

Увеличение электрической поляризации в мультиферроике, индуцированное флексоэлектрическим эффектом

С. А. Пикин, И. С. Любутин

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 июля 2012 г.

Для кристаллов мультиферроиков, обладающих магнитоэлектрическим эффектом, показана возможность увеличения электрической поляризации при наличии флексоэлектрического эффекта. Для перовскитоподобных мультиферроиков на основе манганитов установлено, что поляризация может увеличиваться, если при ромбоэдрическом искажении октаэдров MnO_6 длинные оси образующихся ромбоэдров могут совершать в пространстве веерообразные развороты, приводящие к флексоэлектрическому эффекту.

1. Недавно появились сообщения об обнаружении “гигантской” электрической поляризации, индуцированной геликоидальной магнитной структурой в ромбическом кристалле манганита $CaMn_7O_{12}$ ниже температуры Нееля ($T_N = 90$ К) [1, 2]. В этом случае выше T_N диполи отдельных анизотропных молекулярных группировок ориентированы хаотично и представляют параэлектрическую фазу. Ниже T_N такие группировки начинают разворачиваться таким образом, что их средняя электрическая поляризация становится отличной от нуля в присутствии геликоидальной закрученности магнитных моментов с волновым вектором \mathbf{q} [1]. В кристалле $CaMn_7O_{12}$ такими группировками служат характерные для манганитов октаэдрические комплексы MnO_6 из атомов кислорода, в центре которых находится магнитный атом марганца. Кристаллическая решетка $CaMn_7O_{12}$ имеет искаженную структуру перовскита. При охлаждении решетка подвергается ромбоэдрическому искажению из-за фазового перехода первого рода при 440 К [1]. При структурном искажении оси октаэдров оказываются разновеликими.

В связи с вышеизложенным представляет интерес исследование связи эффекта Дзялошинского–Мории (ДМ) и возникающего из-за него эффекта магнитного геликоида с появлением наведенной электрической поляризации. Для простоты и определенности примем, что одна из осей образовавшегося ромбоэдра MnO_6 стала более длинной (ось z на рис. 1). Поскольку два противоположных направления этой оси \mathbf{n} равноправны (условно примем длину вектора \mathbf{n} за единицу), возникающая ситуация напоминает так называемый пороговый флексоэлектрический эффект [3–6], при котором указанные ромбы разворачиваются (под действием внешних факторов, например внешнего электрического поля \mathbf{E}) так, что их длин-

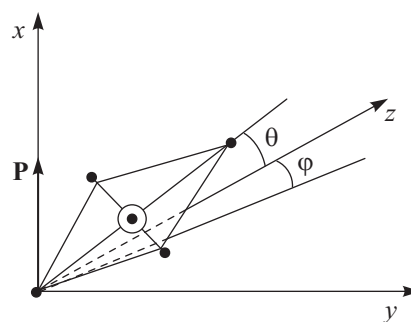


Рис. 1. Комбинированное возмущение ориентации искаженного кислородного октаэдра. Показаны малые повороты плоскости ромбоэдра (приблизительно перпендикулярной вектору электрической поляризации \mathbf{P}) относительно оси z в плоскостях xz и yz . Черными кружками изображены атомы кислорода, большой светлый кружок – магнитный атом марганца в центре искаженного октаэдра MnO_6

ным осям выгоднее образовать в пространстве нечто вроде веера (splay-деформация). В этом случае образуется флексоэлектрическая поляризация [3, 4]. В качестве поля \mathbf{E} может выступать и электрическая поляризация \mathbf{P}_{DM} , возникающая благодаря эффекту ДМ как результат спин-орбитального взаимодействия.

Флексоэлектрическая поляризация описывается выражением [5, 6]

$$\mathbf{P} = e_1 \mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} + e_2 (\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}, \quad (1)$$

где e_1 и e_2 – материальные флексоэлектрические коэффициенты. Вектор \mathbf{n} входит в выражение (1) четным образом из-за эквивалентности направлений \mathbf{n} .

2. Суть флексоэлектрического (ФЭ) эффекта состоит в возникновении электрического поля под действием градиента средней преимущественной ориен-

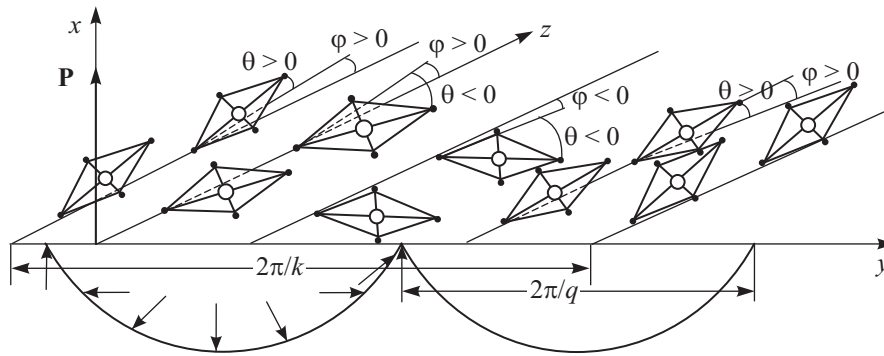


Рис. 2. Электрическая поляризация \mathbf{P} в эффекте Дзялошинского–Мории. Показаны флексодомены, параллельные оси z и модулированные по оси y с периодом $2\pi/k$, а также циклоидная модуляция спинов (тонкие стрелки) по оси y с периодом $2\pi/q$. Малые веерообразные повороты плоскостей ромбоэдров изображены, как на рис. 1

тации молекулярного комплекса [3–6]. В работах [5, 6] было показано, что если первоначальная ориентация вектора \mathbf{n} , называемого директором, была однородной, то после приложения поля \mathbf{E} (по оси x) перпендикулярно к направлению директора (ось z) структура становится неоднородной вдоль оси y с некоторым волновым числом k . Запишем свободную энергию объема \mathcal{F} в электрическом поле в единицах СГС в упрощенном виде с минимальным числом констант:

$$\mathcal{F} = \int \left\{ \left[\frac{K}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial y} \right)^2 + \frac{K}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} \right)^2 - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E_x^2 n_x^2 \right] - e_2 E_x n_y \frac{\partial n_x}{\partial y} + e_1 E_x n_x \frac{\partial n_y}{\partial y} \right\} dV, \quad (2)$$

где K – некоторая эффективная константа упругости, ε_a – анизотропия диэлектрической проницаемости. Здесь мы упростили задачу, считая, что длинные оси ромбов очень слабо отклоняются от оси z ($n_z \approx 1$), а вдоль осей x и y их проекции малы и равны, соответственно, $n_x \approx \theta$ и $n_y \approx \varphi$, так что $\sum_i n_i^2 = 1$. В дальнейшем, пренебрегая граничными условиями, будем считать большой толщину образца по оси z и пренебрежем производной по координате z .

В сущности, разворот атомных группировок, точнее их длинных осей, происходит под действием эффективного поля, обусловленного поляризацией \mathbf{P}_{DM} , вызванной взаимодействием Дзялошинского–Мории ниже T_N [7, 8]. При этом (как показано в [5, 6]) развороты директора на углы φ в плоскости yz и на углы θ в плоскости xz (рис. 1) являются неоднородными вдоль оси y (рис. 2). Однако вдоль оси z ориентация атомных группировок остается однородной, а вдоль оси x неоднородность является очень слабой.

В работе [5] задача с выражением (2) была решена для конечного расстояния между электродами по

оси x и при жестких граничных условиях для директора \mathbf{n} на электродах. Было показано, что возникновение указанной ФЭ модулированной структуры в этом случае носит пороговый характер, а ее период пропорционален толщине слоя. Эти предсказания теории были подтверждены экспериментально в работах [9, 10], где по полю E_x наблюдался порог E_C как функция от всех перечисленных материальных параметров. В рассматриваемом нами случае толщина слоя предполагается большой, а граничные условия – мягкими. Поэтому модулированная ФЭ-структура может зародиться при очень малых k и E . Это следует из минимизации выражения (2) и соответствующих уравнений для проекций $n_x \approx \theta$ и $n_y \approx \varphi$:

$$K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - \tilde{e} E \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0, \quad K \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \tilde{e} E \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta = 0, \quad (3)$$

где $\tilde{e} = e_1 - e_2$.

Решения уравнений (3) имеют вид

$$\theta = \theta_0 \cos ky, \quad \varphi = \varphi_0 \sin ky. \quad (4)$$

Из требования ненулевых значений амплитуд φ_0 и θ_0 получаем дисперсионное соотношение

$$E^2 = \left(\frac{K}{\tilde{e}} \right)^2 \frac{k^2}{1 + \nu}, \quad \text{где } \nu = \frac{\varepsilon_a K}{4\pi \tilde{e}^2} \quad (5)$$

и

$$\varphi_0 = \frac{\tilde{e} E}{Kk} \theta_0. \quad (6)$$

Из (5) следует, что ФЭ-модуляция возможна лишь при $\nu > -1$, т.е. при определенной диэлектрической анизотропии ε_a , и ненулевом поле E .

Ненулевое значение электрического поля появляется при возникновении магнитного эффекта ДМ и соответствующей модулированной спиновой структуры (циклоиды). В этом случае электрическая поляризация \mathbf{P}_{DM} направлена по оси x , а магнитная модуляция вдоль оси y имеет свое волновое число q .

Благодаря эффекту ДМ поляризация P_{DM} пропорциональна q [11]:

$$P_{\text{DM}} = -\chi_e \zeta q M^2, \quad (7)$$

где χ_e – электрическая проницаемость, ζ – скалярный параметр спин-орбитального взаимодействия, M – намагниченность подрешетки. Далее волновое число магнитной циклоиды q находится из минимума свободной энергии конкретного мультиферроика как результат определенного фазового перехода по волновому вектору \mathbf{q} [11].

3. Перепишем выражение (2), представленное в единицах СГС, в виде, явно зависящем от поляризации P , так, чтобы в отсутствие флексоэффекта (т.е. при $k = 0$) выполнялось условие $P_x = P_{\text{DM}}$:

$$\mathcal{F} = \int \left\{ \frac{P_x^2}{2\chi_e} + P_x \zeta q M^2 (1 + a n_x^2) - P_x f \left(n_y \frac{\partial n_x}{\partial y} - n_x \frac{\partial n_y}{\partial y} \right) + \frac{K}{2} \left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 \right] \right\} dV. \quad (8)$$

Здесь $f = \tilde{e}/\chi_e$ и в магнитно-электрическое взаимодействие добавлен анизотропный член $a n_x^2$ (по аналогии с диэлектрической анизотропией ε_a), где константа a имеет произвольный знак.

Минимизируя выражение (8) по P_x , φ и θ , приходим к соотношениям

$$P_x = P_{\text{DM}}(1 + a\theta^2) + f \left(n_y \frac{\partial n_x}{\partial y} - n_x \frac{\partial n_y}{\partial y} \right), \quad (9)$$

$$K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - f P_{\text{DM}} \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0, \quad (10)$$

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + f P_{\text{DM}} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + a P_{\text{DM}}^2 \theta = 0. \quad (11)$$

Из (9)–(11) по аналогии с (4)–(6) находим

$$P_{\text{DM}}^2 = \frac{1}{1 + \tilde{\nu}} \left(\frac{K}{f} \right)^2 k^2, \quad (12)$$

$$\varphi_0 = \frac{f P_{\text{DM}}}{K k} \theta_0 \quad \tilde{\nu} = \frac{a K}{f^2}. \quad (13)$$

Теперь поляризация P_x есть

$$P_x \approx P_{\text{DM}} + \chi_e f k \theta_0 \varphi_0 = P_{\text{DM}} \left(1 + \chi_e \frac{f^2}{K} \theta_0^2 \right), \quad (14)$$

где второй член представляет вклад ФЭ-эффекта в электрическую поляризацию. Как упоминалось выше, волновое число q , входящее в P_{DM} , находится из минимума свободной энергии (8). Подчеркнем, что в

данном случае внешнее поле отсутствует, а его роль играет величина P_{DM} (см. рис. 2).

Из выражения (14) следует, что электрическая поляризация появляется как следствие эффекта ДМ, усиленного в перовскитоподобном кристалле флексоэлектрическим эффектом. При этом волновое число k последнего пропорционально волновому числу q спиновой спирали (см. (12)):

$$K = \pm (1 + \tilde{\nu})^{1/2} \left(\frac{f}{K} \right) \chi_e \zeta M^2 q. \quad (15)$$

Оба знака в (15) равноправны, так как свободная энергия (8) зависит от P_{DM} и k квадратичным образом согласно соотношениям (12) и (13). Таким образом, образец может разбиваться на области с тем или иным знаком волнового числа k . Число $k = 0$ (ФЭ отсутствует) соответствует отсутствию намагниченности M , а также спин-орбитального взаимодействия ζ . Заметим, что спиновая спираль отсутствует ($q = 0$) при отсутствии спин-орбитального взаимодействия ($\zeta = 0$) [11]. Числа k и q несоразмерны. Из (15) следует, что волновое число кристаллографической модуляции k зависит от намагниченности M и возрастает по мере увеличения M с понижением температуры.

4. Для количественной оценки влияния флексоэффекта на величину поляризации P_x используем выражение (14), в котором существенным является член $\chi_e f^2 \theta_0^2 / K$, представленный в системе единиц СГС. В системе СИ величина $\chi_e f^2 \theta_0^2 / K$ переходит в выражение $\varepsilon_0 \chi_e (\tilde{e} / \varepsilon_0 \chi_e)^2 \theta_0^2 / K$, где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, c – скорость света, \tilde{e} и K измеряются в единицах СИ. Амплитуда θ_0 не определена. Она зависит от многих факторов, причем эксперимент [1] указывает на то, что она может быть и немалой. В грубом приближении θ_0 есть величина, пропорциональная $\sqrt{E_x - E_C}$, где E_C – вышеупомянутое слабое пороговое значение электрического поля.

Опираясь на экспериментальные данные, полученные для жидких кристаллов [4, 12], приведем оценки флексоэлектрических коэффициентов. Примем, что $\theta_0 \sim 0.1$, а $\chi_e \sim 1$. В жидких кристаллах флексокоэффициент \tilde{e} обычно оценивается как p_0 / l^2 [4], где p_0 – дипольный момент молекулярной группировки атомов, а l – характерный размер такой группировки. Если $p_0 \sim 10^{-30}$ Кл·м и $l \sim 1$ нм, то ФЭ-коэффициент $\tilde{e} = \varepsilon_0 \chi_e f \sim 10^{-12}$ Кл/м = $3 \cdot 10^{-5}$ СГС (здесь использовано соотношение $1 \text{ Кл/м} = 3 \cdot 10^7$ СГС). Такая величина типична для жидких кристаллов [4]. Однако в зависимости от типа молекул и вида ориентационной деформации в жидких кристал-

лах встречаются значения ФЭ-коэффициента f , на 3–4 порядка большие [12]. Величина коэффициента ориентационной упругости K оценивается как отношение характерной энергии взаимодействия между молекулами $U \sim 0.1 \text{ эВ} \sim 10^{-20} \text{ Дж}$ к характерному размеру l . Например, в жидких кристаллах $K \sim U/l \sim 10^{-1} \text{ Н} = 10^{-6} \text{ дин}$ [4]. В рассматриваемых неорганических кристаллах этот коэффициент может быть больше, так что величина f^2/K может лежать в пределах $\sim (10^{-3} - 10^3) \text{ СГС}$, а значение $\chi_e f^2 \theta_0^2 / K$ - в пределах $\sim (10^{-5} - 10) \text{ СГС}$.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что величина ФЭ-вклада в электрическую поляризацию $\chi_e f^2 \theta_0^2 / K$ может быть как много меньше единицы, так и больше единицы (см. (14)). Это означает, что поляризация P_x может быть как близкой по своему значению к величине P_{DM} , так и больше P_{DM} . Типичное для манганита значение $P_{\text{DM}} \sim 10^{-4} \text{ К/м}^2 = 30 \text{ СГС}$ (см. [1]). Поэтому величину ФЭ волнового числа k , согласно (15) можно оценивать как $k \sim (f/K) P_{\text{DM}}$. Поскольку коэффициент f может меняться в пределах $10^{-4} - 1 \text{ СГС}$, при $K \sim 10^{-6} \text{ дин}$ волновое число $k \sim (10^3 - 10^6) \text{ см}^{-1}$, а соответствующая длина волны ФЭ-модуляции $\lambda \sim (10^{-1} - 10^2) \text{ мкм}$. Заметим, что в эффекте ДМ соответствующая длина волны спиновой спирали $\lambda_{\text{DM}} \sim 10^{-1} \text{ мкм}$.

5. Таким образом, в мультиферроике, обладающем ФЭ-эффектом, электрическая поляризация может увеличиваться довольно существенно. Это происходит, когда длина волны соответствующей модулированной кристаллографической структуры при температурах ниже T_N оказывается близка к шагу спиновой спирали. В рассмотренном случае ФЭ-модуляция происходит вдоль оси магнитной спирали z (обусловленной ДМ-эффектом), а электрическая поляризация лежит в плоскости вращения спинов xy .

В пьезоэлектрике электрическая поляризация и соответствующее поле могут быть перпендикулярны плоскости xy и совпадать с осью z , вдоль которой ориентирована и ось спиновой спирали (рис. 3). Это происходит в пьезокристаллах, относящихся к классу точечной симметрии 3, если в кристалле появляется деформация u_{xx} , которая приводит к значению $P_z = e_{zxx} u_{xx}$ и полю $E_z = -h_{zxx} u_{xx}$, где пьезокоэффициенты e_{zxx} и h_{zxx} не равны нулю [13]. В магнитном пьезокристалле смещения ионов, вызывающие деформации $\dot{u} \sim M^2$ (эффект магнитострикции) и появление электрической поляризации \mathbf{P} , могут происходить ниже точки Нееля T_N благодаря магнитоупругому взаимодействию. Поскольку деформации квадратичны по магнитному моменту M , при $T \leq T_N$ возникающая в этих классах поляризация пропорцио-

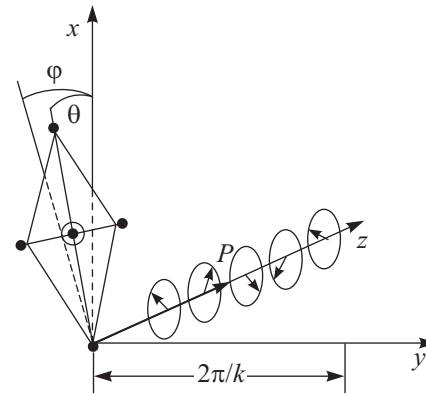


Рис. 3. Повороты плоскости ромбоздра (см. рис. 1) относительно оси x при возникновении поляризации \mathbf{P} и спирали спинов вдоль оси z , а также флексоэлектрической модуляции вдоль оси y

нальна квадрату намагниченности: $P_z \sim M^2$. Соответственно, она линейно возрастает с понижением температуры. Флексоэлектрическое усиление такой поляризации возможно, если ромбические атомные группировки могут совершать веерообразные смещения (наподобие описанных выше) вокруг некоторой оси (например, x) в плоскости вращения спинов xy (см. рис. 3). При этом кристаллографическая (флексоэлектрическая) модуляция происходит вдоль оси y . Поправка к диэлектрической восприимчивости при больших углах $\theta_0 \sim 1$ составляет величину $\tilde{\epsilon}^2 / K$ в единицах СГС.

Вообще говоря, ФЭ-эффект носит пороговый характер, причем порог по электрическому полю E_C тем ниже, чем толще образец и слабее граничные условия [14]. В рассматриваемом случае эти требования считаются выполненными, а порог – минимальным, т.е. величина P_{DM} или поле, индуцированное магнитоупругим взаимодействием, значительно превышает E_C . Тогда можно воспользоваться выражением (12), записанным для волнового числа кристаллографической модулированной структуры выше порога. Если E_C велико, то длина волны ФЭ-модуляции λ относительно мала, например сравнима с λ_{DM} . При еще меньших λ значение ФЭ волнового числа k согласно (15) становится большим, а поляризация за счет ФЭ-эффекта согласно (14) превышает значение P_{DM} .

При больших числах k модулированная кристаллографическая структура разбивается на множество сильно неоднородных областей с многочисленными дефектами полосчатой текстуры [9]. Напомним, что структура разбивается также и на множество областей с противоположными знаками волнового числа k

при веерообразных разворотах директора. Наблюдение подобной модулированной структуры, вероятно, затруднительно в порошковых образцах мультиферроика, в которых проводились электрические и магнитные измерения [1].

Вопрос состоит в том, насколько податливы упомянутые анизотропные атомные группировки, например ромбоэдрически искаженные октаэдры MnO_6 из атомов кислорода, к указанным веерообразным разворотам в некоторых плоскостях, от чего зависят величины ФЭ-коэффициента f и коэффициентов упругости K . Картина подобных искажений и неоднородностей может оказаться еще более сложной из-за наличия большего числа констант K_i , коэффициентов f_i и диэлектрической анизотропии a , зависящих от материала. Вероятно, мультиферроики с разными составом и кристаллической структурой обладают очень разными характеристиками такого рода. Результаты данной работы показывают принципиальную возможность усиления электрической поляризации в мультиферроике за счет флексоэффекта в присутствии намагниченности.

Итак, в данной работе на примере мультиферроика (манганита) рассмотрена деформация кристаллической структуры, приводящая к флексоэлектрическому эффекту. Показано, что в магнитном кристалле разворот атомных группировок, приводящий к ФЭ-эффекту, может происходить и в отсутствие внешнего электрического поля. Тогда его роль играет эффективное электрическое поле, обусловленное поляризацией P_{DM} , вызванной ДМ-взаимодействием ниже T_N . Ненулевое значение этого поля появляется при возникновении магнитного эффекта ДМ и соответствующей модулированной спиновой структуры (циклоиды). В результате электрическая поляризация появляется как следствие эффекта ДМ, усиленного флексоэлектрическим эффектом. При этом волновое число кристаллографической модуляции k (пропорциональное волновому числу q спиновой спирали) зависит от намагниченности M и возрастает по мере увеличения M с понижением температуры. Оценки показывают, что в мультиферроике, обладающем ФЭ-эффектом, электрическая поляризация может увеличиваться довольно существенно. При этом длина

волны соответствующей модулированной кристаллографической структуры при температурах ниже T_N может быть близка к шагу спиновой спирали. Показано, что при больших значениях ФЭ волнового числа k поляризация за счет ФЭ-эффекта превышает значение P_{DM} .

В пьезоэлектрическом мультиферроике электрическая поляризация может возникнуть ниже точки Нееля T_N из-за деформации решетки, возникающей благодаря магнито-упругому взаимодействию. В этом случае ФЭ-эффект усиливает поляризацию в направлении оси спирали магнитных моментов, что, по видимому, и наблюдалось экспериментально в работе [1].

Работа поддержана грантом РФФИ # 11-02-12089-офи-м, Программой ОФН РАН "Сильно коррелированные электронные системы" и Программой Президиума РАН # 24-3.1. Диагностика наноструктур.

1. R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 067201 (2012).
2. M. Mostovoy, *Physics* **5**, 16 (2012).
3. R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969).
4. P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
5. Ю. П. Бобылев, С. А. Пикин, *ЖЭТФ* **72**, 369 (1977).
6. Y. P. Bobylev, V. G. Chigrinov, and S. A. Pikin, *J. de Physique, Coll. C3* **40**, C3 (1979).
7. T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228 (1960).
8. I. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **19**, 960 (1964).
9. М. И. Барник, Л. М. Блинов, А. Н. Труфанов, Б. А. Уманский, *ЖЭТФ* **73**, 1936 (1977).
10. M. I. Barnik, L. M. Blinov, A. N. Trufanov, and B. A. Umanski, *J. Phys. (France)* **39**, 417 (1978).
11. С. А. Пикин, *Кристаллография* **56**, 719 (2011).
12. J. Harden, B. Mbanga, N. E'ber et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157802 (2006).
13. И. С. Желудев, *Электрические свойства кристаллов*, в кн. *Современная кристаллография*, М.: Наука, 1981, т. 4, с. 153.
14. S. A. Pikin, *Structural Transformations in Liquid Crystals*, Gordon & Breach Science Publishers, N.Y., 1991, 423 p.