

05,11

Индукцированные магнитным полем спин-модуляционные переходы в эпитаксиальных пленках BiFeO_3 с ориентацией (001)

© Н.Е. Кулагин^{1,2}, А.Ф. Попков³, С.В. Соловьёв^{4,¶}, А.К. Звездин^{5,6}

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия

⁴ Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва, Россия

⁵ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

⁶ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: sv.soloviov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2018 г.)

Проведен теоретический анализ изменения основного состояния мультиферроика типа BiFeO_3 (BFO) для пленок ориентации (001) в магнитном поле с учетом изменения наведенной энергии анизотропии. Построены диаграммы анизотропия–поле, определяющие области устойчивости однородных антиферромагнитных состояний и области возникновения пространственно-модулированных антиферромагнитных состояний для трех взаимно перпендикулярных направлений магнитного поля. Показано, что переход из однородной фазы в пространственно-модулированное состояние возникает в точке потери устойчивости однородного состояния при понижении магнитного поля путем плавного рождения конической фазы, которая с понижением магнитного поля превращается в плоскую циклоиду. Для пленки мультиферроика, выращенной на подложке ориентации (001), характерна существенная анизотропия энергии пространственно-модулированного состояния в зависимости от направления ее модуляции. При этом для циклоид разного направления реализуются разные сценарии перехода от несоразмерной фазы к однородному состоянию: либо путем образования конической циклоиды и дальнейшего схлопывания ее в однородное состояние, либо путем образования домена однородной фазы внутри плоской циклоиды с неограниченным ростом его размера. Приведены примеры изменения намагниченности при вариации магнитного поля с учетом изменения спиновых состояний. Представленные результаты важны для пленочной инженерии мультиферроиков при их практическом применении.

Работа поддержана РФФИ (проект 16-29-14037 офи_м).

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47122.176

1. Введение

Выращивание монокристаллических пленок мультиферроика BFO, объемный материал которого обладает ромбоэдрической симметрией искаженной кубической решетки типа перовскита (пространственная группа симметрии $R3c$, параметр решетки $a = 3.905 \text{ \AA}$), на подложке пьезоэлектрика, обладающего кубической симметрией с близким параметром решетки [1–3], показывает возможность технологического контроля изменения симметрии от кубической до тетрагональной в пленках мультиферроика при вариации параметров рассогласования решетки $\Delta a/a$. Очевидно, что сопутствующее изменение обменных, магнитоэлектрических и анизотропных параметров выращиваемого мультиферроика будет приводить к изменению его основного антиферромагнитного состояния и связанных с ним магнитных свойств. В частности, это касается

условий образования пространственно-модулированных несоразмерных фаз и их трансформации в однородное антиферромагнитное состояние. Хорошо известно, что к подавлению пространственно-модулированного состояния (ПМС) может приводить магнитное поле большой величины [4,5]. В тонких пленках ПМС исчезает и в отсутствие магнитного поля [1,6]. Одной из существенных причин подавления ПМС в тонких пленках является наличие большой наведенной анизотропии, вызванной рассогласованием параметров кристаллической решетки пленки и подложки и магнитоупругого взаимодействия [2,7]. Большое число работ посвящено исследованию пленок, выращенных на подложках ориентации (001) [2,3,8–10]. В таких пленках из-за рассогласования параметров пленки и подложки происходит понижение симметрии объемного монокристалла от ромбоэдрической до моноклинной. Благодаря упругим деформациям в пленке возникают базисная и дополнительная одноос-

ная анизотропии магнитоупругого и электрострикционного происхождения, которые определяют особенности изменения спиновых состояний в мультиферроике в зависимости от степени искажения решетки. Так, в работе [2] экспериментально, путем исследования особенностей спектров рассеяния Рамана–Ната и рентгеноструктурного анализа пленок широко варьируемого состава, выращенных на различных подложках, и путем теоретических расчетов модуляции спиновой структуры в гармоническом приближении на основе решения уравнений Ландау–Лифшица показано, что пространственная модуляция антиферромагнитной структуры в толстых пленках мультиферроика ВФО исчезает не только в магнитном поле, но и в его отсутствие при достаточно большом рассогласовании параметров решетки при деформациях как искажения, так и растяжения. Однако, этот вопрос требует пристального теоретического анализа. Увеличение энергии наведенной анизотропии может приводить к нарушению плоскостного характера разворота спинов и сопутствующему изменению энергии модулированной структуры, которые будут существенно влиять на условия ее подавления и соответствующее изменение магнитных свойств кристалла. По сравнению с объемными материалами и пленками ориентации (111) [11–13], в пленках ориентации (001) могут возникать дополнительные особенности изменения структуры и условий подавления циклоиды, связанные с действием наведенной анизотропии и магнитного поля различного направления. В настоящей работе на основе расчета спиновых волн проведен анализ областей существования однородной антиферромагнитной фазы в тонких пленках с ориентацией (001) мультиферроика BiFeO_3 с наведенной анизотропией для магнитных полей различной ориентации. Кроме того, проделан анализ особенностей поведения несоизмерной пространственно-модулированной фазы в областях ее существования в зависимости от направления пространственной модуляции и вариации магнитного поля.

2. Исходный термодинамический потенциал

Исходный термодинамический потенциал рассматриваемого мультиферроика включает в себя энергии неоднородных обменного и магнитоэлектрического взаимодействий, энергию взаимодействия с внешним магнитным полем и энергию магнитной анизотропии, которая, в свою очередь, состоит из собственной объемной анизотропии, обусловленной взаимодействием Дзялошинского–Мория, и анизотропии, наведенной в процессе роста пленки. Термодинамический потенциал в нормированных переменных может быть представлен в произвольном базисе для псевдокубического кристалла

в следующем достаточно общем виде [12,13]

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \xi} \right)^2 + (\mathbf{l} \cdot \nabla)(\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{l}) - (\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{l}) \nabla \cdot \mathbf{l} + \frac{1}{2} \kappa_M (\mathbf{h} \cdot \mathbf{l})^2 - \sqrt{\kappa_d \kappa_M} \mathbf{h} \cdot [\mathbf{e}_P \times \mathbf{l}] + \frac{1}{2} \kappa_d (\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{l})^2 + F_{an},$$

где \mathbf{e}_P — единичный вектор вдоль оси c , выделяющий направление оси объемного псевдокубического монокристалла, вдоль которой направлены вектор спонтанной поляризации \mathbf{P} и ось антидисторсионного вращения октаэдров анионного окружения, $\mathbf{l} = \mathbf{L}/M_0$ — единичный вектор антиферромагнетизма, $\kappa_M = \chi_{\perp} M_0^2 2A/\beta^2$ — приведенная константа магнитоэлектрического взаимодействия, где χ_{\perp} — перпендикулярная антиферромагнитная восприимчивость, M_0 — намагниченность антиферромагнитной подрешетки, A — обменная постоянная, β — постоянная неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия, $\kappa_d = \chi_{\perp} H_D^2 2A/\beta^2$ — нормированная константа взаимодействия Дзялошинского–Мория, H_D — поле Дзялошинского, пространственные координаты x, y, z нормированы на $[x] = 2A/\beta$, $[y] = 2A/\beta$, $[z] = 2A/\beta$, $\mathbf{h} = \mathbf{H}/M_0$ — нормированный вектор внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Безразмерный термодинамический потенциал подобного вида, нормированный на $\beta^2/2A$, использовался нами ранее для анализа основного состояния мультиферроика типа ВФО в объемных и пленочных образцах ориентации $\mathbf{n}_s \parallel [111]$ [12].

Энергия наведенной анизотропии в рассматриваемом нами случае пленок с плоскостью ориентации (001) зависит от степени рассогласования параметров решетки пленки и подложки $\epsilon_0 = \Delta a/a$. При наличии спонтанной поляризации \mathbf{P} в кубическом мультиферроике его симметрия понижается до орторомбической, а наличие искажений решетки в плоскости пленки (001) понижает его симметрию до моноклинной. Из соображений симметрии можно показать, что с учетом упругих искажений решетки псевдокубического мультиферроика типа ВФО с направлением вектора поляризации \mathbf{P} вдоль направления \mathbf{e}_P наведенная в пленке (001) магнитная анизотропии сводится к трем вкладам следующего вида

$$F_{an} = \frac{1}{2} \kappa_s (\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{l})^2 + \frac{1}{2} \kappa_b (\mathbf{e}_P \cdot \mathbf{l})^2 + \frac{1}{2} \kappa_{sb} ([\mathbf{e}_P \times \mathbf{n}_s] \cdot \mathbf{l})^2, \quad (2)$$

где \mathbf{n}_s — единичный вектор, определяющий направление оси, перпендикулярной плоскости пленки, $\kappa_b, \kappa_{sb}, \kappa_s$ — нормированные константы наведенной анизотропии. Второй член анизотропии присутствует и в невозмущенном кристалле благодаря наличию анизотропного обменного взаимодействия Дзялошинского. Однако, при наличии упругих деформаций может возникнуть дополнительный вклад в эту энергию анизотропии, связанный с нарушением симметрии кристалла и наличием спонтанной электрической поляризации. В случае пленки ориентации (001) имеем два вектора $\mathbf{n}_s \parallel [001]$

и $\mathbf{e}_p \parallel [111]$, определяющие выделенные направления симметрии искаженного псевдокубического кристалла. Поэтому для рассматриваемого случая нормированные константы $\kappa_b = 4AK_b/\beta^2$, $\kappa_{sb} = AK_{sb}/\beta^2$, $\kappa_s = 4AK_s/\beta^2$ выражаются через значения энергии наведенной анизотропии K_b, K_{sb}, K_s соответственно вдоль кристаллографических осей $[111], [1\bar{1}0], [001]$. Константы наведенной анизотропии пропорциональны параметру рассогласования решетки $\varepsilon_0 = \Delta a/a$ в низшем порядке разложения. При большом рассогласовании параметров кристаллической решетки пленки и подложки члены более высокого порядка разложения по этому параметру могут играть конкурирующую роль (см. [7]). В частности, из-за этого диаграммы, определяющие изменение антиферромагнитных фаз в пленках, на плоскости параметров магнитное поле — энергия наведенной анизотропии и магнитное поле — параметр рассогласования решетки могут существенно отличаться, как это показано в работе [7]. В дальнейшем мы сосредоточимся на анализе влияния наведенной анизотропии вдоль оси $[001]$, полагая $\kappa_b = \kappa_{sb} = 0$. Влияние этих констант мы рассмотрим лишь кратко в актуальных частных случаях.

3. Однородные состояния и их устойчивость при $\mathbf{H} \parallel [001]$

Наличие пространственно неоднородного магнито-электрического взаимодействия в мультиферроике, описываемого в термодинамическом потенциале инвариантами Лифшица, отвечает за неустойчивость пространственно однородного основного состояния антиферромагнитной подсистемы, если отсутствует магнитное поле, а одноосная магнитная анизотропия не слишком велика. Основным антиферромагнитным состоянием такого мультиферроика в области не слишком больших полей и малой наведенной анизотропии является несоразмерная пространственно-модулированная антиферромагнитная структура. Для анализа области существования несоразмерной фазы и перехода ее к однородному состоянию при вариации величины наведенной анизотропии и магнитного поля сначала необходимо рассмотреть условия устойчивости однородного антиферромагнитного состояния относительно спиновых возмущений кристалла. Рассмотрим случай одноосной наведенной анизотропии, когда $\kappa_s \neq 0$, а магнитное поле направлено вдоль оси $[001]$ кристалла. Выберем в качестве базисных векторов орты $\mathbf{e}_x \parallel [11\bar{2}], \mathbf{e}_y \parallel [111], \mathbf{e}_z \parallel [1\bar{1}0]$. В этом случае $\mathbf{n}_s = (-\sqrt{2/3}, 1/\sqrt{3}, 0), \mathbf{h} = h(-\sqrt{2/3}, 1/\sqrt{3}, 0), \mathbf{e}_p = (0, 1, 0)$. В выбранной системе координат свободная энергия в рассматриваемом случае принимает

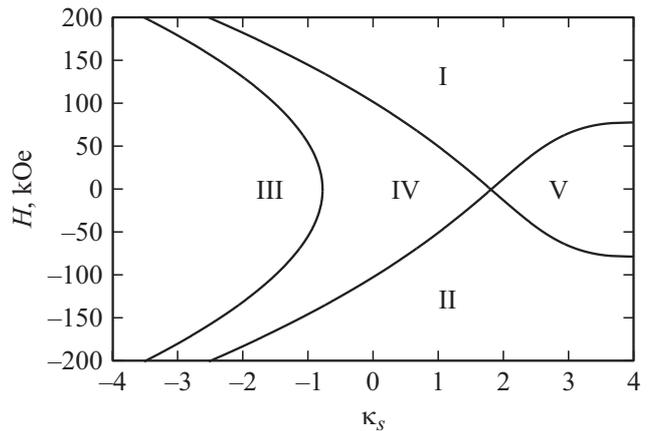


Рис. 1. Диаграмма устойчивости однородных состояний при $\mathbf{H} \parallel [001]$. I — однородное состояние $\mathbf{l} \parallel [\bar{1}10]$; II — однородное состояние $\mathbf{l} \parallel [1\bar{1}0]$; III — наклонное угловое состояние переориентации вектора антиферромагнетизма в магнитном поле; IV — область отсутствия устойчивого однородного состояния; V — область сосуществования фаз I и II.

ет вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \xi} \right)^2 + l_x \frac{\partial l_y}{\partial x} - l_y \frac{\partial l_x}{\partial x} + l_z \frac{\partial l_y}{\partial z} - l_y \frac{\partial l_z}{\partial z} + \frac{1}{6} \kappa_s (\sqrt{2} l_x - l_y)^2 + \frac{1}{2} \kappa_d l_y^2 + \kappa_M h^2 + \left(\sqrt{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} l_y \right)^2 + \sqrt{\frac{2\kappa_d \kappa_M}{3}} h l_z. \quad (3)$$

Равновесные состояния мультиферроика находятся из решения вариационных уравнений Эйлера, определяющих минимум функционала энергии $\langle F \rangle = V^{-1} \int F dV$. Границы устойчивости этих состояний могут быть определены на основе анализа спектра спиновых волн мультиферроика путем решения линеаризованной динамической задачи с лагранжианом $L = 1/2(\partial \mathbf{l} / \partial \tilde{t})^2 - F(\mathbf{l})$, где $\tilde{t} = (\beta \gamma / \sqrt{2A \chi_{\perp}}) \cdot t$ — нормированное время, γ — магнитомеханическое отношение, а нормированная плотность энергии F определяется формулой (3). Результаты численного анализа полевых границ устойчивости однородных состояний мультиферроика для рассматриваемого случая представлены на диаграмме наведенной анизотропии — магнитное поле на рис. 1. Выбранные параметры расчета: $A = 3 \cdot 10^{-7} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1}, \chi_{\perp} = M_0^2/a = 4 \cdot 10^{-5}, \beta = 0.6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}, H_D = 10^5 \text{ Oe}, M_0 = 640 \text{ G}, \kappa_M = \chi_{\perp} M_0^2 2A/\beta^2 = 2.28 \cdot 10^{-5}, \kappa_d = \chi_{\perp} H_D^2 2A/\beta^2 = 0.556$. На представленной диаграмме показано, что имеются области устойчивости однородных состояний I и II, соответствующих направлениям $\mathbf{l} \parallel [1\bar{1}0]$ и $\mathbf{l} \parallel [\bar{1}10]$, а также область однородных угловых состояний III вектора антиферромагнетизма, где происходит его переориентация под влиянием конкуренции наведенной анизотропии, взаимодействия Дзялошинского и энергии слома

магнитных подрешеток. Между линиями устойчивости этих фаз имеется область IV, в которой отсутствуют однородные фазы и поэтому в этой области возможны только пространственно-модулированные состояния. Мягкой модой перехода в ПМС из состояний I $\parallel [1\bar{1}0]$ и I $\parallel [\bar{1}10]$ является коническая циклоида с волновым вектором вдоль $[11\bar{2}]$. Выше критического значения $\kappa_s \approx 1.8$ границы устойчивости однородных фаз I и II пересекаются и возникает область их перекрытия V, где может наблюдаться связанный с этим гистерезис магнитных и магнитоэлектрических свойств мультиферроика.

4. Однородные состояния и их устойчивость при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$

Изменение ориентации магнитного поля существенно меняет картину устойчивости однородной фазы на плоскости поле — наведенная анизотропия и соответственно границы зарождения и исчезновения несоразмерных фаз пространственно-модулированных состояний. Рассмотрим теперь случай, когда $\kappa_s \neq 0$, а магнитное поле направлено вдоль оси $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ кристалла. Выберем в качестве базисных векторов координат орты $\mathbf{e}_x \parallel [110]$, $\mathbf{e}_y \parallel [001]$, $\mathbf{e}_z \parallel [1\bar{1}0]$. В этом случае $\mathbf{n}_s = (0, 1, 0)$, $\mathbf{e}_p = (\sqrt{2}/3, 1/\sqrt{3}, 0)$. В выбранной системе координат свободная энергия принимает вид

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{1}{2} \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{\partial \mathbf{l}}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(l_x \frac{\partial l_y}{\partial x} - l_y \frac{\partial l_x}{\partial x} + l_z \frac{\partial l_y}{\partial z} \right. \\
 & \left. - l_y \frac{\partial l_z}{\partial z} \right) + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(l_y \frac{\partial l_x}{\partial x} - l_x \frac{\partial l_y}{\partial x} + l_z \frac{\partial l_x}{\partial z} - l_x \frac{\partial l_z}{\partial z} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \kappa_s l_y^2 + \frac{1}{6} \kappa_d \left(\sqrt{2} l_x + l_z \right)^2 + \frac{1}{2} \kappa_M h^2 l_z^2 \\
 & + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\kappa_d \kappa_M} h (l_x - \sqrt{2} l_y). \tag{4}
 \end{aligned}$$

Анализ спектрального уравнения показывает, что минимум частоты достигается по направлению k_z , а условие обращения в нуль минимума квадрата частоты спиновых колебаний для различных значений параметров κ_s и h_z для этого направления позволяет построить линии потери устойчивости однородных состояний мультиферроика на плоскости указанных параметров. Однородные состояния определяются конкуренцией двух типов одноосной анизотропии вдоль осей $[001]$ и $[111]$, и взаимодействием Дзялошинского, выделяющим направление $\mathbf{H} \times \mathbf{e}_p$. На рис. 2 приведена диаграмма областей устойчивости однородных состояний для рассматриваемого случая $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$. В областях I и II устойчивы две однородные антиферромагнитные фазы с $\mathbf{l} \perp [1\bar{1}0]$ ($\theta = \pi/2$), которые при возрастании величины магнитного поля асимптотически приближаются к состоянию $\mathbf{l} \parallel \mathbf{H} \times \mathbf{e}_p$. При $\kappa_s < -0.8$ в области III существуют два типа плоскостных состояний с $\mathbf{l} \perp [1\bar{1}0]$, которые являются

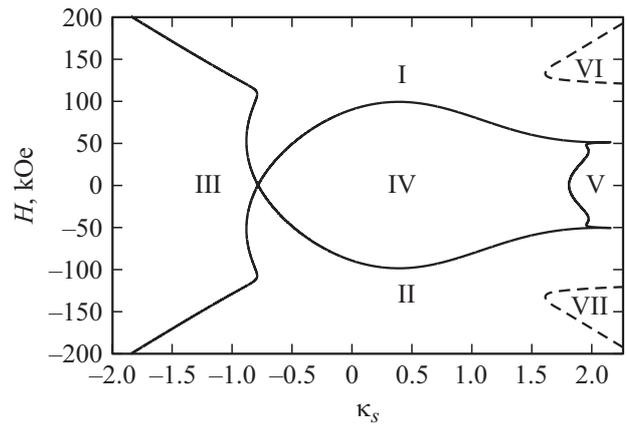


Рис. 2. Диаграмма устойчивости однородных состояний при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$. I, II, III — однородные состояния, характеризуемые зависимостью угла наклона вектора \mathbf{l} в плоскости $(1\bar{1}0)$ от магнитного поля; IV — область отсутствия устойчивых однородных состояний; V — наклонные однородные состояния; VI и VII — метастабильные угловые состояния.

продолжением фаз I и II. Границы этой области определяют бифуркационные линии потери устойчивости соответствующих угловых решений.

В области достаточно больших положительных значений наведенной одноосной анизотропии $\kappa_s > 0$ становятся устойчивыми неплоскостные состояния с $\theta \neq \pi/2$, в которых вектор антиферромагнетизма выходит из плоскости $\mathbf{l} \perp (1\bar{1}0)$. Эти состояния реализуются в области V при $\kappa_s > 1.8$, где происходит плавный переход по полю между фазами I и II путем переориентации вектора антиферромагнетизма в магнитном поле благодаря анизотропному обменному взаимодействию Дзялошинского. При этом на границах области V происходит размягчение однородной антиферромагнитной системы благодаря ориентационному переходу второго рода и обращение частоты антиферромагнитных колебаний в нуль при нулевом волновом числе. Т.е. так же, как и в отсутствие флексомагнитоэлектрического взаимодействия.

В области $-0.8 < \kappa_s < 1.8$ устойчивость однородных состояний со стороны больших полей ограничивается сплошными линиями, определяющими область IV, внутри которой отсутствуют какие-либо устойчивые однородные состояния. Бифуркации динамической системы на линиях потери устойчивости фаз I и II, граничащих с областью IV, соответствуют зарождению несоразмерного ПМС. Здесь происходят бифуркации перехода плоскостных однородных состояний с $\theta = \pi/2$, в соответствующую коническую фазу. Интересно отметить, что мягкая мода, в этом случае, определяющая зарождение ПМС имеет конечное волновое число в направлении $[1\bar{1}0]$, что отличается от рассмотренного выше случая $\mathbf{H} \parallel [001]$. Область IV отсутствия устойчивых однородных антиферромагнитных состояний с ростом наведенной анизотропии распространяется вплоть до границы с областью V. Имеются также области VI

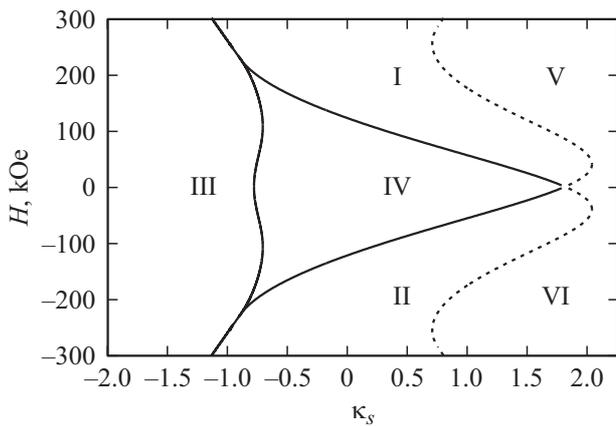


Рис. 3. Диаграмма устойчивости однородных состояний при $\mathbf{H} \parallel [110]$ для ориентации подложки (001). I и II — однородные состояния с $\mathbf{l} \parallel [1\bar{1}0]$ и $\mathbf{l} \parallel [\bar{1}10]$ соответственно; III — угловая фаза перехода от состояния I $\parallel [1\bar{1}0]$ к состоянию I $\parallel [\bar{1}10]$; V и VI — метастабильные угловые фазы; IV — область пространственно-модулированной фазы.

и VII, в которых наряду с основными фазами I либо II возникают дополнительно метастабильные однородные угловые состояния.

5. Устойчивость однородных состояний при $\mathbf{H} \parallel [110]$

Аналогичным путем можно построить диаграммы устойчивости и для $\mathbf{H} \parallel [110]$. На рис. 3 приведен пример диаграммы устойчивости однородных состояний для последнего случая. В больших магнитных полях при $\mathbf{H} \parallel [110]$ устойчивы антиферромагнитные однородные состояния I $\parallel [1\bar{1}0]$ и I $\parallel [\bar{1}10]$. Эти фазы устойчивы в областях I и II, показанных на рис. 3. В центре диаграммы расположена область IV, в которой отсутствуют устойчивые однородные состояния. Она образует область существования ПМС. В левой части диаграммы в области III происходит переход от фазы I $\parallel [1\bar{1}0]$ к фазе I $\parallel [\bar{1}10]$ на линиях фазового перехода второго рода путем плавной переориентации в области малых магнитных полей. В правой части диаграммы в областях V и VI наряду с основным состоянием I либо II имеется дополнительная метастабильная угловая фаза, границы существования которой обозначены штриховыми линиями.

Общим свойством всех диаграмм является наличие на плоскости параметров (поле — наведенная анизотропия) ограниченной области, в которой минимум квадрата частоты антиферромагнитных колебаний для всех стационарных однородных состояний меньше нуля, и поэтому в ней могут реализоваться только пространственно неоднородные модулированные антиферромагнитные состояния.

6. Пространственно-модулированные антиферромагнитные состояния в пленке (001) в отсутствие магнитного поля

Магнитные состояния с ПМС представляют собой циклоидные структуры [14]. В тонких пленках с ориентацией (001) они существенно отличаются от циклоид в объемных кристаллах ВFO и пленках ориентации (111) из-за различия в симметрии воздействия на спиновую подсистему дополнительной магнитной анизотропии. Границы областей существования модулированных состояний, вообще говоря, могут не совпадать с линиями потери устойчивости однородных состояний. Их области метастабильности в общем случае могут заходить в область устойчивости однородного состояния. Поэтому для определения структуры и устойчивости модулированных состояний требуется отдельное рассмотрение.

В объемном кристалле вектор спиновой модуляции ортогонален вектору поляризации, а симметрия ВFO допускает восемь направлений поляризации. Предпочтительные направления поляризации могут меняться при приложении электрического поля. Мы будем предполагать, что однородное состояние электрической поляризации параллельно направлению [111]. В отличие от объемных образцов без наведенной анизотропии и пленок ориентации (111), в которых реализуются энергетически эквивалентные циклоиды с различными векторами распространения в плоскости (111), перпендикулярными вектору поляризации, наведенная анизотропия для ориентации пленок (001) энергетически выделяет циклоиды с различающимися плоскостями разворота и направлениями вектора модуляции в плоскости пленки. В отсутствие наведенной анизотропии при $\kappa_s = 0$ вариационные уравнения дают два квазигармонических решения в виде плоских циклоид — одна, в которой вектор антиферромагнетизма \mathbf{l} вращается в плоскости $(\bar{1}\bar{1}2)$, т.е. $\mathbf{l} \perp [\mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_p]$, а пространственная модуляция происходит вдоль оси $[1\bar{1}0]$, т.е. $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$, а другая — с пространственной модуляцией вдоль направления $[110]$ с плоскостью разворота спинов $(1\bar{1}0)$. В случае не слишком тонких пленок, когда влиянием поверхностного закрепления спинов можно пренебречь, можно считать, что свойства второго пространственно-модулированного состояния описываются аналогично модуляции вектора антиферромагнетизма в неограниченном объемном материале вдоль оси $[11\bar{2}]$, но с учетом специфики действия дополнительной одноосной анизотропии вдоль $[001]$. В дальнейшем мы, в этой связи, будем придерживаться обозначения $\mathbf{k} \parallel [11\bar{2}]$ для направления пространственной модуляции циклоиды этого типа. Энергии обоих циклоид в толстой пленке и период в точности совпадают с таковыми в объемном материале в отсутствие наведенной анизотропии, когда $\kappa_s = 0$.

На рис. 4 приведена энергия обоих циклоид при вариации энергии наведенной анизотропии в пленках

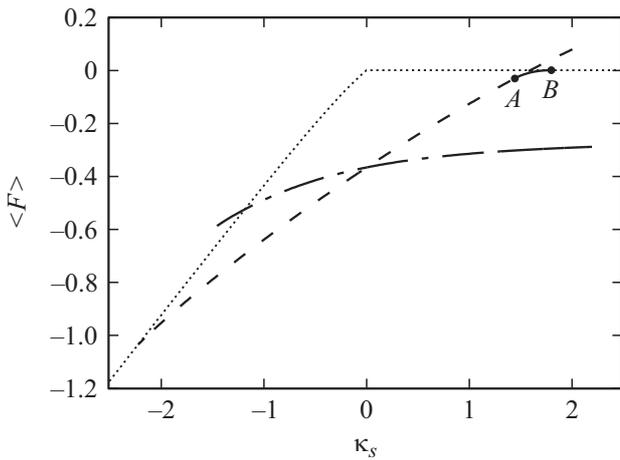


Рис. 4. Энергетическая диаграмма антиферромагнитных состояний мультиферроика WFO в отсутствие магнитного поля. Пунктирная линия — энергия однородной фазы. Штриховая линия соответствует энергии ПМС циклоидного типа, модулированного в плоскости $I \perp [1\bar{1}0]$ в направлении $k \parallel [11\bar{2}]$. Сплошная линия АВ — коническая циклоида, модулированная вдоль $k \parallel [11\bar{2}]$. Штрих-пунктирная линия — ПМС циклоидного типа, модулированная вдоль $k \parallel [1\bar{1}0]$.

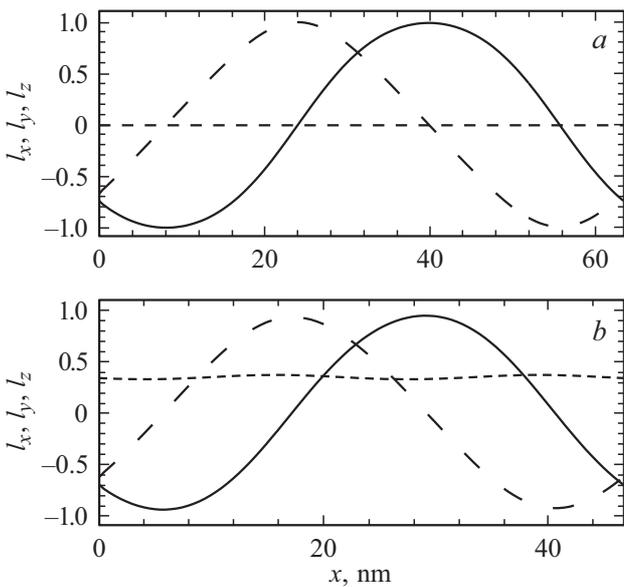


Рис. 5. Трансформация квазициклоидного ПМС в конусообразное и переход к однородной угловой фазе при увеличении величины напряженности магнитного поля: (а) — $H = 0$; (б) — $H = 64 \text{ kOe}, \kappa_s = 0$. Сплошная линия — компонента l_x ; штриховая линия — компонента l_y ; пунктирная линия — компонента l_z .

ориентации (001). Для сравнения на рисунке приведена также энергия однородной фазы, которая в отрицательной области параметра анизотропии является угловой, а в положительной области антиферромагнитный вектор совпадает с направлением $[1\bar{1}0]$ или $[\bar{1}10]$ кристалла. С ростом энергии легкоплоскостной наведенной ани-

тропии циклоида, модулированная в направлении $[11\bar{2}]$, в точке А становится неустойчивой и превращается в коническую. Пример пространственной модуляции антиферромагнитного вектора для плоской и конической циклоид приведен ниже на рис. 5. Этот тип циклоиды с ростом величины наведенной анизотропии плавно переходит в однородную фазу при $\kappa_s = 1.8$. Ее энергия сравнивается с энергией однородного состояния в точке В.

Вторая циклоида, модулированная вдоль $k \parallel [1\bar{1}0]$, при появлении легкоплоскостной анизотропии $\kappa_s > 0$ становится ангармонической и квазиплоскостной. При возрастании энергии анизотропии κ_s она стремится к плоскостному состоянию с $I \perp [001]$. Одноосная легкоплоскостная анизотропия в пленке создает эффект переориентации плоскости разворота спинов в циклоиде, зажимая ее в конце концов в легкой плоскости, т.е. создает эффект „выглаживания“ плоскости разворота. Энергия циклоиды монотонно меняется с ростом наведенной анизотропии, как показано штрих-пунктирной линией на рис. 4.

Из сравнения энергии циклоид разного направления видно, что при положительных константах наведенной одноосной анизотропии $\kappa_s > 0$ наименьшей энергией обладает циклоида, модулированная в направлении $[1\bar{1}0]$, в которой пространственное вращение антиферромагнитного вектора при нулевой наведенной анизотропии происходит в плоскости $(11\bar{2})$. С ростом наведенной анизотропии период этой ПМС и плоскость разворота антиферромагнитного вектора в ней стремятся к предельной величине. При этом энергия циклоиды сохраняется ниже энергии однородного состояния. Циклоида этого типа в точках вблизи ее концов имеет особенности в зависимости энергии от пространственного периода, которые указывают на возможное изменение ее структуры и неустойчивость в окрестности этих точек. Исследование устойчивости в этих точках, однако, требует специального рассмотрения. Следует заметить, что при учете базисной анизотропии, например κ_b либо κ_{sb} , с ростом деформации энергия этой циклоиды существенно повышается и может достичь энергии однородного состояния. При этом имеется критическое значение константы базисной анизотропии, например $\kappa_b \approx 1.91$, при котором происходит неограниченный рост домена однородной фазы в циклоиде, благодаря которому происходит переход первого рода в однородное состояние. Последний механизм ограничивает область существования пространственно-модулированной фазы этого типа с $I \perp [11\bar{2}]$ при росте величины базисной анизотропии в положительном направлении.

В области отрицательных значений параметра наведенной одноосной анизотропии, когда $\kappa_s < 0$, в толстых пленках энергетически выгоднее становится циклоида с $I \perp [1\bar{1}0]$, модулированная вдоль направления $k \parallel [11\bar{2}]$, как показано на рис. 4. При этом имеется критическое значение $\kappa_s \approx -2.2$, ниже которого циклоида переходит

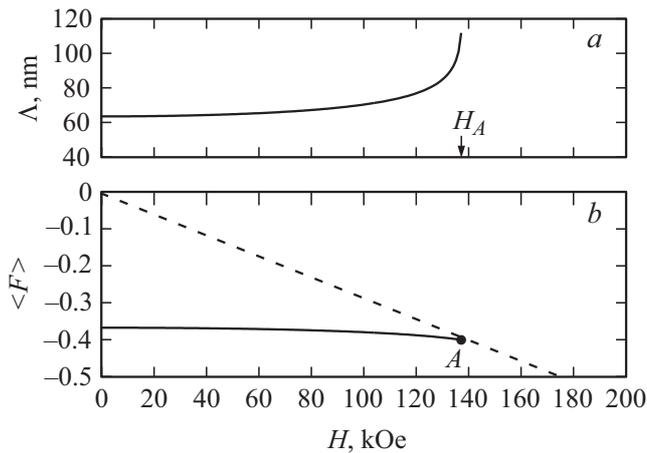


Рис. 6. *a)* Зависимость периода конусообразной ПМСС, модулированной вдоль $[11\bar{2}]$, от магнитного поля вплоть до точки перехода в однородное состояние (точка А). *b)* Зависимость энергии от магнитного поля этой же структуры (сплошная линия) в сравнении с энергией однородной фазы (пунктирная линия).

в однородное состояние путем неограниченного роста домена угловой фазы.

7. Влияние магнитного поля на пространственную модуляцию антиферромагнитного состояния

Рассмотрим полевую перестройку несоразмерной фазы, модулированной вдоль направления $\mathbf{k} \parallel [11\bar{2}]$, которая плавно рождается вблизи линий потери устойчивости состояний I и II на диаграмме на рис. 1 путем образования конусообразной циклоиды, показанной на рис. 5.

С уменьшением магнитного поля конусообразное состояние постепенно превращается в плоскую циклоиду. В области гистерезиса однородных состояний на диаграмме, показанной на рис. 1, пространственная модуляция не развивается. Период структуры в данном случае при приближении к критической точке меняется незначительно, но в окрестности критической точки резко возрастает, как показано на рис. 6.

При смене знака κ_s , т.е. в области легкоосной наведенной анизотропии вдоль $[001]$, возникает критическое значение κ_s , ниже которого область существования ПМС, модулированной в плоскости $\mathbf{l} \perp [1\bar{1}0]$, ограничивается из-за разрастания зародыша однородной угловой фазы из циклоиды. Величина критического значения $\kappa_s(H)$ растет с ростом величины магнитного поля. Область существования этой фазы простирается в область однородной фазы III на рис. 1, где она является метастабильной. Как уже указывалось выше, в мультиферроике возможно существование и других пространственно-модулированных состояний, например, распространяющихся вдоль $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$, которые могут образоваться при

наличии доменной структуры поляризационного вектора \mathbf{e}_p в процессе электрической поляризации пленки. В области отрицательных значений параметра наведенной анизотропии этот тип циклоиды энергетически более выгоден.

При включении магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ циклоидная фаза, модулированная в направлении $[1\bar{1}0]$ также постепенно превращается в конусообразную циклоидную фазу и, затем, в однородную угловую фазу на линии постоянной анизотропии по достижении критического поля. Критическая линия перехода конической циклоиды в однородное состояние является линией фазового перехода второго рода. Эта линия совпадает с линией потери устойчивости однородного состояния фазы I в области $-0.8 < \kappa_s < 1.8$ при положительном направлении поля на диаграмме рис. 2. В случае $\mathbf{H} \parallel [110]$ область метастабильности ПМС также заходит в область однородного состояния при отрицательных значениях наведенной анизотропии.

Из сравнения полевых зависимостей границ перехода из однородного в пространственно-модулированное состояние на трех представленных диаграммах, следует, что с ростом легкоосной наведенной анизотропии критическая линия перехода ПМС в однородное состояние растет для $\mathbf{H} \parallel [001]$ и падает при $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$, а для противоположного знака анизотропии критическое магнитное поле падает с ростом наведенной анизотропии для любой ориентации магнитного поля. Интересно отметить, что направление модуляции циклоиды, плавно рождающейся из однородного состояния в магнитном поле заданной ориентации существенно зависит от направления электрической поляризации в пленке. Поэтому при наличии доменов поляризации будут плавно рождаться циклоиды разного направления. Отметим, что сценарии

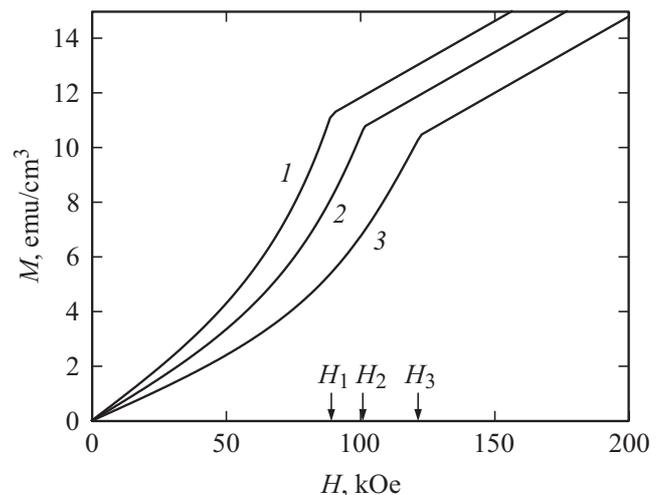


Рис. 7. Зависимость намагниченности $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$ в пленках WFO ориентации (001) от магнитного поля при отсутствии наведенной анизотропии $\kappa_s = 0$. Кривая 1 — $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$; кривая 2 — $\mathbf{H} \parallel [001]$; кривая 3 — $\mathbf{H} \parallel [110]$. Стрелками помечены критические поля перехода $H_{1,2,3}$ в однородное состояние.

перехода ПМС в однородное состояние и величина критического магнитного поля зависят от направления пространственной модуляции в пленке при заданном направлении электрической поляризации, и в общем случае они отличаются от случая плавного рождения из однородного состояния.

Рассмотренные выше фазовые превращения существенно определяют магнитные свойства антиферромагнитной системы. Проиллюстрируем это на примере полевой зависимости намагниченности для случая $\kappa_s = 0$ для трех различных ориентаций магнитного поля. На рис. 7 показана зависимость пространственно усредненной намагниченности от магнитного поля, рассчитанная по формуле

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} \chi_{\perp} \{ \mathbf{H} - (\mathbf{H} \cdot \mathbf{l}) \mathbf{l} + H_D [\mathbf{e}_P \times \mathbf{l}] \} dx. \quad (5)$$

где Λ — период пространственно-модулированной антиферромагнитной фазы.

Близкий характер полевых зависимостей намагниченности для разных направлений поля $\mathbf{H} \parallel [001]$, $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$, $\mathbf{H} \parallel [110]$ определяется одинаковым сценарием фазовых превращений спиновой структуры. Плоская циклоида при приближении к критическому значению магнитного поля превращается в коническую, что создает резкий рост намагниченности. Затем, после перехода в однородную фазу, наблюдается линейный рост намагниченности, обусловленный сломом магнитных подрешеток в магнитном поле. Для различающихся направлений поля отличаются критические значения поля перехода в однородное состояние и тип циклоиды, которая для заданного направления магнитного поля плавно превращается в коническую фазу.

8. Заключение

Таким образом, циклоидальное упорядочение спинов, являющееся в обычных условиях основным состоянием в кристаллах ВФО, в пленках с пониженной симметрией претерпевает существенные изменения. В первую очередь следует отметить тот факт, что пленки выделяют спирали с заданным направлением вектора распространения. Теоретические расчеты указывают на плоскостную анизотропию энергии циклоид, т.е. зависимость энергии циклоидных фаз от направления вектора модуляции в плоскости пленки, что подтверждается результатами экспериментальных исследований [15,16]. В случае низкосимметричных пленок циклоиды с направлениями спиновой модуляции, отличными от энергетически выгодного направления, переходят в метастабильные состояния, которые приводят к гистерезисным эффектам, характерным для данных пленок, и при создании благоприятных условий могут служить зародышами новых магнитных фаз. Так, при напряжениях всестороннего сжатия пленок (001) выгодной является циклоида с

направлением модуляции $[1\bar{1}0]$ и невыгодна циклоида с направлением модуляции $[110]$. В случае деформаций растяжения в толстых пленках выгодна циклоида с направлением модуляции $[110]$.

В отсутствие наведенной анизотропии в пленках циклоида с $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$ полностью эквивалентна циклоиде объемного образца. Появление анизотропии из-за несогласования параметров решетки пленки с подложкой трансформирует ее структуру. Увеличение наведенной анизотропии в плоскости (001), возникающей при напряжениях сжатия, приводит к замораживанию пространственной структуры ПМС и слабо влияет на период основной циклоидальной фазы. При этом плоскость разворота антиферромагнитного момента в циклоиде стремится уложиться в легкую плоскость, которая делает ее устойчивой к внешним воздействиям. Наличие дополнительной базисной анизотропии $\kappa_{s,b}$, обусловленной пониженной симметрией структуры напряженных пленок, может приводить к существенному росту пространственного ангармонизма в циклоиде с ростом деформации и даже полному ее исчезновению в отсутствие магнитного поля, если несогласование параметров решеток пленки и подложки превысит критическую величину. В последнем случае благодаря неограниченному росту ангармонизма пространственной модуляции циклоиды происходит образование домена однородной фазы. Описанный эффект согласуется с экспериментальными наблюдениями [2].

Влияние одноосной анизотропии на циклоиду, модулированную в направлении $\mathbf{k} \parallel [110]$ носит другой характер. Переориентация плоскости разворота спинов в ней при этом не возникает, но при росте анизотропии может происходить либо трансформация плоской циклоиды в коническую при сжимающих напряжениях при ограниченном изменении периода несогласной фазы, либо переход в монодоменное состояние при растягивающих напряжениях, обусловленный неограниченным разрастанием периода структуры. Магнитное поле, приложенное в плоскости пленки вдоль оси $[1\bar{1}0]$, приводит к схлопыванию квазиплоскостной циклоиды в коническую, которая при увеличении магнитного поля плавно переходит в угловую антиферромагнитную фазу.

Проделанные расчеты позволяют выделить те области физических параметров, при которых в пленках (001) будут реализованы модулированные циклоидальные фазы либо пространственно однородные магнитные состояния. Они могут быть использованы как при проведении фундаментальных экспериментальных исследований, так и для пленочной инженерии мультиферроиков („strain engineering“ [2,17]). Управляемое за счет магнитного поля и стрикционных эффектов смещение границ переходов между модулированными и однородными состояниями должно привести к изменениям в спектрах спиновых волн, которые зависят от свойств основного состояния и принципиально отличаются для

однородных и модулированных фаз [13,18,19], что может представлять интерес для приложений мультиферроиков.

В заключение заметим, что в тонких пленках, толщина которых меньше характерного периода циклоиды и толщины доменной границы, может иметь место обменное искажение циклоиды с направлением пространственной модуляции в объемном материале, наклонным к ориентации плоскости пленки. Это может происходить из-за сильного влияния поверхностного изменения состояния спинов на обеих поверхностях пленки (001). Детальное обсуждение этого вопроса, однако, выходит за рамки статьи.

Список литературы

- [1] H. Béa, M. Bibes, S. Petit, J. Kreisel, A. Barthelemy. *Phil. Mag. Lett.* **87**, 164 (2007).
- [2] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I.C. Infante, A.P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carretero, C. Rerantol, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A.K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthelemy, M. Bibes. *Nature Mater.* **12**, 641-6 (2013).
- [3] H.W. Jang, D. Ortiz, S.-H. Baek, C.M. Folkman, R.R. Das, P. Shafer, Y. Chen, C.T. Nelson, X. Pan, R. Ramesh, C.B. Eom. *Adv. Mater.* **21**, 817 (2009).
- [4] Ю.Ф. Попов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, В.А. Мурашев, Д.Н. Раков. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 65 (1993).
- [5] M. Tokunaga, M. Azuma, Y. Shimakawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 064713 (2010).
- [6] F. Bai, J. Wang, M. Wutting, J.F. Li, N. Wang, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, L.E. Cross, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032511 (2005).
- [7] A. Agbelele, D. Sando, C. Toulouse, C. Paillard, R.D. Johnson, R. Ruffer, A.F. Popkov, C. Carrétéro, P. Povillain, J.-M. Le Breton, B. Dkhil, M. Cazayous, Y. Gallais, M.A. Méasson, A. Sacuto, P. Manuel, A.K. Zvezdin, A. Barthélémy, J. Juraszek, M. Bibes. *Adv. Mater.* **29**, 1602327 (2017).
- [8] H.W. Jang, S.H. Baek, D. Ortiz, C.M. Folkman, R.R. Das, Y.H. Chu, P. Shafer, J.X. Zhang, S. Choudhury, V. Vait-hyanathas, Y.B. Chen, D.A. Felker, M.D. Biegalski, M.S. Rzchowski, X.Q. Pan, D.G. Schlom L.Q. Chen, R. Ramesh, C.B. Eom. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107602 (2008).
- [9] G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane, J. Li, J. Wang, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 182905 (2005).
- [10] L.W. Martin, Y.-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Huijben, P.Yu, S.-J. Han, D. Lee, S.X. Wang, R. Ramesh. *Nano Lett.* **8**, 2050-5 (2008).
- [11] Н.Е. Кулагин, А.Ф. Попков, А.К. Звездин. *ФТТ* **53**, 912 (2011).
- [12] Z.V. Gareeva, A.F. Popkov, S.V. Solovio, A.K. Zvezdin. *Phys. Rev. B* **87**, 214413 (2013).
- [13] А.Ф. Попков, Н.Е. Кулагин, С.В. Соловьёв, З.В. Гареева, А.К. Звездин. *ФНТ* **40**, 75 (2014).
- [14] А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 705 (2004).
- [15] W. Ratcliff, D. Kan, W. Chen, S. Satson, S. Chi, R. Erwin, G.J. McIntyre, S.C. Capelli, I. Takeuchi. *Adv. Func. Mater.* **21**, 1567 (2011).
- [16] S. Lee, T. Choi, W. Ratcliff, R. Erwin, S.W. Cheong, V. Kiryukhin. *Phys. Rev. B* **78**, 100101 (2008).
- [17] J.H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y.W. Jung, L.F. Kourkoutis, J.-W. Kim, P.J. Ryan, T. Heeg, M. Roecherath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P.C. Hammel, K.M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J.W. Freeland, D.A. Muller, C.J. Fennie, P. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin, D.G. Schlom. *Nature* **466**, 954-8 (2010).
- [18] A.K. Zvezdin, A.A. Mukhin. *JETP* **75**, 306 (1992).
- [19] R.S. Fishman. *Phys. Rev. B* **87**, 224419 (2013).

Редактор Е.Ю. Флегонтова