

УДК 537.312.62; 538.945

*А.Ф. Ревинский*

## О МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{BiFeO}_3$

В данной работе представлены данные о природе сосуществования взаимосвязанных спин-поляризованных электрической и магнитной структур в  $\text{BiFeO}_3$ . Данные результаты подтверждают, что причиной спонтанной намагниченности в тонких пленках  $\text{BiFeO}_3$  является слабый ферромагнетизм.

### Введение

Интерес к ферриту висмута  $\text{BiFeO}_3$  вызван, с одной стороны, наличием в нем сосуществования упорядоченных магнитной и электрической фаз, благодаря которому открывается уникальная возможность создания принципиально новых элементов памяти в электронных устройствах, а с другой – особым вниманием к физике магнитоэлектрического взаимодействия между указанными выше фазами [1]. Именно в такого рода мультиферроиках можно при помощи электрического поля управлять намагниченностью вещества, и магнитным полем – поляризацией. Тем самым появляется реальная возможность считывания информации с дисков без электрических токов. Исключая при этом джоулево тепло, можно достичь существенного прогресса в направлении миниатюризации электронных схем [2].

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  имеет уже полувековую историю, т.к. впервые был синтезирован московскими физиками [1] в начале 60-х годов прошлого столетия. Долгое время особого интереса к  $\text{BiFeO}_3$  среди исследователей не было, т.к. из-за наличия в нем т.н. спиновой спирали [3] намагниченность поликристаллической керамики и монокристаллов  $\text{BiFeO}_3$  находилась в пределе до  $1,5 \sim 2 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$  в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля. Малая намагниченность была серьезным барьером на пути практического применения  $\text{BiFeO}_3$ .

Всплеск интереса к  $\text{BiFeO}_3$  и ко всем магнитоэлектрическим материалам (~ 800 публикаций в год) произошел в 2003 году после работы Ванга и др. [4]. В данном исследовании на тонких пленках  $\text{BiFeO}_3$  был зарегистрирован гигантский магнитоэлектрический эффект ( $3 \text{ В} / \text{см} \cdot \text{Э}$ ). При этом остаточная намагниченность при комнатной температуре составляла  $\sim 8 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ .

Нами были синтезированы как объемные, так и наноразмерные образцы феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  [5], проведены расчеты распределения электронной плотности, зонной структуры и динамики кристаллической решетки  $\text{BiFeO}_3$  [6; 7]. Однако физическая природа взаимосвязи между упорядоченными антиферромагнитной и сегнетоэлектрической фазами в  $\text{BiFeO}_3$  до сих пор до конца не выяснена.

Применительно к объемным образцам  $\text{BiFeO}_3$  в настоящее время имеется достаточно обширный теоретический материал [8; 9], связанный с теоретическими основами сосуществования т.н. взаимодействия Дзялошинского-Мория [10] с линейным магнитоэлектрическим эффектом. При этом для тонкопленочных материалов  $\text{BiFeO}_3$  в литературе представлено достаточно много противоречащих друг другу гипотез [11; 12] относительно природы вышеуказанной большой намагниченности феррита висмута. И практически полностью отсутствуют работы, связанные с выяснением механизма магнитоэлектрической корреляции между антиферромагнитной и сегнетоэлектрической фазами.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы является выяснение природы магнитоэлектрического взаимодействия в наноразмерных образцах  $\text{BiFeO}_3$ .

### Магнетизм в тонких пленках $\text{BiFeO}_3$

В рамках теории функционала электронной плотности (LSDA+U-приближение) нами были проведены расчеты распределения спиновой плотности [13] в  $\text{BiFeO}_3$  для пространственной группы  $R3c(C_{3V}^6)$ . На основании использования полученных карт вычислены значения локализованного на ионе железа  $\text{Fe}^{3+}$  магнитного момента. Согласно нашим расчетам  $\mu(\text{Fe}^{3+}) = 4,2\mu_B$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора.

По нашему мнению основной причиной относительно большой намагниченности наноразмерных образцов  $\text{BiFeO}_3$  является нарушение коллинеарности магнитных подрешеток ионов железа (рисунок 1).

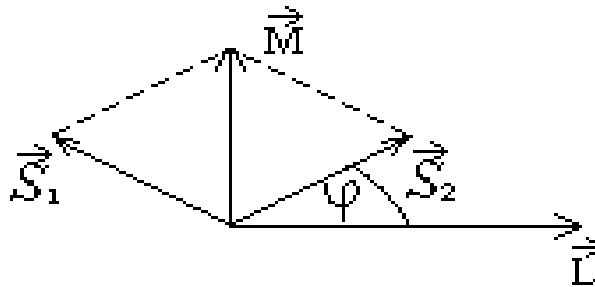


Рисунок 1 – Нарушение коллинеарности магнитных подрешеток ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в феррите висмута

Здесь  $\varphi$  – угол скоса между спинами  $\vec{S}_1$  и  $\vec{S}_2$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  для двух подрешеток соответственно,  $\vec{M}$  – результирующий магнитный момент  $\vec{M} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ ,  $\vec{L}$  – вектор антиферромагнетизма  $\vec{L} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$ .

Известно [8; 9], что подобного рода слабый ферромагнетизм допускается только определенными классами магнитной симметрии. Для симметрии группы  $R3c$  существование слабого ферромагнетизма допустимо, т.к. для  $\text{BiFeO}_3$  ( $R3c$ ) центр инверсии отсутствует как в кристаллической, так и в магнитной структуре. При этом возникает вопрос о физических причинах скоса магнитных подрешеток.

Рассмотрим некоторые механизмы нарушения коллинеарности и возникновения слабого ферромагнетизма.

Вначале проведем оценочные расчеты влияния взаимодействия Дзялошинского-Мория [10] на появление слабого ферромагнетизма. Антиферромагнитное упорядочение  $G$ -типа ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке объемных образцов  $\text{BiFeO}_3$  осуществляется за счет косвенного обменного взаимодействия между ионами железа  $\text{Fe}^{3+}$  посредством иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  (рисунок 2).

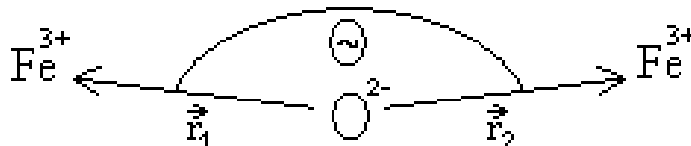


Рисунок 2 – Схема обменного взаимодействия в структуре  $R3c$

Здесь указанные ионы взаимодействуют приблизительно под углом  $\theta \sim 180^\circ$ . Благодаря релятивистской спин-орбитальной добавке к волновым функциям, в указанном косвенном обмене появляется дополнительное слагаемое [14]:

$$(d_1 + d_2 \cos \theta)(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2). \quad (1)$$

Здесь  $d_1$  и  $d_2$  – постоянные, ответственные за спин-орбитальное и обменное взаимодействие. Из (1) видно, что взаимодействие Дзялошинского-Мория является своего рода гибридом обменного взаимодействия и релятивистского спин-орбитального. Оценочные расчеты [15] показывают, что взаимодействие (1) дает угол скоса  $\varphi \sim 1^\circ$ . При этом для достижения наблюдаемой на опыте намагниченности  $\sim 8 \tilde{A} \tilde{n} \cdot \tilde{n}^3 / \tilde{a}$  необходим угол скоса  $\varphi \sim 4^\circ$  при  $S_1(Fe^{3+}) = 4,2 \mu_B$  (рисунок 1). Следует отметить, что нарушение коллинеарности в указанном пределе является достаточно существенным искажением магнитной структуры и возможно, по всей видимости, только при более сильном взаимодействии, чем взаимодействие Дзялошинского-Мория.

Рассмотрим далее второй возможный вид взаимодействия: магнитоэлектрическое. Известно [3; 4], что объемные и наноразмерные структуры  $BiFeO_3$  помимо антиферромагнитного упорядочения обладают дополнительно сегнетоэлектрическим упорядочением. При этом последнее определяется перераспределением электронной плотности [16]. Отличительной особенностью сегнетомагнетиков является то, что в них существуют спонтанные магнитоэлектрические эффекты. Сегнетоэлектрик  $BiFeO_3$  является сегнетоэлектриком типа смещения. А именно, магнитные ионы  $Fe^{3+}$  участвуют в сегнетоэлектрическом упорядочении, смещаясь из октаэдрических позиций.

В рамках теории магнитоэлектрического взаимодействия основной причиной указанного смещения ионов является зеемановское расщепление энергетических уровней  $Fe^{3+}$  при обменном взаимодействии (рисунок 2). Данное расщепление посредством электрон-фононного взаимодействия смещает ионы железа, порождая тем самым сегнетоэлектрическую фазу. Гамильтониан магнитоэлектрического взаимодействия можно записать следующим образом [16]:

$$\hat{H}_{MЭ} = \sum_{i,k} \left[ V_{ik}^j (u_i^j - u_k^j) + \frac{1}{2} V_{ik}^{jj'} (u_i^j - u_k^j)(u_i^{j'} - u_k^{j'}) \right] \hat{S}_i \hat{S}_k, \quad (2)$$

где  $u_i^j$  –  $j$ -тая компонента смещения  $i$ -го иона от положения равновесия (поляризация и намагниченность равны нулю),  $V_{ik}^j$ ,  $V_{ik}^{jj'}$  – первые и вторые производные от обменных интегралов по расстоянию между ионами.

Используя гамильтониан (2), можно провести оценочные расчеты плотности свободной энергии, обусловленной данным взаимодействием для двух магнитных подрешеток [16]:

$$f_{MЭ} = - \left( \Gamma_{12}^j \cdot p^j + \frac{1}{2} \gamma_{12}^{jj'} p^j p^{j'} \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое обусловлено наличием линейного магнитоэлектрического эффекта, второе – квадратичного.

В случае изотропной модели кристалла усредненное значение  $\gamma \approx 10^{-7} \frac{см^{-2}}{дн}$  [16].

Согласно утверждениям авторов [8; 9] именно магнитоэлектрическое взаимодействие является основной причиной нарушения коллинеарности магнитных подрешеток  $Fe^{3+}$  в объемных образцах  $BiFeO_3$ . Следует отметить, что возможной причиной появления слабого ферромагнетизма в тонких пленках  $BiFeO_3$  является также наличие в них ионов железа разной валентности ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ) [12].

Согласно нашим рентгеновским измерениям кристаллическая структура наноразмерных образцов  $BiFeO_3$  является моноклинной. При этом указанная структура относится к пространственной группе  $C_{2h}^2(P2_1/m)$  [17]. Рассмотрим характеры неприводимых представлений данной группы [18]:

Таблица – Характеры неприводимых представлений пространственной группы  $C_{2h}^2$

Неприводимые представления \ Операции симметрии	$(x, y, z)$	$(x, y, z)$	$(x, y, z)$	$(x, y, z)$
	$\downarrow$ $(x, y, z)$	$\downarrow$ $(-x, -y, z)$	$\downarrow$ $(-x, y, z)$	$\downarrow$ $(x, -y, z)$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	-1	1

Из таблицы видно, что все четыре неприводимые представления  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  группы  $C_{2h}^2$  являются одномерными. Для сравнения дополнительно рассмотрим группу  $R3c$ . Для объемных образцов  $BiFeO_3$  (пространственная группа  $R3c$ ) четыре неприводимые представления являются одномерными, а четыре двухмерными [8]. Магнитная симметрия  $R3c$  разрешает сосуществование линейного магнитоэлектрического эффекта и спонтанной намагниченности в виде слабого ферромагнетизма. Тензор линейного магнитоэлектрического эффекта связывает вектор поляризации, индуцированный магнитным полем, с вектором магнитного поля [8]:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j, \quad (4)$$

где  $\alpha_{ij}$  – тензор магнитоэлектрического взаимодействия.

Вместе с тем, как видно из таблицы 1 в случае моноклинной симметрии для пространственной группы  $C_{2h}^2$  отсутствует операция инверсии  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ . Именно отсутствием центра инверсии объясняется [8] наличие в объемных образцах  $BiFeO_3$  сосуществования слабого ферромагнетизма и магнитоэлектрического эффекта. Отметим, что в теории антиферромагнетизма доказана теорема о невозможности сосуществования слабого ферромагнетизма и линейного магнитоэлектрического эффекта [19]. Однако данная теорема применима только к кристаллическим структурам, пространственная группа которых содержит операцию пространственной инверсии.

На основе анализа вышесказанного можно утверждать, что в наноразмерных структурах  $\text{BiFeO}_3$  причиной намагниченности является все-таки слабый ферромагнетизм. Дополнительным подтверждением данному утверждению могут служить недавно проведенные измерения магнитной структуры тонких пленок  $\text{BiFeO}_3$  [20]. Согласно данным измерениям только в случае моноклинной кристаллической структуры наблюдается на опыте магнитное упорядочение  $G$ -типа, когда ион  $\text{Fe}^{3+}$  со спином «вверх» окружен шестью ионами  $\text{Fe}^{3+}$  со спином «вниз». Остается при этом открытым вопрос о физических причинах нарушения коллинарности магнитных подрешеток в случае тонких пленок  $\text{BiFeO}_3$  и, как следствие, появление слабого спонтанного магнитного момента (рисунок 1).

По нашему мнению существенный вклад во взаимодействие, разрушающее коллинеарность магнитных подрешеток железа  $G$ -типа в случае наноразмерных структур вносит взаимодействие тонкой пленки с подложкой. Именно силы поверхностного натяжения между пленкой и подложкой во многом определяют физические свойства наноразмерных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В. Гатулин, В.Н. Любимов. – М. : Наука, 1982. – 224 с.
2. Макоед, И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков : монография / И.И. Макоед. – Брест : БрГУ им. А.С. Пушкина. – Брест : БрГУ, 2009. – 181 с.
3. Catalan, G. Physics and application of bismuth ferrite / G. Catalan, J.F. Scott. – Adv. Materials. – 2009. – Vol. 21. P. 2463–2485.
4. Wang, J. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J.B. Neaton, H. Zhang [et. al.]. – Science. – 2003. – Vol. 299. – P.1719–1721.
5. Ревинский, А.Ф. Магнитные свойства и распределение электронной плотности в системе  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  / А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 1–6.
6. Ravinski, A.F. Preparation and physical properties of multiferroics  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  / A.F. Ravinski, I.I. Makoeed [et. al.] // Вучонья записки Брэсцакага дзяржаўнага ўн-та імя А.С. Пушкіна. – 2005. – Т. 1. – Ч. 2. – С. 74–81.
7. Ревинский, А.Ф. О сегнетоэлектрической неустойчивости феррита висмута / А.Ф. Ревинский, В.В. Тригук, И.И. Макоед // Веснік Брэсцакага ўн-та. Сер. 4. – 2010. – № 1. – С. 28–36.
8. Кадомцева, А.М. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках / А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов [и др.]. – Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79. – Вып. 11. – С. 705–716.
9. Звездин, А.К. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты / А.К. Звездин, А.П. Пятаков. – УФН. – 2009. – Т. 179. – № 8. – С. 897–904.
10. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука, 1982. – 620 с.
11. Ravindran, P. Origin of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$  / P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekslus [et. al.]. – Phys. Rev. – 2006. – Vol. B–74. – P. 224412–224430.
12. Chang, J. A possible origin of ferromagnetism in epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  thin films / J. Chang, H.M. Jang, S.K. Kim // J. Magn. – 2006. – Vol. 11. – P. 1–6.

13. Ревинский, А.Ф. Распределение спиновой плотности в мультиферроиках системы  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  / А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед, К. Кокошкевич, В.В. Тригук [и др.] // Труды I межд. Симпозиума «Multiferroics–2007». – Ростов-н/Д, пос. Лоо, Россия. – 2007. – С. 194–197.
14. Туров, Е.А. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е.А. Туров, А.В. Колганов [и др.]. – М. : Физматлит, 2001. – 560 с.
15. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма / С. Тикадзуми. – М. : Мир, 1983. – 302 с.
16. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. – УФН. – 1982. – Т. 137. – Вып. 3. – С. 415–448.
17. Ravinski, A.F. Weak ferromagnetism in  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  thin films / A.F. Ravinski, I.I. Makoev, V.V. Lazenka, V.V. Moshchalkov. – In press.
18. Ковалев, О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп / О.В. Ковалев. – М. : Наука, 1986. – 366 с.
19. Туров, Е.А. Можем ли существовать в антиферромагнетиках магнитоэлектрический эффект со слабым ферромагнетизмом и пьезомагнетизмом? / Е.А. Туров. – УФН. – 1994. – Т. 164. – № 3. – С. 325–332.
20. Bea, H. Unraveling the origin of the controversial magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films / H. Bea, M. Bibes, E. Jacquet [et. al.] // Cond. – mat. – 2006. – Vol. 1. – № 0606441. – P. 1–5.

***A.F. Ravinski. On the Magnetoelectric Interaction in  $\text{BiFeO}_3$  thin Films***

In this paper we report the materials on the origin of the coexistence of interrelated electric and magnetic spin-polarized structures in  $\text{BiFeO}_3$ . These results suggest that origin of the spontaneous magnetization in  $\text{BiFeO}_3$  thin films is weak ferromagnetism.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 24.10.2011 г.