

## Особенности магнитоэлектрических свойств BiFeO<sub>3</sub> в сильных магнитных полях

Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, С. С. Кротов, Д. В. Белов,  
Г. П. Воробьев, П. Н. Махов, А. К. Звездин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Воробьевы горы, г. Москва, 119899, Россия  
E-mail: popov@plms.phys.msu.su

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2000 г., после переработки 21 января 2001 г.

Показано, что в сегнетомагнетике BiFeO<sub>3</sub> при разрушении циклоидальной структуры сильным магнитным полем ( $H_n \approx 200$  кЭ) возникает линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект и тороидный момент. Доказательство существования тороидного момента  $\mathbf{T}$  в сильном магнитном поле ( $H > H_n$ ) основано на экспериментально обнаруженном факте — асимметрии недиагональных компонент тензора линейного МЭ эффекта ( $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$  при  $\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$ , где  $\mathbf{L}$  — вектор антиферромагнетизма), так как  $T_z \sim \alpha_{12} - \alpha_{21}$ .

Показано, що у ферромагнетикі BiFeO<sub>3</sub> при руйнуванні циклоїдальної структури сильним магнітним полем ( $H_n \approx 200$  кЕ) виникає лінійний магнітоелектричний (МЕ) ефект та тороїдний момент. Доведення існування тороїдного моменту  $\mathbf{T}$  в сильному магнітному полі ( $H > H_n$ ) побудовано на експериментально виявленому факті — асиметрії недіагональних компонент тензора лінійного МЕ ефекту ( $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$  при  $\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$ , де  $\mathbf{L}$  — вектор антиферромагнетизму), так як  $T_z \sim \alpha_{12} - \alpha_{21}$ .

PACS: 75.80.+q, 75.30.Bi

Интерес к исследованию магнитоэлектрических свойств сегнетомагнетика BiFeO<sub>3</sub> в значительной степени связан с рекордно высокими температурами электрического ( $T_c = 1083$  К [1]) и магнитного ( $T_N = 643$  К [2,3]) упорядочения. Известно, что BiFeO<sub>3</sub> имеет структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, которая описывается пространственной группой  $R3c$  [4]. Симметрия этих кристаллов допускает существование в них линейного магнитоэлектрического (МЭ) эффекта и тороидного момента, однако до настоящего времени в BiFeO<sub>3</sub> наблюдался только квадратичный МЭ эффект [5,6]. Это связано с тем, что, согласно нейтронографическим данным, их магнитная структура является пространственно модулированной: спины ионов Fe<sup>3+</sup> образуют циклоидальную структуру с большим периодом ( $\approx 620$  Å) в плоскости, проходящей через ось  $c$  и образующей с осью  $a$  кристалла угол  $\varphi = -60^\circ$  [7]. В результате этого в недостаточно сильных магнитных полях, при которых проводились измерения [5,6], средние значения проекций вектора антиферромагнетизма оставались равными

нулю и, как следствие, эффективно «затулялся» МЭ эффект и связанный с ним тороидный момент. Как было показано в [8], циклоидальная структура в BiFeO<sub>3</sub> разрушается в сильном магнитном поле  $H_n \approx 200$  кЭ, что сопровождается скачком электрической поляризации в связи с возникновением линейного МЭ эффекта.

В данной работе установлено, что в BiFeO<sub>3</sub> при разрушении модулированной структуры возникает тороидный момент. Как показано в работе [9], магнитная симметрия кристаллов BiFeO<sub>3</sub> допускает в однородном состоянии существование инвариантов  $L_z T_z$  и  $L_x T_x + L_y T_y$ , где  $L_i$  и  $T_i$  — компоненты векторов антиферромагнетизма и тороидного момента.

Для нахождения тороидного момента была исследована пропорциональная ему антисимметричная часть компонент тензора линейной МЭ восприимчивости в полях  $H > H_n$  при ориентации магнитного поля в базисной плоскости под углом  $45^\circ$  к  $a$ - и  $b$ -осям кристалла. Естественно предположить, что в этом случае при  $H > H_n \approx 200$  кЭ спины ионов Fe<sup>3+</sup> ориентируются вдоль  $c$ -оси

кристалла. При указанном направлении магнитного поля по методике, описанной в работе [8], измерялись зависимости от поля компонент электрической поляризации вдоль  $a$ - и  $b$ -осей кристалла  $P_a(H)$  и  $P_b(H)$ , которые приведены на рис. 1. На этих кривых после характерного скачка поляризации вблизи точки  $H_n \approx 200$  кЭ, связанного с возникновением линейного МЭ эффекта после разрушения циклоиды, наблюдается пологий ход поляризации. Вектор электрической поляризации  $P_i$  с учетом линейного и квадратичного по полю МЭ эффекта равен

$$P_i = \alpha_{ik} H_k + \beta_{ijk} H_j H_k. \quad (1)$$

Как было показано в [8], в общем случае однородного антиферромагнитного состояния  $\text{BiFeO}_3$  матрица  $\hat{\alpha}$  имеет вид

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \lambda_1 L_y & \lambda_1 L_x - \lambda_2 L_z & -\lambda_4 L_y \\ \lambda_1 L_x + \lambda_2 L_z & -\lambda_1 L_y & \lambda_4 L_x \\ \lambda_3 L_y & -\lambda_3 L_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

При указанной выше ориентации поля при  $H > H_n$   $\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$  ( $L_x = L_y = 0$ ) и кристалл относится к магнитному классу  $3m$ , так что единственными отличными от нуля компонентами являются  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  [10], причем

$$\alpha_{12} = -\alpha_{21}. \quad (3)$$

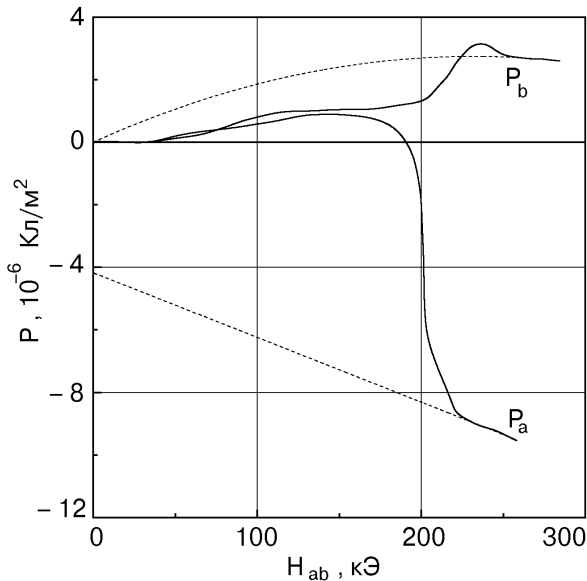


Рис. 1. Экспериментальная зависимость компонент электрической поляризации  $\text{BiFeO}_3$  при температуре 20 К вдоль осей  $a$  и  $b$  ( $P_a$  и  $P_b$ ) от магнитного поля, приложенного в базисной плоскости под углом  $45^\circ$  к оси  $a$ . Штриховой линией изображены прямая и парабола, аппроксимирующие по формулам (5) экспериментальные кривые в области  $H > 250$  кЭ.

Матрица квадратичного МЭ эффекта  $\beta_{ijk}$  имеет, согласно [10], более громоздкий вид, при этом из существенных для нашего случая элементов матрицы отличны от нуля следующие:

$$\beta_{111} = \gamma_1, \quad \beta_{122} = \beta_{212} = \beta_{221} = -\gamma_1. \quad (4)$$

Таким образом, с учетом  $H_a = H_b = H/\sqrt{2}$  получаем

$$P_a = \frac{\alpha_{12}}{\sqrt{2}} H, \quad P_b = \frac{\alpha_{21}}{\sqrt{2}} H - \gamma_1 H^2. \quad (5)$$

Из обработки «хвостов» экспериментальных кривых (рис. 1) линейной (для  $P_a(H)$ ) и квадратичной (для  $P_b(H)$ ) аппроксимациями (аппроксимирующие прямая и парабола изображены штриховыми линиями) находим

$$\alpha_{12} = -(0,029 \pm 0,003) \cdot 10^{-6} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{кЭ}),$$

$$\alpha_{21} = +(0,032 \pm 0,003) \cdot 10^{-6} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{кЭ}), \quad (6)$$

$$\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{кЭ}^2).$$

Таким образом, в полном согласии с соотношением (3) найденные значения компонент  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  отличаются знаком. Асимметрия недиагональных компонент тензора линейного МЭ эффекта свидетельствует о возникновении тороидного момента  $T_z \sim \alpha_{21} - \alpha_{12}$  при разрушении циклоиды. Отметим, что индуцированный магнитным полем тороидный момент был впервые экспериментально обнаружен в магнитоэлектрике  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  [11], в котором, в отличие от  $\text{BiFeO}_3$ , тороидный момент не параллелен, а перпендикулярен вектору антиферромагнетизма.

В данной работе измерены также зависимости электрической поляризации вдоль  $a$ - и  $b$ -осей от величины магнитного поля, приложенного вдоль  $c$ -оси кристалла. Как видно на рис. 2, где изображены экспериментальные зависимости  $P_a(H_c)$  и  $P_b(H_c)$ , после разрушения циклоидальной структуры в поле  $H_n \approx 200$  кЭ электрическая поляризация скачком возрастает и при  $H > 250$  кЭ изменяется с полем практически линейно. Естественно предположить, что при этом спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , не выходя из плоскости циклоиды, «ложатся» в базисную плоскость, так что  $L_z = 0$ ,  $L_y/L_x = \text{tg } \varphi$ , где  $\varphi = -60^\circ$  — угол, который, согласно нейтронографическим измерениям, плоскость циклоиды составляет с  $a$ -осью кристалла. Тогда в линейном по полю приближении в соответствии с (2) из

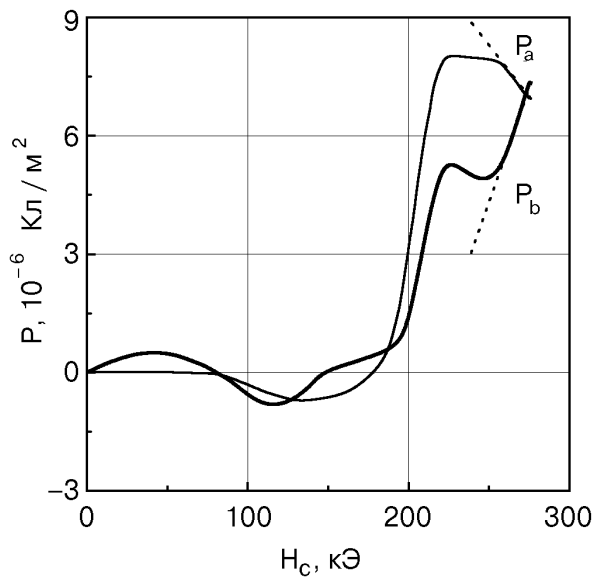


Рис. 2. Экспериментальная зависимость электрической поляризации вдоль  $a$ - и  $b$ -осей кристалла  $P_a$  и  $P_b$  от магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  при температуре 18 К. Штриховой линией показан наклон линейных участков в области  $H > 250$  кЭ, которые использовались для расчета производных  $dP_a/dH$  и  $dP_b/dH$  в формуле (7).

наклона линейных участков экспериментальных кривых (показан штрихами на рис. 2) получаем

$$\frac{dP_a/dH}{dP_b/dH} = \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{23}} = -\frac{L_y}{L_x} = -1,8, \quad (7)$$

что соответствует углу  $\varphi = -61^\circ$ . Полученное согласие наших результатов с данными нейтронографии свидетельствует об адекватности принятой нами модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (00-15-96-695 и 01-02-16468) и Министерства образования (97-0-7.3-157).

1. Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, Е. С. Шер, Ю. Е. Столыпин, *ЖЭТФ* **43**, 877 (1962).
2. С. Tabares-Munoz, J. P. Rivera, and H. Schmid, *Ferroelectric* **55**, 235 (1984).
3. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szimansky, *J. Phys.* **C13**, 1931 (1980).
4. J. M. Moreau, C. Mickel, R. Gerson, and W. J. James, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1315 (1971).
5. С. Tabares-Munoz, J. P. Rivera, A. Bezings, A. Monnier, and H. Schmid, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 1051 (1984).
6. В. А. Мурашов, Д. Н. Раков, И. С. Дубенко, А. К. Звездин, В. М. Ионов, *Кристаллография* **35**, 912 (1996).
7. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys.* **C115**, 4835 (1982).
8. Ю. Ф. Попов, А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, В. А. Мурашов, Д. Н. Раков, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 65 (1993).
9. С. С. Кротов, В. В. Тугушев, *ЖЭТФ* **91**, 1708 (1986).
10. R. R. Birss, *Symmetry and Magnetism*, Amsterdam, North-Holland Publishing Company (1964).
11. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, D. V. Belov, G. P. Vorob'ev, and A. K. Zvezdin, *JETP Letters* **69**, 330 (1999).

### On the strong magnetic field behavior of magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub>

Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva,  
S. S. Krotov, D. V. Belov, G. P. Vorob'ev,  
P. N. Mahov, and A. K. Zvezdin

It is shown that in magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> exposed to strong magnetic field ( $H_n \approx 200$  kOe) a destruction of the cycloidal spin structure occurs and a linear magnetoelectric effect with the onset of a toroidal moment is observed. The evidence for the existence of toroidal moment  $\mathbf{T}$  in strong magnetic field ( $H > H_n$ ) is the experimentally observed asymmetry of off-diagonal components of the magnetoelectric tensor ( $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$  with  $\mathbf{L} \parallel \mathbf{c}$ , where  $\mathbf{L}$  is vector of antiferromagnetism), as  $T_z \sim \alpha_{12} - \alpha_{21}$ .