

ЛИНЕЙНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРИТЕ ВИСМУТА BiFeO_3

Ю.Ф.Попов, А.К.Звездин, Г.П.Воробьев, А.М.Кадомицева, В.А.Мурашев,
Д.Н.Раков

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 декабря 1992 г.

Обнаружен новый фазовый переход в BiFeO_3 из состояния с пространственно неоднородной циклоидной структурой в антиферромагнитную фазу, индуцированный сильным магнитным полем. Фазовый переход сопровождается большим возрастанием электрической поляризации образца. Измерен линейный магнитоэлектрический эффект в BiFeO_3 .

Хорошо известно, что феррит висмута является сегнетомагнетиком с высокими температурами электрического и антиферромагнитного упорядочения $T_c = 1083 \text{ K}$ и $T_N = 673 \text{ K}$ ¹⁻³. Хотя кристаллическая симметрия BiFeO_3 допускает существование линейного магнитоэлектрического (МЭ) эффекта, он не может быть обнаружен экспериментально, вследствие наличия циклоидной антиферромагнитной структуры⁴⁻⁶. Квадратичный МЭ эффект в BiFeO_3 был подробно исследован в работах^{7,8}. Целью данной работы является исследование МЭ эффекта в BiFeO_3 в сильных магнитных полях до 280 кЭ, в которых возможен фазовый переход от пространственно-модулированной структуры в однородную антиферромагнитную. При этом мы ожидаем значительного возрастания электрической поляризации образца за счет возникновения линейного МЭ эффекта.

Экспериментальные результаты. Исследовалась электрическая поляризация P , индуцированная импульсным магнитным полем H до 280 кЭ в температурном интервале 10–180 К. Кристаллы BiFeO_3 были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Габитус близок к кубическому и соответствует граням $\{001\}$ (в ромбоэдрической установке). Из монокристаллов BiFeO_3 вырезались кубики, ребра которых были ориентированы вдоль a -, b -, c -осей в гексагональной системе координат (a – ось второго порядка). При измерении i -ой компоненты поляризации ($i = a, b, c$) на плоскости, перпендикулярные i -оси, с помощью эпоксидной смолы с проводящим наполнителем наносились электроды. Напряжение ($V \sim P$) с электродов подавалось через специальный усилитель на осциллограф. Триаковый вход усилителя позволяет (при $K \sim 0,99$) компенсировать его входную емкость, что повышает чувствительность аппаратуры до 10^{-8} Кл/м^2 . Большое входное сопротивление усилителя ($10^{13} - 10^{14} \text{ Ом}$) обеспечивает большую (по сравнению с длительностью импульса магнитного поля) постоянную времени измерения системы и отсутствие стекания заряда.

На рис.1 представлена полевая зависимость продольной поляризации в случае, когда поле ориентировано вдоль $[001]$. Видно, что при $H < H_c$ электрическая поляризация зависит от поля практически квадратично. Однако, при $H_c = 200 \text{ кЭ}$ зависимость $P(H)$ обнаруживает резкий скачок поляризации, который указывает, по-видимому, на разрушение циклоидной спиновой структуры,

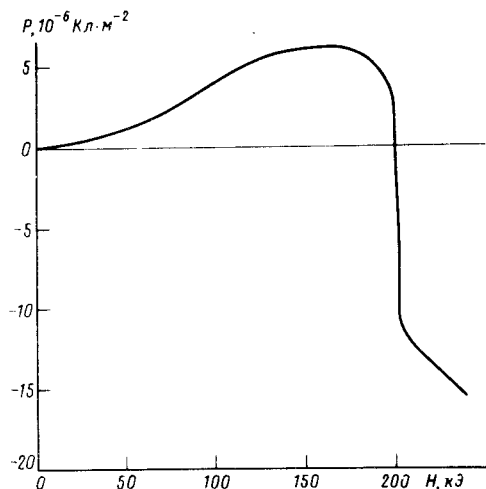


Рис.1

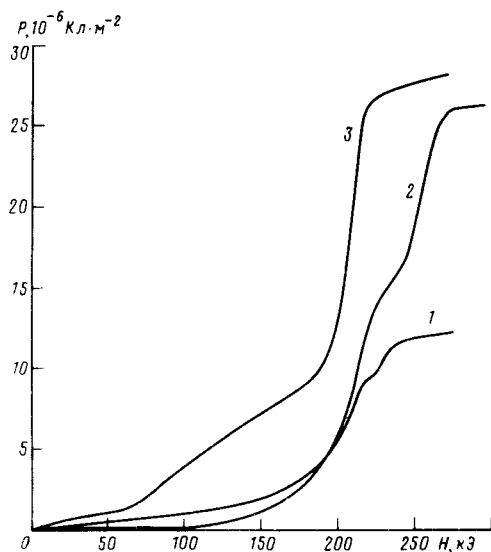


Рис.2

Рис.1. Зависимость продольной поляризации от магнитного поля, ориентированного вдоль $[001]$ при $T = 10$ К

Рис.2. Зависимость поляризации вдоль c -оси, при ориентации магнитного поля вдоль a -, b -, c -осей (кривые 1, 2, 3, соответственно) при $T = 18$ К

что должно сопровождаться возникновением линейного МЭ и перенормировкой тензора квадратичного МЭ эффекта.

Аналогичное поведение полевой зависимости электрической поляризации наблюдалось также при измерении МЭ эффекта вдоль c -оси кристалла при ориентации магнитного поля вдоль a -, b -, c -осей (рис.2, кривые 1, 2, 3, соответственно).

Наиболее резкие скачки электрической поляризации при H_c наблюдались при измерении продольного МЭ эффекта вдоль c -оси, тогда как при $H \parallel a$ и $H \parallel b$ изменения электрической поляризации P меньше по величине и имеют двухступенчатый характер, что возможно, связано с наличием блоков в образце. С изменением температуры характер зависимости $P(H)$ качественно не изменялся, величина поляризации в исследованном интервале температур изменялась не более, чем на 20%, тогда как критическое поле практически оставалось постоянным. При $T > 180$ К измерения P осложняются, вследствие резкого возрастания проводимости образца.

Обсуждение результатов. Ниже T_c ViFeO_3 имеет пространственную группу $R3c - C_{3v}^6$; антиферромагнитный порядок G типа может быть охарактеризован при помощи ферромагнитного и антиферромагнитного векторов:

$$\mathbf{m} = V_0^{-1} \sum_j \mathbf{M}_j, \quad \mathbf{L} = V_0^{-1} \sum_j (-1)^{-j} \mathbf{M}_j, \quad (1)$$

где \mathbf{M}_j – магнитные моменты ионов Fe единичной ячейки кристалла, объем

которой $-V_0$. Для анализа магнитных свойств BiFeO_3 мы будем использовать редуцированную группу D_{3d}^6 , которая получается из полной пространственной группы парафазы BiFeO_3 ($T > T_c$) заменой всех трансляций на целое число постоянных решетки единичным элементом. P_z – проекция электрической поляризации на C_3 -ось – является единственным электрическим параметром порядка. Происхождение пространственно-модулированной структуры в феррите висмута можно объяснить существованием релятивистских инвариантов Лифшица в группе D_{3d}^6 вида $\alpha_{ij} L_i \partial_j L_k$, из которых для нас важен только один:

$$\tilde{\alpha} P_z (L_x \partial_x L_x + L_y \partial_y L_x). \quad (2)$$

Легко проверить непосредственно, что эта комбинация действительно является инвариантом группы D_{3d}^6 . Вектор L можно представить в виде $L_x = L \sin \theta \cos \phi$, $L_y = L \cos \theta \sin \phi$, $L_z = L \cos \theta$, где θ и ϕ – полярный и азимутальный углы, определенные обычным образом в системе координат, где c -ось есть полярная ось.

Минимизируя свободную энергию кристалла с учетом инварианта Лифшица мы получим пространственно-модулированную спиновую структуру (ПМСС) в следующем виде ⁹:

$$\theta = q_x x + q_y y, \quad \phi = \arctg(q_x/q_y), \quad (3)$$

где вектор $q = (q_x, q_y, 0)$ принадлежит к звезде волновых векторов (лучей), получаемой из произвольного q действием всех элементов группы R_{3c} .

Есть другое решение, минимизирующее свободную энергию:

$$\theta = \text{const}, \quad \phi = \text{const}. \quad (4)$$

Оно описывает пространственно-однородную антиферромагнитную структуру (ПОАС). Однако ПМСС соответствует минимуму свободной энергии. Выигрыш в энергии по сравнению с ПОАС равен

$$\Delta F(q) = F_{\text{пмсс}} - F_{\text{поас}} = -Aq^2 + K_u/2 < 0, \quad (5)$$

где A – константа неоднородного обмена (обменная жесткость), K_u – константа одноосной магнитной анизотропии, $q = \alpha/4A$, α – константа релятивистского неоднородного обмена, которая предполагается пропорциональной P_z в соответствии с формулой (2).

Оценим величину $\Delta F(q)$, используя следующие значения параметров ⁴⁻⁶:

$$A \sim (2 - 4) \cdot 10^{-7} \text{ эрг/см}, \quad q = 2\pi/\lambda, \quad \lambda = 620 \text{ \AA}. \quad (6)$$

Подставляя их в (5), получим $\Delta F = 2 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$.

В магнитном поле свободная энергия ПОАС уменьшается быстрее, чем энергия ПМСС, это может привести к фазовому переходу ПМСС–ПОАС. Критическое поле ПМСС–ПОАС перехода может быть определено путем сравнения свободных энергий фаз ПМСС и ПОАС. Например, если магнитное поле ориентировано вдоль c -оси $H = (0, 0, H_z)$ имеем

$$F_{\text{поас}} = K_u - \chi_{\perp} H^2/2, \quad (7)$$

где χ_{\perp} – поперечная магнитная восприимчивость антиферромагнитной структуры. Мы полагаем, довольно естественно, что $\theta = \pi/2$ в ПОАС фазе.

Предполагая, что $K_u \ll Aq^2$, и приравнявая свободные энергии ПМСС (3) и ПОАС (4) можно получить качественную оценку критического поля перехода ПМСС–ПОАС

$$H_c^z = (4Aq^2/\chi_{\perp})^{1/2}. \quad (8)$$

Критические поля H_c для $\mathbf{H} = (H_x, H_y, 0)$ могут быть определены подобной же формулой (8), если $m_s \ll (K_u\chi_{\perp})^{1/2}$, где m_s – спонтанная намагниченность BiFeO_3 . Полагая $\chi_{\perp} = 10^{-5}$ и беря значение Aq^2 из (6) мы получаем $H_c^z = (2-3) \cdot 10^5$ кЭ, что согласуется со значением, полученным из эксперимента.

Вектор электрической поляризации \mathbf{P} может быть представлен в виде

$$P_i = P_{si} + \alpha_{ij}H_j + 1/2\beta_{ijk}H_jH_k, \quad (9)$$

где $\mathbf{P}_s = (0, 0, P_s)$ – вектор спонтанной поляризации, α_{ij} – тензор линейной МЭ восприимчивости

$$\alpha = \begin{vmatrix} -a_1L_x & -a_4L_x + a_1L_y & -a_2L_y \\ a_1L_y + a_4L_x & a_1L_x & a_2L_x \\ -a_3L_y & a_3L_x & 0 \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Точные выражения для компонент тензора β_{ijk} имеют громоздкий вид. Мы приведем, для примера, только три компоненты этого тензора, подчеркивая их угловую зависимость

$$\begin{aligned} \beta_{xxx} &= b_1 + b_2 \sin^2 \theta \cos 2\phi + b_3 \sin \theta \cos \theta \cos \phi, \\ \beta_{yyy} &= b_2 \sin^2 \theta \sin 2\phi + b_2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi, \\ \beta_{zzz} &= b_4 + b_5 \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (11)$$

Как следует из (10), при разрушении циклоидной структуры магнитным полем должен возникать линейный МЭ эффект, который в исходной структуре "занулялся", а также, перенормировка тензора квадратичного МЭ эффекта, что и приводит к экспериментально наблюдаемому скачку электрической поляризации при $\mathbf{H} = H_c$.

В заключение еще раз отметим, что обнаружен новый фазовый переход в магнитном сегнетоэлектрике BiFeO_3 из циклоидной спин-модулированной фазы в однородную антиферромагнитную фазу, индуцированный магнитным полем, и сопровождающийся сильным изменением электрической поляризации. Мы связываем источник этого эффекта с вкладом линейного МЭ эффекта в поляризацию кристалла.

-
1. С.В.Киселев, Р.П.Озеров, Г.С.Жданов, *Sov. Phys. Dokl.* **7**, 742 (1963).
 2. Ю.Е.Рагинская, Ю.Ю.Томашпольский, Ю.Н.Веневцев, и др., *ЖЭТФ* **23**, 47 (1966).
 3. J.R.Teagyl, R.Gerson, and W.James, *Sol. St. Commun.* **8**, 1973 (1970).
 4. I.Sosnovska, T.Peterlin-Neumaier, and E.Stuchele, *J Phys. C* **15**, 4835 (1982).
 5. I.Sosnovska, *Ferroelectrics* **79**, 127 (1988).
 6. P.Fisher, M.Polonska, I.Sosnovska, and M.Szymanski, *J. Phys. C* **13**, 1931 (1980).
 7. C.Tabares-Munoz, J.-P.Rivera, A.Bezinges, et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl 2, 1051 (1985).
 8. В.А.Мурашев, Д.Н.Раков, И.С.Лубенко и др., *Кристаллография* **35**, 912 (1990).
 9. I.Sosnovska and A.K.Zvezdin, *Sol. St. Comm.*, to be published.