

Магнитоэлектрический эффект и типы магнитного упорядочения в пленках мультиферроиков

Гареева З.В.^{1,†}, Звездин А.К.², Ахтарьянов Г.Ф.³

¹Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

³Башкирский государственный педагогический университет, г. Уфа

[†]gzv@anrb.ru

Magnetoelectric effect and types of magnetic ordering in multiferroic films

Z.V. Gareeva, A.K. Zvezdin, G.F. Akhtaryanov

¹ Institute of Molecular and Crystal Physics RAS, Ufa

² General Physics Institute RAS, Moscow

³ Bashkir State Pedagogical University, Ufa

Исследованы пространственно – модулированные структуры циклоидального вида в (111) – ориентированных пленках мультиферроиков типа феррита висмута. Показано, что в пленках реализуются спиновые циклоиды с определенным направлением вектора распространения, что связано с наличием поверхностной магнитной анизотропии, обусловленной магнитоупругими взаимодействиями. Рассмотрено влияние магнитного поля, приложенного вдоль главной оси кристалла, на характер магнитного упорядочения в пленках мультиферроиков. Определены границы перехода из модулированной структуры в однородное состояние.

Ключевые слова: мультиферроики, магнитоэлектрический эффект, пространственно – модулированные структуры, фазовые переходы

Space – modulated structures of cycloidal type in a (111) – oriented bismuth ferrite type multiferroic films have been investigated. It has been shown that spin cycloids with a definite direction of propagation vector are realized in the films which is connected with the presence of surface magnetic anisotropy attributed to magnetoelastic interactions. The influence of magnetic field applied in principal crystal axis direction on the character of magnetic ordering in multiferroic films has been considered. The boundaries of transition of space – modulated structure into homogeneous magnetic state has been determined.

Key words: multiferroics, magnetoelectric effect, space – modulated structures, phase transitions

1. Введение

В последние годы активный научный интерес проявляется к мультиферроикам – материалам с широким диапазоном физических свойств. Мультиферроики являются перспективными материалами наноэлектроники, они могут быть использованы в устройствах магнитной записи и хранения информации, сенсорах и датчиках магнитного поля, системах защиты баз данных, интегральной СВЧ – технике, а также в приложениях в медицине (термотерапии), устройствах сбора энергии.

Для практического применения мультиферроиков определяющее значение имеет величина магнитоэлектрического эффекта, а также возможность реализации магнитоэлектрических характеристик при высоких (комнатных) температурах. Одним из немногих магнитоэлектрических материалов, удовлетворяющих данным условиям, является феррит висмута. Сегнетоэлектри-

ческое и магнитное упорядочение устанавливаются в феррите висмута при температурах $T_C=820^\circ\text{C}$, $T_N=370^\circ\text{C}$. Феррит висмута относится к ромбоэдрическим антиферромагнетикам, его кристаллическая структура описывается пространственной группой симметрии $R3c$. В ромбоэдрической элементарной ячейке содержатся две формульные единицы, спонтанная поляризация связана в основном с относительными смещениями ионов Bi, Fe и ориентирована в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$. Рентгенографические исследования [1, 2] показывают, что при температурах от -196°C вплоть до температуры Нееля в феррите висмута реализуется циклоидальная антиферромагнитная структура.

Магнитное упорядочение феррита висмута изучается на основе ряда взаимодополняющих подходов. Сложный характер распределения спинов, отвечающий за возникновение слабого магнитного момента, описывается в рамках взаимодействия Дзялошинского – Мория.

Несоразмерные пространственно – модулированные антиферромагнитные структуры объясняются на основе анизотропных релятивистских взаимодействий. Теоретические основы геликоидальных структур в антиферромагнетиках разработаны в [3 - 5]. Модель спиновой циклоиды в BiFeO_3 на основе механизма неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия предложена в [5]. Распределение спинов в циклоиде как показывают исследования [6 - 8] зависит от ряда внешних и внутренних факторов. Изменение температуры, магнитного, электрического поля, а также свойства ориентирующей подложки оказывают существенное воздействие на характер распределения спинов в циклоиде, условия ее существования и устойчивости. В свою очередь спиновая циклоида влияет на физические свойства BiFeO_3 . Аномалии Рамановских спектров, диэлектрических и высокочастотных свойств феррита висмута могут быть объяснены как в рамках теории магнитных фазовых переходов, так и за счет изменения спиновой циклоиды [6]. Магнитная спиральная структура изменяет электрические свойства геликоидальных мультиферроиков, приводя к ряду новых физических эффектов.

Цель данной работы состоит в исследовании типов магнитного упорядочения в пленках мультиферроиков типа феррита висмута: однородных магнитных состояний и пространственно – модулированных структур, изучении особенностей модулированных структур, обусловленных наличием магнитоэлектрического взаимодействия, в пленках по сравнению с объемными образцами рассмотрении условий перехода из состояния с пространственной модуляцией спинов в однородное магнитное состояние.

2. Постановка задачи

Для феноменологического описания магнитной структуры эпитаксиальной пленки BiFeO_3 запишем плотность свободной энергии системы с учетом магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих взаимодействий в системе координат, связанной с главной осью кристалла $\mathbf{OZ} \parallel C_3 \parallel \langle 111 \rangle$

$$f = f_{ex} + f_{an} + f_H + f_L + f_{m.elas.}, \quad (1)$$

где $f_{ex} = A \sum (\partial_x l_i)^2$ – плотность энергии неоднородного обменного взаимодействия, здесь A – константа неоднородного обменного взаимодействия, $f_{an} = -K_1 \sin^2 \theta$ – плотность энергии магнитной анизотропии, K_1 – константа магнитной анизотропии, $f_H = -\mathbf{MH}$ – плотность энергии Зеемана, $f_L = D_2 \mathbf{P}[(\nabla \mathbf{l}) - \mathbf{l}(\nabla \mathbf{l})]$ – плотность энергии неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия, D_2 – константа неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия, $\mathbf{P}(0, 0, P_2)$ – вектор спонтанной поляризации, направленный вдоль главной оси кристалла, \mathbf{l} – вектор антиферромагнетизма, $f_{m.elas.} = B_1(l_x^2 u_{xx}^2 + l_y^2 u_{yy}^2 + l_z^2 u_{zz}^2) + B_2(l'_x l'_y u'_{xy} + l'_x l'_z u'_{xz} + l'_y l'_z u'_{yz})$ – плотность энергии магнитоупругих взаимодействий, B_1, B_2 – коэффициенты магнитоупругости, l'_i – компоненты вектора антиферро-

магнетизма, u_{ik} – компоненты тензора деформаций в кубической системе координат \mathbf{X}' , в которой оси \mathbf{OX}' , \mathbf{OY}' , \mathbf{OZ}' ориентированы по направлениям $[100]$, $[010]$, $[001]$.

Компоненты тензора деформаций в системе координат \mathbf{X}_s , связанной с нормалью к поверхности пленки, ориентированной вдоль направления оси \mathbf{OZ}_s , удовлетворяют следующим соотношениям

$$u_{s,xz} = u_{s,yz} = u_{s,zz} = 0 \quad (2)$$

$$u_{s,xx} = u_{s,yy} = u_0, \quad (3)$$

где $u_0 = (a_{subs} - a_{film}) / a_{film}$ – параметр рассогласования, здесь a_{film} – параметр решетки пленки, a_{subs} – параметр решетки подложки. При критических значениях параметра рассогласования в пленке могут возникнуть дислокации, при значениях параметра несоответствия ниже критических пленка сохраняет однородную структуру. Предел существования однородной структуры зависит от температуры, толщины пленки и других факторов [9].

Запишем магнитоупругую энергию в системе координат, связанной с главной осью кристалла $C_3 \parallel \langle 111 \rangle$.

Матрица поворота, составленная из направляющих косинусов углов между осями системы координат \mathbf{X}' , в которой \mathbf{OX}' , \mathbf{OY}' , \mathbf{OZ}' ориентированы по направлениям $[100]$, $[010]$, $[001]$ и осями системы координат \mathbf{X} , в которой \mathbf{OX} , \mathbf{OY} , \mathbf{OZ} ориентированы по направлениям $[112]$, $[110]$, $[110]$ имеет вид

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

Учитывая, что компоненты тензора деформаций и вектора антиферромагнетизма преобразуются как

$\mathbf{u}' = \mathbf{T} \mathbf{u} \mathbf{T}^T$, $\mathbf{l}' = \mathbf{T} \mathbf{l}$, получим выражение для плотности магнитоупругой энергии в системе координат \mathbf{X} :

$$f_{m.elas.}^{111} = -K_{subs} l_z^2, \quad (4)$$

где $K_{subs} = B_2 u_0 / 2$.

В угловых переменных $f_{m.elas.}^{<111>}$ примет вид

$$f_{m.elas.}^{111} = K_{subs} \sin^2 \theta,$$

Из формулы (4) следует, что учет магнитоупругой энергии в пленках (111) приведет к перенормированию константы магнитной анизотропии

$$K_{eff} = K_1 - B_2 u_0 / 2.$$

Магнитное поле, приложенное вдоль главной оси кристалла, перенормирует константу кристаллической магнитной анизотропии $K_1 = K_1^0 - \chi_{\perp} H_z^2 / 2$, где χ_{\perp}

– перпендикулярная составляющая магнитной восприимчивости системы. Уравнения Эйлера – Лагранжа, для функционала свободной энергии $F = \int f dV$, где f опре-

деляется формулой (1) имеют вид

$$A\nabla^2\theta - \frac{1}{2}D_2P_0\sin^2\theta\left(-\sin\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \cos\varphi\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right) - \sin\theta\cos\theta(-|K_{eff}| + A(\nabla\varphi)^2) = 0 \quad (5)$$

$$A\nabla(\sin^2\theta\nabla\varphi) - \frac{1}{2}D_2P_0\sin^2\theta(\sin\varphi\frac{\partial\theta}{\partial x} - \cos\varphi\frac{\partial\theta}{\partial y}) = 0 \quad (6)$$

Решения уравнений (5), (6) показывают, что в пленках (111) спираль может распространяться по двум направлениям: $[\bar{1}10]$ $\frac{\partial\theta}{\partial x} = 0$, $[11\bar{2}]$ $\frac{\partial\theta}{\partial y} = 0$. Распределение

спинов в циклоиде определяется законом

$$\cos\theta = \text{sn}\left(\sqrt{\frac{K_1}{A}}x/m, m\right). \quad (7)$$

Параметр m находится из условия минимума средней энергии

$$\langle F \rangle = 2\frac{K_{eff}}{m^2}\frac{E(m)}{K(m)} - \frac{\pi D_2P_0}{m2K(m)}\sqrt{\frac{K_{eff}}{A} - \frac{K_{eff}}{m^2}}.$$

Характер распределения спинов в циклоиде, как следует из формулы (7), определяется параметром m , который изменяется в пределах $0 < m < 1$ при изменении эффективного значения параметра анизотропии $K_{eff} = K_1^0 - \chi_{\perp}H_z^2/2 - B_2u_0/2$ от нуля до некоторой критической величины $K_{crit} = K_{eff} = K_1^0 - \chi_{\perp}H_z^2/2 - B_2u_0/2$. При значениях K_{eff} выше K_{crit} пространственно – модулированная структура разрушается, в пленках BiFeO_3 реализуется однородное состояние. Фазовая диаграмма (111) – пленок в координатах (H, u_0) приведена на рис. 1. Магнитное поле H приложено вдоль нормали к поверхности пленки (111), направление которой в данном случае совпадает с направлением главной оси кристалла.

Критическое магнитное поле, необходимое для подавления циклоиды связано с параметром рассогласования u_0 . На графике (рис.1) видно, что при растяжении пленки (увеличении u_0) величина критического поля понижается.

3. Заключение

В работе показано, что в пленках типа феррита висмута реализуются спиновые циклоиды, которые различаются характером распределения спиновой плотности, направлением вектора распространения. Симметрия эпитаксиальных пленок понижается по сравнению с объемными образцами. Как следствие, спиральная магнитная структура в пленках отличается от объемной спиновой спирали. Наличие подложки приводит к дополнительному вкладу в энергию магнитной анизотропии, обусловленному магнитоупругими взаимодействиями. Магнитная анизотропия, связанная с поверхностью различна для пленок с различной кристаллографической ориентацией, она определяется параметром несоответствия между пленкой и подложкой, величина ко-

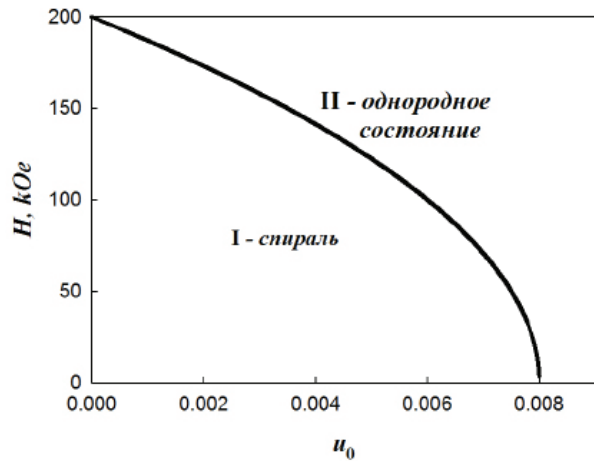


Рис. 1. Фазовая диаграмма (111)- пленки BiFeO_3 , I – область существования спиновой циклоиды, II – область существования однородной магнитной фазы, $B_2 = 5 \cdot 10^7$ эрг/см³, $K_1^0 = 7 \cdot 10^5$ эрг/см³, $\chi = 10^{-5}$ ($K_{crit.} = 5 \cdot 10^5$ эрг/см³).

торого зависит от толщины пленки, внешних и внутренних физических факторов. Наличие дополнительной анизотропии влияет на свойства пространственно – модулированных структур. В монокристаллах BiFeO_3 существует 8 возможных направлений вектора поляризации, в объемных образцах могут быть реализованы несколько видов спиральных структур с различными направлениями векторов распространения. В отличие от монокристаллов, как показано в данной работе, в пленках реализуются спирали с определенным направлением вектора распространения, в случае (111) – ориентированных пленок BiFeO_3 спирали могут распространяться в плоскости пленки во взаимноперпендикулярных направлениях $[\bar{1}10]$, $[11\bar{2}]$. Полученные результаты коррелируют с экспериментальными данными [6, 10].

Другим важным аспектом исследования является изучение критического поля перехода в однородное магнитоупорядоченное состояние. Известно, что существование несоизмерной магнитной структуры в кристаллах BiFeO_3 препятствует реализации высоких значений намагниченности, однако спиральная магнитная структура может быть уничтожена в высоких магнитных полях [11]. В монокристаллических образцах для подавления спиновой циклоиды требуются поля порядка 200 кЭ [11]. В эпитаксиальных пленках, учет дополнительной энергии поверхностной магнитной анизотропии приводит к понижению величины критического магнитного поля подавления циклоиды.

Литература

1. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., and Steichele E., Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. J. Phys. C Eng., 1982, V. 15, P. 4835 - 4846.
2. Залесский А.В., Звездин А.К., Фролов А.А., Буш А.А., 57 Fe ЯМР исследования пространственно – модулированных структур в BiFeO_3 . Письма в ЖЭТФ, 2000, Т. 71, С. 682-688.

3. Дзялошинский И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. ЖЭТФ, 1964, Т. 47. С. 992 – 1001.
4. Изюмов Ю.А. Модулированные длиннопериодические структуры в кристаллах. УФН, 1984, Т. 144. С. 439 – 474.
5. Sosnowska I. and Zvezdin A. K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 , J. Magn. Magn. Mater. Eng., V. 140, P. 167 - 168.
6. Ratcliff II W., Kan D., Chen W., Watson S., Chi S., Erwin R., McIntyre G.J., Capelli S.C. Neutron Diffraction Investigations of Magnetism in BiFeO_3 Epitaxial Films. Adv. Funct. Mater. Eng. 2011, V. 21, P. 1567–1574.
7. Cazayous M., Gallais Y., Sacuto A., Sousa R., Lebeugle D., Colson D. Possible Observation of Cycloidal Electromagnons in BiFeO_3 . Phys. Rev. Lett. Eng. 2008, V. 101, P. 037601-037605.
8. Singh M. K., Katiyar R. S., and Scott J. F. Critical phenomena at the 140 and 200 K magnetic phase transitions in BiFeO_3 , J. Phys. Condens.Matter Eng. 2008, V. 20, 252203.
9. Alpay S. P. and Roytburd A. L. Thermodynamics of polydomain heterostructures. III. Domain stability map, J. Appl. Phys. Eng. 1998, V. 83, P. 4714 -4723.
10. Lee S., Choi T., Ratcliff II W., Erwin R., Cheong S.W., Kiryukhin V. Single ferroelectric and chiral magnetic domain of single-crystalline BiFeO_3 in an electric field. Phys. Rev. B. Eng. 2008, V. 78, P. 100101.
11. Попов Ю. Ф., Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Мурашов В.А., Раков Д.Н. Линейный магнито-электрический эффект и фазовые переходы в BiFeO_3 , Письма в ЖЭТФ 1993, Т. 57, С. 69 -71.