2010. Vol. 79, № 6. P. 064713.
214. Yun K.Y., Noda M., Okuyama M., Prominent ferroelectricity of BiFeO_3 thin films prepared by pulsed-laser deposition // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 83, № 19. P. 3981.
215. Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J.F., Wang N., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Cross L.E., Viehland D., Destruction of spin cycloid in $(111)_c$ -oriented BiFeO_3 thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization //Appl. Phys. Lett. –2005 – V. 86. – P. 032511.
216. Béa H. et al. Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO_3 epitaxial thin films // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87, № 7. P. 072508.
217. Ramesh R., Spaldin N. a. Multiferroics: progress and prospects in thin films. // Nature materials. 2007. Vol. 6, № 1. P. 21–29.
218. Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Electric control of magnon frequencies and magnetic moment of bismuth ferrite thin films at room temperature. // Applied physics letters. 2011. Vol. 99, № 6. P. 62504–625043.
219. Prashanthi K. et al. Fabrication and characterization of a novel magnetoelectric multiferroic MEMS cantilevers on Si // Sensors and Actuators A: Physical. Elsevier B.V., 2011. Vol. 166, № 1. P. 83–87.

220. Wojdel J.C., J. Iniguez, Ab Initio Indications for Giant Magnetoelectric Effects Driven by Structural Softness, *Phys. Rev. Lett.* – 2010 – 105. - 037208.
221. Zhao T., A. Scholl, F. Zavaliche et al Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature// *Nature materials*. 2006. Vol. 5, № 10. P. 823–829.
222. Borisov P., Hochstrat A., Chen X., Kleemann W., Binek C. Magnetoelectric Switching of Exchange Bias // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 94, № 11. P. 117203.
223. Borisov P., Hochstrat A., Chen X. and Kleemann W. Multiferroically composed exchange bias systems // *Phase Transitions*. 2006. Vol. 79, № 12. P. 1123–1133.
224. Laukhin V., Skumryev V., Martí X., Hrabovsky D., Sánchez F., García-Cuenca M.V., Ferrater C., Varela M., Luders U., Bobo J. F., and Fontcuberta J. Electric-Field Control of Exchange Bias in Multiferroic Epitaxial Heterostructures // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 97, № 22. P. 227201.
225. Chu Y.-H., L.W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, Shu-Jen Han, Qing He, Nina Balke, Chan-Ho Yang, Donkoun Lee, Wei Hu, Qian Zhan, Pei-Ling Yang, Arantxa Fraile-Rodríguez, Andreas Scholl, Shan X. Wang, R. Ramesh, Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. // *Nature materials*. 2008. Vol. 7, № 6. P. 478–482.
226. Heron J. T., M. Trassin, K. Ashraf, M. Gajek, Q. He, S.Y. Yang, D. E. Nikonov, Y-H. Chu, S. Salahuddin, and R. Ramesh, Electric-Field-Induced Magnetization Reversal in a Ferromagnet-Multiferroic Heterostructure // *Physical Review Letters*. 2011. Vol. 107, № 21. P. 217202.
227. Palkar V.R., Prashanthi K. Observation of magnetoelectric coupling in Bi_{0.7}Dy_{0.3}FeO₃ thin films at room temperature // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 93, № 13. P. 132906.
228. Wang J. et al. Epitaxial BiFeO₃ thin films on Si // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89, № 18. P. 182905.
229. Wang D.H. et al. BiFeO₃ film deposited on Si substrate buffered with La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ electrode // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89, № 18. P. 182905
230. Wang Y., Nan C.-W., Integration of BiFeO₃ thin films on Si wafer via a simple sol–gel method, *Thin Solid Films* – 2009- Volume: 517, Issue: 15, Pages: 4484-4487.
231. Ramazanoglu M et al. Giant Effect of Uniaxial Pressure on Magnetic Domain Populations in Multiferroic Bismuth Ferrite // *Physical Review Letters*. 2011. Vol. 107, № 6. P. 067203.
232. Haumont R., P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W. A. Crichton, C. A. Kuntscher, J. Kreisel, Effect of high pressure on multiferroic BiFeO₃ // *Phys Rev B* – 2009. -79. 184110.
233. Gavriluk A.G., V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. Y. Hu, H. K. Mao, Phase Transition with Suppression of Magnetism in BiFeO₃ at High Pressure // *JETP Letters* - 2005- v.82, iss. 4, p. 243.

234. Gavriiliuk A.G., Struzhkin V.V., Lyubutin I.S., Ovchinnikov S.G., Hu M.Y., Chow P. Another mechanism for the insulator-metal transition observed in Mott insulators // *Phys. Rev. B* 2008, 77, 155112.
235. Любутин И.С., Гаврилюк А.Г., Стружкин В.В., Спиновый HS-LS переход и последовательность фазовых превращений в кристалле BiFeO_3 при высоких давлениях, - Письма в ЖЭТФ. - 2008 - т. 88 вып. 8 с. 601.
236. Мурашев В.А., Раков Д.Н., Дубенко И.С., Звездин А.К., Ионов В.М., Сегнетомагнетизм в кристаллах твердых растворов – $\text{Bi}(\text{Ln})\text{FeO}_3$, Кристаллография, - 1990 - т.35, с.912.
237. Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Schegoleva T.V., Vorob'ev G.P., Zvezdin A.K., Dubenko I.S., Murashev V.A., Rakov D.N., *Ferroelectrics*, - 1995- v. 169, p. 85-95.
238. Khomchenko V. A., Karpinsky D. V., Kholkin A. L., Sobolev N. A., Kakazei G. N., Araujo J. P., Troyanchuk I. O., Costa B. F. O., and Paixao J. A., Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted BiFeO_3 , *J. Appl. Phys.* – 2010- 108, 074109.
239. Воробьев Г.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Мурашов В.А., Черненко Ю.П., Магнитоэлектрический эффект и несоизмерные спиновые структуры в системе $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ // ФТТ – 1995 - т.37- 8., 2428.
240. Троянчук И. О., М. В. Бушинский, А. Н. Чобот, О. С. Мантыцкая, Н. В. Терешко Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 // Письма в ЖЭТФ – 2009- Т. 89- С. 204.
241. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О. Исследование мультиферроика $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ методом эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe // Письма в ЖЭТФ- 2011.- Т.94. - С. 757.
242. Wang N., Cheng J., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Li J.F., Cross L.E., Viehland D. Multiferroic properties of modified BiFeO_3 - PbTiO_3 - based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization // *Phys. Rev. B.* – 2005. –V.72. – N.1. –P. 104434.
243. Троянчук И.О., М.В. Бушинский, Н.В. Терешко, М.И. Ковецкая, Условия реализации полярного слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках типа BiFeO_3 Письма в ЖЭТФ, - 2011- 93, 570.
244. Yuan G. L. and Siu Wing Or, Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ $x=0-0.15...$ ceramics, *Applied Physics Letters* – 2006- V.88, - P. 062905.
245. Кузнецов М. А., Мишина Е. Д., Морозов А. И., Сигов А. С., Головки Ю.И., Мухортов В. М., Мошняга В. Т. Магнитоэлектрические и нелинейно-оптические свойства пленок BiFeO_3 , допированных неодимом, Нано- и микросистемная техника, 2007- n12, С.20

246. Reznichenko, L. A.; Batdalov, A. B.; Verbenko, I. A.; Razumovskaya, O. N.; Shilkina, L. A.; Amirov, A. A. On the Prospects for Technical Applications of BiFeO₃. Compounds Substituted with Rare-Earth Elements, Bulletin of the Lebedev Physics Institute - 2010 - Volume: 37 Issue: 1 Pages: 16-17.
247. Fujino S., Murakami M., Anbusathaiah V., Lim S.-H., Nagarajan V., Fennie C. J., Wuttig M., Salamanca-Riba L., Takeuchi I. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite // Appl.Phys. Lett. - 2008 – V. 92 – P. 202904.
248. Palkar V. R., K. Ganesh Kumara, and S. K. Malik, Observation of room-temperature magnetoelectric coupling in pulsed-laser-deposited Bi_{0.6}Tb_{0.3}La_{0.1}FeO₃ thin films // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 84, № 15. P. 2856.
249. Qi X. et al. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃ // Appl. Phys. Lett. - 2005- V. 86 – P.062903.
250. Zhang X. Y., C. W. Lai, X. Zhao, D. Y. Wang, and J. Y. Dai, Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanotube Arrays // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87, № 14. P. 143102.
251. Murakami M. et al. Microstructure and phase control in Bi–Fe–O multiferroic nanocomposite thin films // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 88, № 11. P. 112505.
252. Zheng H. et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures // Science (New York, N.Y.). 2004. Vol. 303, № 5658. P. 661–663.
253. Yan L. et al. Direct measurement of magnetoelectric exchange in self-assembled epitaxial BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposite thin films // Applied Physics Letters. 2009. Vol. 94, № 19. P. 192902.
254. Yang C.-H. et al. Electric modulation of conduction in multiferroic Ca-doped BiFeO₃ films. // Nature materials. 2009. Vol. 8, № 6. P. 485–493.
255. Choi T., S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. // Science (New York, N.Y.). 2009. Vol. 324, № 5923. P. 63–66.
256. Yang S. Y et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices // Nature Nanotech. – 2010-V. 5- P. 143.
257. Seidel J. et al. Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls // Physical Review Letters. 2011. Vol. 107, № 12. P. 126805.
258. Kundys B. et al. Light-induced size changes in BiFeO₃ crystals. // Nature materials. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 9, № 10. P. 803–805.
259. De Sousa R., Moore J.E. Electrical control of magnon propagation in multiferroic BiFeO₃ films // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92, № 2. P. 022514.

260. Mills D., Dzyaloshinskii I. Influence of electric fields on spin waves in simple ferromagnets: Role of the flexoelectric interaction // *Physical Review B*. 2008. Vol. 78, № 18. P. 184422.
261. Звездин А.К., Мухин А.А., О влиянии неоднородного магнитоэлектрического - флексомагнитоэлектрического. взаимодействия на спектр и свойства магнонов в мультиферроиках. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2009. – Т. 89, С. 385.
262. Rovillain P., et al. Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic BiFeO₃ // *Nature Materials*- 2010 - V. 9, P. 975–979.
263. Wang L. et al. Electric control of magnetism at room temperature // *Scientific reports*. 2012. Vol. 2. P. 223.
264. Popov Yu. F. et al. Linear magnetostriction and magneto-electric effect in piezoelectric Ga_{2-x}Fe_xO₃ // *Ferroelectrics* - 1997- V. 204, P. 269.
265. Srinivas A., Sritharan T., Boey F.Y.C. Bismuth replacement by samarium in strontium bismuth niobate and its multiferroic nature // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 98, № 3. P. 036104.
266. Matsui T. et al. Improvement of magnetization and leakage current properties of magnetoelectric BaFeO₃ thin films by Zr substitution// *Applied Physics Letters*. 2005. Vol. 86, № 8. P. 082902.
267. Belik A.A et al. Indium-Based Perovskites: A New Class of Near-Room-Temperature Multiferroics// *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2009. – V. 48. - P. 6117.
268. Chen K. et al. Room-temperature multiferroic properties in NiBi₂O₄// *EPL*. - 2010. – V. 89. – P. 27004.
269. Chen X.Q et al. Room-temperature magnetoelectric coupling in Bi₄(Ti₁Fe₂)O_{12-δ} system// *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2010. V. 43. – P. 065001.
270. Kumar A., Collazo B., Sánchez D., and Katiyar R. S., Investigation on - Sr,Co,Bi₂Nb₂O₉ thin films: A lead-free room temperature multiferroics, *Phys. Status Solidi RRL*. – 2010. – V.4. – No. 1–2. – P. 25–27.
271. Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Магнитная анизотропия и магнитоэлектрические свойства ферроборатов Tb_{1-x}Er_xFe₃(VO₃)₄// *ЖЭТФ*. - 2009. – Т.136. –вып. 1- 7. – С.80-86.
272. O'Dell T. H. An induced magneto-electric effect in yttrium iron garnet // *Philos. Mag.* – 1967. – V. 16. – P. 487.
273. Кричевцов Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В., Гигантский линейный магнитоэлектрический эффект в пленках ферритов гранатов // *Письма в ЖЭТФ*. – Т. 49. – С.466 - 1989.

274. Stefanovskii E.P., Electric polarization of magnetic modulated structures and domain walls. // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 161. - P. 245.
275. Khalfina A.A., Shamtsutdinov M.A., Long-Periodic Magnetic Structure in Magnetoelectrics. // *Ferroelectrics*. – 2002. – V. 279. - P.19.
276. Tanygin B. Symmetry theory of the flexomagnetolectric effect in the magnetic domain walls // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2011. – V. 323. - P. 616.
277. Екомасов Е.Г., Динамика доменных границ с линиями в редкоземельных ортоферритах в магнитном и электрическом полях с учетом обменных релаксационных процессов // *Физика Низких температур*. – 2003. - Т. 29, С. 878-884.
278. Герасимчук В.С., Шитов А.А. Динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках с квадратичным магнитоэлектрическим взаимодействием // *ФТТ*.- 2012.- Т.54. - С. 79.
279. Кротенко Е.Б., Мелихова Ю.В., Яблонский Д.А. Динамика вертикальных блоховских линий в редкоземельных ортоферритах в электрическом поле. // *ФТТ*. – 1985. – V. 27. - С. 3230-3235.
280. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Pyatakov A.P., Shust V.A., Zhdanov A.G., Zvezdin A.K. Electric field control of micromagnetic structure // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 310. – iss.2. – P. 2569-2571.
281. Tanygin B.M. Symmetry theory of the flexomagnetolectric effect in the Bloch lines. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2012 V. 324, Issue 9, May, P. 1659–1663.
282. Логгинов А.С., Николаев А.В., Онищук В.Н., Поляков П.А. Зарождение мезоскопических магнитных структур локальным лазерным воздействием // *Письма в ЖЭТФ*. – 1997.- Т. 66. - С. 398.
283. Guslienکو K.Yu. Magnetic Vortex State Stability, Reversal and Dynamics in Restricted Geometries // *J. Nanosc. Nanotechn.* - 2008. - V. 8. - P. 2745.
284. Waeyenberge Van, A. Puzic, H. Stoll, et al. // *Nature - London*. - 2006.- V. 444.- P. 461.
285. Khvalkovskiy A.V., Grollier J., Locatelli N., Gorbunov Ya.V., Zvezdin K.A., and Cros V. Nonuniformity of a planar polarizer for spin-transfer-induced vortex oscillations at zero field, // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V.96. – P.212507
286. Dussaux A., Georges B., Grollier J. et al. Large microwave generation from current-driven magnetic vortex oscillators in magnetic tunnel junctions // *Nature Communications*. - 2010. - V. 1, - P. 8.
287. Pyatakov A. P., Meshkov G. A., The Influence of Electric Field on Magnetic Vortices in Confined Magnetic Structures // *PIERS Proceedings, Cambridge, USA, July 5-8*. – 2010. - P.280-282.

288. Пятаков А.П., Мешков Г.А., Логгинов А.С. О возможности зарождения в магнитных диэлектриках магнитных вихрей и антивихрей с помощью электрического поля // Вестник Московского Университета, Серия 3 Физика и Астрономия. - 2010. - н4. - С. 91-93.
289. Meshkov G.A., Pyatakov A. P., Belanovsky A. D., Zvezdin K. A. and Logginov A. S., Writing Vortex Memory Bits Using Electric Field. // Journal of the Magnetism Society of Japan. – 2012. - V. 36. - P.46-48.
290. Shigeto K., Okuno T., Mibu K., Shinjo T., Ono T., Magnetic force microscopy observation of antivortex core with perpendicular magnetization in patterned thin film of permalloy // Appl. Phys. Lett. – 2002. - V. 80. – P. 4190.
291. Mironov V.L., Ermolaeva O.L., S.A. Gusev, Klimov A.Yu., Rogov V.V., Gribkov B.A., Udalov O.G., and Fraerman A.A., Marsh R., Checkley C., Shaikhaidarov R., and Petrashov V.T. Antivortex state in crosslike nanomagnet // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 094436.
292. Wang Y., Gray D., Berry D., Gao J., Li M.I, Li J., Viehland D., An extremely low equivalent magnetic noise magnetoelectric sensor. // Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.). 2011. Vol. 23, № 35. P. 4111–4114.
293. Zhai J., Xing Z., Dong S., Li J., Viehland D. Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature // Appl. Phys. Lett. – 2006. –Vol. 88. – P. 062510.
294. Dong S., Li J.-F., Viehland D. Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 85, № 12. P. 2307.
295. Quandt E., Jason R. Hattrick-Simpers, Liyang Dai, Wuttig M., Takeuchi I., Demonstration of magnetoelectric scanning probe microscopy // Rev of Scientific Instruments. – 2007. – Vol. 78. – P. 106103.
296. Филиппов Д.А., Галкина Т.А. Srinivasan G. Инверсный магнитоэлектрический эффект в феррит-пьезоэлектрических структурах // Письма в ЖТФ. – 2010. – N. 36. – С. 23.
297. Филиппов Д.А., Галкина Т.А., Лалетин В.М., *Инверсный магнитоэлектрический эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах*. В. Новгород: Печатный двор «Великий Новгород», 2011. 112 с.
298. Буш А.А., Каменцев К.Е., Мещеряков В.Ф., Фетисов Ю.К., Чашин Д.В., Фетисов Л.Ю. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в композитной планарной структуре галфенол-цирконат-титанат свинца // ЖТФ.- 2009. - Т. 79. - выпуск 9. - С. 71.
299. Ghosh A, Sheridan N.K., Fischer P. Voltage-controllable magnetic composite based on multifunctional polyethylene microparticles. // Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). 2008. Vol. 4, № 11. P. 1956–1958.
300. Lin T.-J. et al. Electrical manipulation of magnetic anisotropy in the composite of liquid crystals and ferromagnetic nanorods // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 93, № 1. P. 013108.
301. Goshal /US patent. 6,535,342 – 2003.

302. Zhou T., Leong S. H., Z. M. Yuan, S. B. Hu, C. L. Ong, and B. Liu, Manipulation of magnetism by electrical field in a real recording system // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96. – № 1. – P. 012506.
303. Parkin S. S. P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory // *Science*. – 2008. – V. 320. – P. 190.
304. Parkin S.S.P. Magnetic shift register with shiftable magnetic domains between two regions, and method of using the same // *US Patent*. 7,031,178. – 2006.
305. Vanhaverbeke A., Bischof A., Allensoach R. Control of Domain Wall Polarity by Current Pulses // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101 – P. 107202.
306. Hu J.-M., Zh. Li, J. Wang, J. Ma, Y. H. Lin, C. W. Nan, A simple bilayered magnetoelectric random access memory cell based on electric-field controllable domain structure // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – № 4. – P. 043909.
307. Chung T.-K., Carman G. P., Mohanchandra K. P. Reversible magnetic domain-wall motion under an electric field in a magnetoelectric thin film // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – № 11. – P. 112509.
308. Brintlinger T., Sung-Hwan Lim, Kamal H. Baloch, Paris Alexander, Yi Qi, John Barry, John Melngailis, Lourdes Salamanca-Riba, I. Takeuchi, and John Cumings, In situ observation of reversible nanomagnetic switching induced by electric fields. // *Nano letters*. – 2010. – V. 10. – № 4. – P. 1219–1223.
309. Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // *УФН*. – 2008. – Т. – С. 1336
310. Binek C., Doudin B. Magneto-electronics with magnetoelectrics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – № 2. – P. L39–L44.
311. Gajek M., Bibes M., Fusil S., Bouzheouane K., Fontcuberta J., Barthelemy A. and Fert A. Tunnel junctions with multiferroic barriers. // *Nature materials*. – 2007. – V. 6. – № 4. – P. 296–302.
312. Wu S. M., Shane A. Cybart, P. Yu, M. D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh, R. C. Dynes, Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. // *Nature materials*. – 2010. – V. 9. – № 9. – P. 756–761.
313. Garcia V., Bibes M., Bocher L., Valencia S., Kronast F., Crassous A., Moya X., Enouz-Vedrenne S., Gloter A., Imhoff D., Deranlot C., Mathur N. D., Fusil S., Bouzheouane K.,

Barthélémy A. Ferroelectric control of spin polarization. // *Science* (New York, N.Y.). – 2010. – V. 327 – № 5969. – P. 1106–1110.

314. Stolichnov I. Riestler S.W. E., Trodahl H. J., Setter N., Rushforth A. W., Edmonds K. W., Champion R. P., Foxon C. T., Gallagher B. L. and Jungwirth T. Non-volatile ferroelectric control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. // *Nature materials*. – 2008. – V. 7. – № 6. – P. 464–467.

315. Riestler S. W. E., Stolichnov I., Trodahl H. J., Setter N., Rushforth A. W., Edmonds K. W., Champion R. P., Foxon C. T., Gallagher B. L., and Jungwirth T. Toward a low-voltage multiferroic transistor: Magnetic (Ga,Mn)As under ferroelectric control // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94. – № 6. – P. 063504.

316. Wu T et al. Electrical control of reversible and permanent magnetization reorientation for magnetoelectric memory devices // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98. – № 26. – P. 262504.

317. Roy K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J. Hybrid spintronics and straintronics: A magnetic technology for ultra low energy computing and signal processing // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – № 6. – P. 063108.

318. Fashami M. S., K. Roy, J. Atulasimha, and S. Bandyopadhyay, Magnetization dynamics, Bennett clocking and associated energy dissipation in multiferroic logic. // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – № 15. – P. 155201.

319. Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 56. – P. 665.

320. Jia C., Berakdar J. Multiferroic oxides-based flash memory and spin-field-effect transistor // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95.– № 1. – P. 012105.

321. Kamentsev K. E., Fetisov Y. K., Srinivasan G. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 142510

322. Ma J., Li Z., Lin Y. H., Nan C. W. A novel frequency multiplier based on magnetoelectric laminate // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Elsevier, – 2011. – V. 323. – № 1. – P. 101–103.

323. Khitun A., Nikonov D.E., Wang K.L. Magnetoelectric spin wave amplifier for spin wave logic circuits // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – № 12. – P. 123909.

324. Кричевцов Б.Б., Писарев Р.В., Селицкий А.Г.// *ЖЭТФ* – 1992. – Т. 101. – С.1056
[Krichevstov B. B., Pisarev R. V., and Selitskii A. G. Effect of an electric field on the

magnetization processes in the yttrium iron garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ // Sov. Phys. JETP. – 1992. – V. 74 (3). – P. 565]

325. Koronovskyy V.E., Ryabchenko S.M., Kovalenko V.F., Electromagneto-optical effects on local areas of a ferrite-garnet film. // Phys Rev B. – 2005. – V. 71. – P. 72402.

326. Inoue M., Arai K., Fujii T., and Abe M. Magneto-optical properties of one-dimensional photonic crystals composed of magnetic and dielectric layers// J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83. – P. 6768.

327. Steel M.J., Levy M., and Osgood R.M., Jr. Photonic Band Gaps with Defects and the Enhancement of Faraday Rotation. // J. Lightwave Tech. – 2000. – V. 18. – P. 1297-1308.

328. Belotelov V. I. and Zvezdin A. K., Magneto-optical properties of photonic crystals // J. Opt. Soc. Am. B – 2005. – V. 22. – P. 286.

329. Inoue M., Fujikawa R., Baryshev A., Khanikaev A., Lim P. B., Uchida H., Aktsipetrov O., Fedyanin A., Murzina T. and Granovsky A. Magnetophotonic crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – P. R151

330. Sawada K. and Nagaosa N. Gigantic Enhancement of Magneto-Chiral Effect in Photonic Crystals // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. –P. 042503.

331. Goto T., Sato H., Takagi H., Baryshev A.V., Inoue M. Novel magnetophotonic crystals controlled by the electro-optic effect for non-reciprocal high-speed modulators // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – P. 07B756.

332. Da H.-x., Huang Z.-q., Li Z. Y. Voltage-controlled Kerr effect in magnetophotonic crystal // Optics Letters. – 2009.– V. 34. – N. 3. –P. 356.

333. Qiu Ch.-W., Yao H.-Y., Li L.-W., S. Zouhdi, and T.-S. Yeo Routes to left-handed materials by magnetoelectric couplings // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P. 245214.

334. Kamenetskii E. O., Sigalov M., and Shavit R. Spectral theory of interacting ferrite magnetoelectric particles // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105. – P. 013537.

335. Кулагин Д.В., Левченко Г.Г., Савченко А.С., Тарасенко А.С., Тарасенко С.В. Антиферромагнетик с центром антисимметрии в постоянном внешнем магнитном поле как левая среда // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92. – С. 563.

336. Кулагин Д.В., Левченко Г.Г., Савченко А.С., Тарасенко А.С., Тарасенко С.В., Шавров В.Г. СПИН-ВОЛНОВАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МУЛЬТИФЕРРОИК - НЕМАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – С. 540

337. Li P., Wen Y., Liu P., Li X., Jia Ch. A magnetoelectric energy harvester and management circuit for wireless sensor network // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2010. V. 157, № 1. P. 100–106.
338. Majdoub M. S., Sharma P., Çağın T. T. Dramatic enhancement in energy harvesting for a narrow range of dimensions in piezoelectric nanostructures // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 78. – P. 121407(R).
339. Dong Sh., Zhai J., Li J. F., Viehland D., and Priya S. Multimodal system for harvesting magnetic and mechanical energy // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 93, № 10. P. 103511.
340. Mitcheson P.D., Yeatman, Rao E.M., Holmes G.K., Green A.S. Energy Harvesting From Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices // *Proc. IEEE*. – 2008. – V. 96. – P. 1457.
341. Fennie C. Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design // *Physical Review Letters*. 2008. V. 100, № 16. P. 167203.
342. de Sousa R., Moore J. E. Comment on "Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design" // *Phys. Rev. Lett* – 2009. – V. 102. – P. 249701 (see also discussion in arXiv:0806.2142).
343. Fennie C. J. Response on Comment on "Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design" // *Phys. Rev. Lett*. – 2009. – V. 102. – P. 249702 (see discussion in arXiv:0806.2142).
344. Jeong J., E. A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G. S. Jeon, Sh.-A. Kim, S. Furukawa, Y. B. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S-W. Cheong, Je-G. Park, Spin Wave Measurements over the Full Brillouin Zone of Multiferroic BiFeO₃ // *Physical Review Letters*. 2012. V. 108, № 7. P. 1–5.
345. Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., Bataille A., and Goukassov A., Electric field induced spin-flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature// *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 100. – P. 227602.
346. Дзялошинский И.Е., Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков // *ЖЭТФ*. – 1957. – Т. 32. – С. 1547.
347. Fox D.L., Scott J.F. Ferroelectrically induced ferromagnetism // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1977. V. 10, № 11. P. L329–L331.
348. Sciau Ph, Clin M., Rivera J.-P., Schmid H., Magnetolectric measurements on BaMnF₄. // *Ferroelectrics*. – 1990. – V.105, P.201-206.

349. Bibes M., *New Routes to Single-Phase Multiferroics*, 505. Wilhelm und Else Heraeus – Seminar, April 23rd - 25th 2012, Physik-Zentrum Bad Honnef, Germany
350. Кринчик Г. С., Четкин М. В. Прозрачные ферромагнетики // УФН. 1969. т. 98 С. 3–25.
351. Звездин А.К. Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок Москва: Наука –1988. – 192 с.
352. Балбашов А.М., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г. Свойства пленок ферритов-гранатов с (210)-ориентацией: препринт 25(500). Москва: АН СССР, Институт радиотехники и электроники.– 1988. – с. 26.
353. Дикштейн И.Е., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г., Чижик Е.С. Наведенная и магнитокристаллическая анизотропия эпитаксиальных магнитных пленок: препринт 17(492). Москва: АН СССР, Институт радиотехники и электроники. – 1988. – с. 28.
354. Сканирующий зондовый микроскоп ФемтоСкан Онлайн. – Техническое описание // [Официальный сайт компании Advanced Technologies Center] URL: http://www.nanoscopy.net/rus/products/probe_microscopes/fstexn1.shtml
355. Logginov A.S., Nikolaev A.V., Dobrovitski V.V. Direct optical observation of vertical Bloch lines propagation by in-plane field pulses// IEEE Trans. Magn. – 1993. – V. 29. – P. 2590
356. Мешков Г.А. Электрическое управление микромагнитными неоднородностями как новый принцип работы устройств магнитной электроники: Дисс. на соискание степени канд. физ.-мат. наук по специальности 01.04.03. Москва. 2011. – 113 с.
357. Малоземов А., Слончевский Дж., Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. – Москва: Мир – 1982. – 382 с.
358. Звездин К.А. Особенности перемагничивания трехслойных наноструктур // Физика Твёрдого Тела. – 2000. – Т. 42. – С. 116
359. Четкин М.В., Парыгина И.В., Смирнов В.Б., Гадецкий С.Н., Звездин А.К., Попков А.Ф. Соударение кластеров вертикальных блоховских линий в доменной границе ферромагнетика // Письма в ЖЭТФ. 1989. - Т. 49, - С. 174-177.
360. Bar'yakhtar V.G., M. V. Chetkin, Ivanov V.A., Gadetskii S.N.. Dynamics of Topological Magnetic Solitons: Experiment and Theory // Springer Tracts in Modern Physics. - 1994. - V.129.
361. Боков В. А., *Физика магнетиков. Учебное пособие*. Санкт Петербург: Невский Диалект, БХВ-Петербург, 2002. 271 с.

362. Gliga S., Ultrafast Vortex Core Dynamics Investigated by Finite-element Micromagnetic, Forschungszentrum Jülich. - 2009. - 144С.
363. Leonyuk N I, Leonyuk L I. Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals // Progr. Cryst. Growth Charact. – 1995. – V. 31. – P. 179.
364. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. – М.: Наука – 1985. – 294 с.
365. Popova E. A., N. Tristan, A. N. Vasiliev, V. L. Temerov, L. N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Büchner and R. Klingeler, Magnetization and specific heat of $DyFe_3(BO_3)_4$ single crystal // The European Physical Journal B. 2008. V. 62, № 2. P. 123–128.
366. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н. Влияние синглетного основного состояния иона Pr^{3+} на магнитные и магнитоэлектрические свойства мультиферроика $PrFe_3(BO_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87. – С. 45.
367. Popova M.N., Chukalina E.P., Stanislavchuk T.N., L.N. Bezmaternykh, Different types of magnetic ordering in $RFe_3(BO_3)_4$, $R=Gd, Tb, Er$ and Y , as studied by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // JMMM. – 2006. – V. 300. – P. e440.
368. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $NdFe_3(BO_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.83. вып.11. – С.600-605.
369. Попова Е.А., Тристан Н., Хесс Х., Клингелер Р., Бюхнер Б., Безматерных Л.Н., Темеров В.Л., Васильев А.Н., Магнитные и тепловые свойства монокристалла $NdFe_3(BO_3)_4$ // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132. – С. 121.
370. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П., Магнитные свойства легкоплоскостного тригонального антиферромагнетика $NdFe_3(BO_3)_4$ // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 131. – С. 1030.
371. Popova M.N. , Chukalina E.P., Stanislavchuk T.N., Malkin B.Z., Zakirov A.R., Anticfidancev E., Popova E.A., Bezmaternykh L.N., and Temerov V.L. Optical spectra, crystal-field parameters, and magnetic susceptibility of multiferroic $NdFe_3(BO_3)_4$ // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P. 224435.
372. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I. and Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Ho$): a neutron diffraction and magnetization study // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20. – P. 365209.

373. Stanislavchuk T. N., Chukalina E. P., Popova M. N., Bezmaternykh L.N., Gudim I. A. Investigation of the iron borates $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // *Physics Letters A*. – 2007. – V. 368. – P. 408.
374. Pankrats A., Petrakovskii G., Kartashev A., Eremin E., Temerov V. Low-temperature magnetic phase diagram of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ holmium ferroborate: a magnetic and heat capacity study // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V.21. – P. 436001.
375. Lee Ch., Kang J., Lee K. H., and Whangbo M.-H. Density Functional Investigation of the Antiferromagnetic Ordering, Spin Orientation, and Ferroelectric Polarization of Rare-Earth Iron Borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Chem. Mater*. – 2009. – V. 21. – P. 2534–2539.
376. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Пятаков А.П., Кувардин А.В., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Безматерных Л.Н. Исследование магнитоэлектрических взаимодействий в редкоземельных ферроборатах // *ЖЭТФ*. – 2007. – Т. 132. – №1. – С.134-137.
377. Popova M.N. Spectroscopy of compounds from the family of rare-earth orthoborates // *Journal of Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths*, 2009. V. 27, № 4. P. 607–611.
378. Кузьменко А.М., Мухин А. А., Иванов В.Ю. и др. Эффекты взаимодействия R- и Fe-мод магнитного резонанса в редкоземельных ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 94. – С. 318
379. Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Магнитная анизотропия и магнитоэлектрические свойства ферроборатов $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *ЖЭТФ*. – 2009. – Т.136. – вып. 1(7). – С.80-86
380. Popova M.N., Stanislavchuk T.N., Malkin B.Z., Bezmaternykh L.N. Breaking of the selection rules for optical transitions in the dielectric $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal by the praseodymium-iron exchange interaction // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – P. 195101.
381. Демидов А.А., Волков Д.В. Магнитные свойства $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53. – № 5. – С. 926.
382. Mo H., C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, Magnetic structure of the field-induced multiferroic $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Physical Review B*. 2008. V. 78, № 21. P. 214407.
383. Fischer P., V.Pomjakushin, D.Sheptyakov et al. Simultaneous Antiferromagnetic Fe^{3+} and Nd^{3+} Ordering in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2006. – V. 18. – P. 7975.