

УДК 537.311

©1995

## О ВОЗМОЖНОСТИ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ СЛАБОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА И ПРОСТРАНСТВЕННО-МОДУЛИРОВАННОЙ СПИНОВОЙ СТРУКТУРЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

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

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,  
119899, Москва, Россия  
Институт общей физики Российской академии наук,  
117942, Москва, Россия  
Московский институт радиотехники, электроники и автоматики,  
117454, Москва, Россия  
(Поступила в Редакцию 14 марта 1995 г.)

Теоретически обосновано, что наличие циклоидальной пространственно-модулированной спиновой структуры в сегнетомагнетиках  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  не препятствует возникновению слабого ферромагнетизма вдоль  $c$ -оси ромбоэдрического кристалла, но исключает его существование в базисной плоскости. Экспериментально обнаружен слабоферромагнитный момент  $\sigma_S = 0.01 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ , который возникает начиная с концентрации  $\text{La } x = 0.1$  в триклинных кристаллах с симметрией  $P1$ . Для этого кристалла наблюдался линейный магнитоэлектрический эффект при разрушении пространственно-модулированной спиновой структуры при  $H_C = 140 \text{ kOe}$ .

1. Последние годы интерес к исследованию магнитоэлектрических свойств феррита висмута возрос в связи с открытием в нем пространственно-модулированной спиновой структуры (ПМСС) [1]. До недавнего времени в  $\text{BiFeO}_3$  наблюдался только квадратичный магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) [2,3], так как наличие циклоидальной ПМСС препятствует обнаружению в  $\text{BiFeO}_3$  линейного МЭЭ и слабого ферромагнетизма, допускаемых при некоторых условиях в этом кристалле магнитной симметрией. Оба этих эффекта являются нечетными<sup>1</sup> относительно замены  $L \rightarrow -L$  и поэтому обращаются в нуль при усреднении по образцу. С целью выявления этих эффектов в [4] была предпринята попытка воздействовать на ПМСС сильным магнитным полем, которое может разрушить ПМСС и привести кристалл в однородную фазу. При критическом поле  $H_c = 200 \text{ kOe}$  наблюдался

<sup>1</sup> В данном случае они определяются линейными функциями от компонент вектора  $L$ .

скачок электрической поляризации, который связывался с возникновением линейного МЭЭ при разрушении ПМСС и переходом системы в однородную spin-floor-фазу. Подавление ПМСС должно также сопровождаться возникновением слабого ферромагнетизма в базисной плоскости  $m_x \sim P_z L_y$ ,  $m_y \sim -P_z L_x$ , где  $P_z$  — проекция электрической поляризации на  $C_3$ -ось,  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $m_x$ ,  $m_y$  — проекции антиферромагнитного и ферромагнитного векторов на соответствующие оси. Однако обнаружение слабого ферромагнитного момента при измерениях в сильных магнитных полях представляется затруднительным из-за его малости.

Мы исследовали здесь другую возможность обнаружения слабого ферромагнитного момента на фоне волны спиновой плотности (SDW), она связана с допустимостью существования в смешанных соединениях  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  поперечных компонент вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$ . При этом, как будет показано далее, возникает специфическое магнитоэлектрическое взаимодействие типа взаимодействия Дзялошинского–Мория, приводящее к отличному от нуля слабоферромагнитному моменту в структуре типа SDW.

2. Наша задача — определить отклик волны спиновой плотности на магнитное поле, ориентированное по оси  $c$  кристалла. Как и в [4], мы выбираем в качестве базисной кристаллографическую структуру с пространственной группой  $R3\bar{c}$ , т.е. эта группа рассматривается (по терминологии фазовых переходов) как «прагруппа». В сегнетоэлектрической фазе симметрия понижается до  $R3c$  в  $\text{BiFeO}_3$  [3], где  $\mathbf{P} = (0, 0, P_z)$ , а в системе  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  искажения исходной перовскитовской структуры увеличиваются с ростом  $x$  и возникают отличные от нуля компоненты  $P_x$  и  $P_y$  полярного вектора [5].<sup>2</sup> Мы учитываем также свойство нечетности [6] магнитной структуры  $\text{BiFeO}_3$  и  $(\text{LaBi})\text{FeO}_3$ , которое в данном случае требует, чтобы вектор  $\mathbf{L}$  изменял знак под действием операций  $\bar{I}$ . Операции  $\bar{2}_x$  и  $\bar{3}_z$  являются четными.

Влияние спонтанной электрической поляризации может быть описано при помощи магнитоэлектрических взаимодействий, пропорциональных компонентам вектора  $\mathbf{P}$ . Учет этих взаимодействий дает дополнительные слагаемые, пропорциональные  $P_i$  в термодинамическом потенциале системы. Важнейшими такими слагаемыми для  $\text{BiFeO}_3$ , согласно [4], являются инвариант Лифшица<sup>3</sup>

$$P_z(L_x \partial_x L_z + L_y \partial_y L_z) \quad (1)$$

и упомянутое выше магнитоэлектрическое взаимодействие типа Дзялошинского

$$P_z(L_x m_y - L_y m_x). \quad (2)$$

Первый инвариант (1) является причиной возникновения циклоидальной магнитной структуры [4], второй (2) — слабоферромагнитного момента, который, однако, не наблюдается реально, так как при усреднении по образцу обращается в нуль из-за осциллирующего характера зависимости  $L_{x,y}(\mathbf{r})$ .

<sup>2</sup> В качестве  $P_x$  и  $P_y$  могут быть выбраны компоненты любого полярного вектора, допускаемого симметрией в структуре  $(\text{LaBi})\text{FeO}_3$ , начиная с пространственной группы  $P1$ .

<sup>3</sup> Имеются и другие инварианты, но все они в пространственной однородной системе сводятся к полным производным от некоторых функций от  $P_z$ ,  $L_i$ .

Как было показано в [5], в  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  может реализоваться условие  $P_X \neq 0$ ,  $P_Y \neq 0$ . При замещении части ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{La}^{3+}$  сохраняется структура перовскита, но при этом возникают искажения этой структуры, которые проявляются в смещении друг относительно друга висмутовой и железной подрешеток. Смещение атома висмута из центра октаэдра, образованного атомами кислорода, создает ориентированный дипольный момент, что, вероятно, индуцирует поляризационные эффекты в кристаллах, в частности появление соответствующих компонент поляризации в базисной плоскости. В этом случае возникает дополнительное магнитоэлектрическое взаимодействие, пропорциональное этим компонентам  $\mathbf{P}$ .

Основными взаимодействиями, интересующими нас в этой работе,<sup>4</sup> являются взаимодействия типа Дзялошинского

$$am_Z(P_X L_Y - P_Y L_X) + bH_Z(P_X L_Y - P_Y L_X), \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — некоторые константы, определяемые в первую очередь обменным взаимодействием между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и спин-орбитальным взаимодействием в ионах  $\text{Fe}^{3+}$ . Важно отметить, что второе слагаемое в выражении (3) проявляется как так называемое stagger-field-взаимодействие, которое непосредственно связано с антиферромагнитным вектором и может создать отличные от нуля средние компоненты вектора антиферромагнетизма. Действуя на различно ориентированные домены ПМСС (представляющие в совокупности так называемую  $k$ -звезду SDW), поле этого взаимодействия обеспечит рост оптимальных (в плане минимизации энергии) доменов и уменьшение размеров неоптимальных доменов. Симметрия  $3_Z$  допускает существование трех плоскостей, проходящих через  $s$ -ось, в которых располагаются SDW. В каждой из этих плоскостей SDW подразделяется на два типа доменов, отличающихся ориентацией азимутального угла и имеющих одинаковое распределение полярного угла  $\theta(\mathbf{r}_\perp)$  ( $0 < \theta < \pi$ ). Stagger-field-взаимодействие увеличивает размер оптимальных доменов в этой плоскости и уменьшает размер неоптимальных. Последние постепенно превращаются в границы, в которых азимутальный угол изменяется<sup>5</sup> на  $2\pi$ . Образующийся в результате такой, вообще говоря, необратимой «предыстории» оптимальный домен<sup>6</sup> обладает отличной

<sup>4</sup> Мы не рассматриваем здесь дополнительные магнитоэлектрические слагаемые, содержащие первые производные от  $L$ ; и пропорциональные  $P_X$  и  $P_Y$  (инварианты Лифшица), так как предполагаем, что они не приводят к дополнительной модуляции структуры. Это предположение согласуется с приведенными в этой статье магнитными измерениями. Кроме того, оно логически непротиворечиво, так как для возникновения спин-модулированной структуры необходимо, чтобы величина соответствующего магнитоэлектрического взаимодействия, линейного по  $L$ , превышала некоторый порог, определяемый в первую очередь магнитной анизотропией (подробнее см. [4,7]). Инварианты типа  $P_X L_Z m_Y$  и  $P_Y L_Z m_X$  неактуальны в данном контексте, ибо они обращаются в нуль после усреднения по циклоидальной структуре. Учет же квадратичного возмущения, вносимых этими членами, лишь несколько изменяет коэффициенты в ТП (5), не влияя на его общую формулу.

<sup>5</sup> Такую пространственно неоднородную структуру называют решеткой  $2\pi$ -солитонов (см. [8]). Аналогичные объекты — линии проскальзывания фазы — известны в теории сверхпроводимости.

<sup>6</sup> Согласно приведенным ниже формулам, в этом домене  $\varphi = 0$  при  $H \parallel k_0$  и  $\varphi = \pi$  при  $H \parallel -k_0$ .

от нуля проекцией  $\mathbf{L}$  на базисную плоскость и, как обычно, в гистерезисных явлениях сохраняет устойчивость при выключении поля. Наличие отличной от нуля усредненной компоненты вектора  $\mathbf{L}$  в базисной плоскости является достаточным для возникновения спонтанной намагниченности по оси  $z$ . За это ответствен первый член взаимодействия (3). Так качественно выглядит механизм возникновения среднего слабоферромагнитного момента на фоне SDW.

3. Актуальные члены термодинамического потенциала (ТП) могут быть записаны следующим образом:

$$\Delta F = f_{ME} + f_A + f_0 + f_Z, \quad (4)$$

где  $f_0 = \frac{m_Z^2}{2\chi_\perp}$  — энергия обменного взаимодействия подрешетки,  $\chi_\perp$  — перпендикулярная восприимчивость,  $m_Z$  — намагниченность,  $f_A = K_6 \cos(6\varphi + \alpha)$  — энергия анизотропии в базисной плоскости,  $\varphi$  — азимутальный угол между  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{L}$ , где  $\mathbf{L} = (\sin \theta(r) \cos \varphi, \sin \theta(r) \sin \varphi, \cos \theta(r))$ , волновой вектор  $\mathbf{q}$  SDW лежит в базисной плоскости (подробнее см. [1,4]),  $\alpha$  — угол между  $\mathbf{H}$  и легкой осью в базисной плоскости.

Важно отметить, что угол  $\varphi$  внутри каждого домена здесь не зависит от  $r$ . Это обусловлено циклоидальным характером SDW, согласуется с нейтронографическими данными и следует в конечном счете из вида магнитоэлектрического взаимодействия (1), ответственного за структуру SDW,  $f_Z = -m_H Z$  — энергия Зеемана,  $f_{ME}$  — магнитоэлектрическое взаимодействие, определяемое выражением (3).

Допустим для простоты, что  $P_Z = 0$ ,  $P_Y \neq 0$  и  $\alpha = 0$ . Эти условия не очень существенны, отказ от них не влияет качественно на результаты. Тогда после усреднения (4) по  $\theta$  и минимизации по  $\mathbf{m}$  с учетом условий  $(\mathbf{m}\mathbf{L}) = 0$  и  $\mathbf{m}^2 + \mathbf{L}^2 = 1$  получим

$$\langle \Delta F \rangle = -\frac{\bar{\chi} H^2}{2} - H \bar{m} \cos \varphi - \bar{K}_1 \cos^2 \varphi - \bar{K}_6 \cos 6\varphi, \quad (5)$$

где  $\bar{\chi} = \chi_\perp \langle \sin^2 \theta \rangle$ ,  $\bar{m} = \bar{b} \langle \sin \theta \rangle + \chi_\perp \bar{a} \langle \sin^3 \theta \rangle$ ,  $\bar{K}_1 = \frac{1}{2} \chi_\perp \bar{a}^2 \langle \sin^2 \theta \rangle$ ,  $\bar{K}_6 = \langle K_6(\theta) \rangle$ ,  $\bar{a} = a P_Y$ ,  $\bar{b} = b P_Y$  и  $\langle \dots \rangle = \int_0^\pi (\dots) \rho(\theta) d\theta$ . Плотность  $\rho(\theta)$  определяется конкретным распределением  $\theta = \theta(r_\perp)$ . В простейшем случае одногармонической SDW  $\rho(\theta) \approx \pi^{-1}$ .

Уравнение (5) определяет следующую кривую намагниченности

$$m_Z = \begin{cases} \bar{m} + \bar{\chi} H, & H > -H_C, \\ -\bar{m} + \bar{\chi} H, & H < H_C, \end{cases} \quad (6)$$

где  $H_C = \frac{(2\bar{K}_1 + 36\bar{K}_6)}{\bar{m}}$ ,  $\bar{m}$  представляет собой, очевидно, спонтанную намагниченность.<sup>7</sup>

Таким образом, из теоретического рассмотрения следует, что в сегнетомагнетиках может наблюдаться спонтанный макроскопический слабоферромагнитный момент  $m_Z$  даже при наличии ПМСС.

<sup>7</sup> Очевидно, реальная коэрцитивная сила, определяемая доменными процессами, меньше, чем  $H_C$ .

4. Нами проводилось исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств монокристаллов  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.6$ ), полученных спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве по методике, описанной в [7]. Исследования показали, что ромбоэдрические кристаллы с содержанием  $\text{La}$   $x = 0.03, 0.06$  являются чистыми антиферромагнетиками, а для триклинных кристаллов уже при  $x = 0.1$  появляется слабоферромагнитный момент вдоль  $c$ -оси кристалла ( $\sigma_S = 0.01 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ).

Наличие такого малого магнитного момента удалось обнаружить с помощью измерений кривых крутящих моментов на торсионных магнитных весах с автокомпенсацией в полях до  $11.7 \text{ kOe}$ . На рис. 1 приведены кривые крутящих моментов для  $x = 0.1$  (кривая 1) и  $0.6$  (кривая 2), снятые при температуре  $78 \text{ K}$  в плоскости, содержащей  $c$ -ось. Видно, что на кривых крутящих моментов наблюдаются «срывы» в поле, перпендикулярном  $c$ -оси ( $\vartheta = 90^\circ$ ), соответствующие резкому перемагничиванию кристалла вдоль  $c$ -оси. Величина магнитного момента находится из условия  $M_{\theta=90^\circ} = \pm \sigma_S H \sin \vartheta$ .

Для состава  $x = 0.6$  слабоферромагнитный момент сильно возрастает (в 60 раз) и становится сравнимым с наблюдаемыми для ортоферритов [9].

Для этих же составов измерялась электрическая поляризация  $P$ , индуцированная импульсным магнитным полем  $H$ , ориентированным вдоль  $[001]$ . Измерения проводились в широком диапазоне температур по методу, описанному в [4]. Как видно из рис. 2, на котором приведены зависимости  $P(H)$  для состава  $x = 0.1$  в полях до  $H_C = 140 \text{ kOe}$ , поляризация вначале сильно зависит от поля, а затем при  $H > H_C$  с ростом поля  $P(H)$  меняется линейно. Это, по-видимому, связано с тем, что в поле  $H_C = 140 \text{ kOe}$  разрушается циклоидальная спиновая структура и проявляется линейный МЭЭ. Следует отметить, что поляризация для

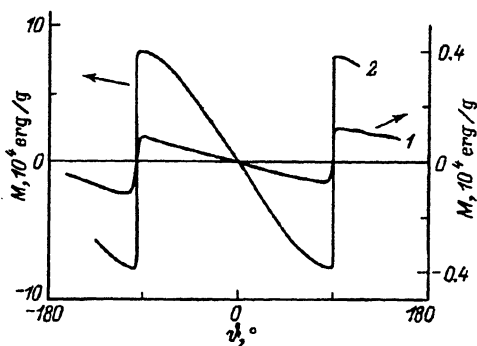


Рис. 1. Кривые крутящих моментов, снятые в магнитном поле  $H = 11.7 \text{ kOe}$  в плоскости  $(011)$  для монокристаллов  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ .

$x$ : 1 — 0.1, 2 — 0.6.

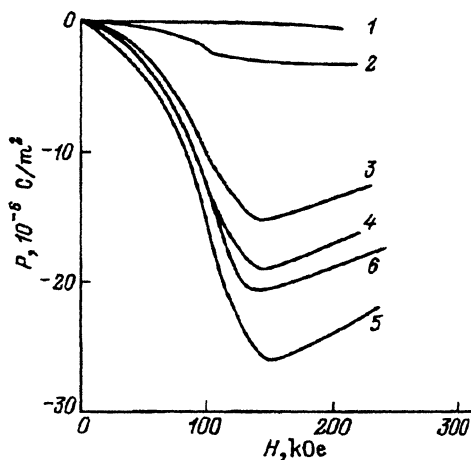


Рис. 2. Зависимость продольной электрической поляризации от магнитного поля при  $H$  вдоль  $[001]$  для монокристалла  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$  при различных температурах.

$T$  (K): 1 — 16, 2 — 42, 3 — 69, 4 — 85, 5 — 120, 6 — 160.

$x = 0.1$  в отличие от чистого  $\text{BiFeO}_3$  сильно зависит от температуры. Для состава  $x = 0.6$  максимальная величина электрической поляризации в полях  $100 \text{ kOe}$  была на порядок меньше, чем для состава с малой концентрацией лантана ( $x = 0.1$ ). Наличие слабоферромагнитного момента для обоих составов в слабых полях, когда сохраняется ПМСС, мы связываем в согласии с теоретическими представлениями с существованием компонент вектора электрической поляризации в базисной плоскости и с циклоидальным характером ПМСС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-3214) и INTAS (94-935).

#### Список литературы

- [1] Sosnovska I., Peterlin-Neumaer T., Struchle E. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [2] Taberes-Munoz C., Rivera J.P., Bezinges A., Monnier A., Schmid H. *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, 1051 (1985).
- [3] Мурашов В.А., Раков Д.Н., Экономов Н.А., Звездин А.К., Дубенко И.С. *ФТТ* **34**, 7, 2156 (1990).
- [4] Попов Ю.Ф., Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Мурашов В.А., Раков Д.Н. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 1, 69 (1993).
- [5] Мурашов В.А., Раков Д.Н., Буш А.А., Веневцев Ю.Н., Ионов В.М., Дубенко И.С., Титов Ю.В., Клименко А.Н., Сергеев В.С., Мрост С.Э., Прозоровский А.Е. *Сегнетомагнитные вещества*. М. (1990). 230 с.
- [6] Туров Е.А. *Кинетические, оптические и акустические свойства антиферромагнетиков*. Свердловск (1990). 134 с.
- [7] Раков Д.Н., Мурашов В.А., Дубенко И.С., Звездин А.К., Ионов В.М. *Кристаллография* **33**, 445 (1988).
- [8] Изюмов Ю.А. *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*. М. (1987). 199 с.
- [9] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. М. (1979). 317 с.