

УДК 597.991

©1995

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И НЕСОРАЗМЕРНЫЕ СПИНОВЫЕ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$

Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева,
Ю.Ф. Попов, В.А. Мурашов, Ю.П. Черненко

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

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1994 г.)

В окончательной редакции 15 февраля 1995 г.)

Измерена электрическая поляризация, возникающая в импульсном магнитном поле до 250 кОе в кристаллах системы $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3$). Исследован необычный фазовый переход от несоразмерной спиновой структуры в однородное состояние, сопровождаемый возникновением линейного магнитоэлектрического эффекта. Рассмотрена возможность подавления неоднородной модулированной спиновой структуры за счет изменения магнитной анизотропии. Нейтронографические исследования, проведенные в данной работе, показали, что при малой концентрации замещающих ионов ($x = 0.03$) магнитная структура не отличается от наблюдавшейся ранее в BiFeO_3 циклоидальной модулированной структуры. На основе проведенных измерений магнитоэлектрического эффекта показано, что несоразмерная спиновая структура сохраняется в этой системе вплоть до $x = 0.3$.

Недавние исследования сегнетомагнетика BiFeO_3 показали, что в нем в сильно магнитном поле ≈ 200 кОе индуцируется магнитный фазовый переход от пространственно модулированной спиновой структуры (ПМСС) к однородной антиферромагнитной структуре (ОАФС). Этот переход сопровождается кардинальным изменением магнитоэлектрических (МЭ) свойств, и в частности возникновением линейного МЭ-эффекта в антиферромагнитной фазе [1]. Отметим, что кристаллическая симметрия BiFeO_3 (пространственная группа $R3c$) допускает существование линейного МЭ-эффекта, однако его экспериментальному обнаружению препятствует циклоидальная ПМСС. Действительно, наведенная магнитным полем электрическая поляризация осциллирует в кристалле, так же как и ПМСС, и обращается в нуль после устреднения по образцу. Наличие в BiFeO_3 ПМСС в отсутствие магнитного поля было установлено ранее с помощью нейтронографических исследований [2]. Происхождение ПМСС в BiFeO_3 объясняется существованием релятивистских инвариантов Лифшица типа

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

где P_z — проекция электрической поляризации на C_3 -ось, L_i — компоненты вектора антиферромагнетизма, α — константа релятивистского неоднородного обмена [1]. Оси декартовой системы координат выбраны таким образом, что ось z совпадает с C_3 -осью кристалла, а ось x — с осью второго порядка в базисной плоскости. Выигрыш энергии ПМСС по сравнению с энергией однородного антиферромагнитного состояния в отсутствие внешнего магнитного поля в согласии с [1] может быть представлен в виде

$$\Delta F = -Aq^2 + K_U, \quad (2)$$

где A — константа неоднородного обмена (обменная жесткость), K_U — константа одноосной магнитной анизотропии, q — волновой вектор ПМСС, равный $q = \frac{\alpha}{4A}$ (предполагается, что α пропорциональна P_z). Отсюда следует, что ПМСС может быть реализована в сегнетомагнетиках при достаточно малом значении константы анизотропии ($K_U < 2Aq^2$) замещенного состава.

В связи с этим представляло интерес провести исследование МЭ-эффекта в системе сегнетомагнитных монокристаллов $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, в которых также допускается существованием ПМСС, с целью изучения условий реализации в ней высокополевых фазовых переходов ПМСС-ОАФС.

Известно [3], что твердые растворы $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ при изменении концентрации x немагнитного иона лантана от 0 до 0.7 сохраняют структуру перовскита, различные искажения которой определяют симметрию кристалла. При этом образуются пять структур: ромбоэдрическая при $x = 0 - 0.06$ (пр. гр. $R3c$), триклинная при $x = 0.06 - 0.24$ (пр. гр. $P1$), три ромбические при $x = 0.24 - 0.4$ (пр. гр. $C222$), $x = 0.4 - 0.55$ (пр. гр. $C222_1$) и $x = 0.55 - 0.7$ (пр. гр. $P6a2_1$) [3]. В связи с этим, варьируя x и изменяя кристаллическую структуру этих соединений, можно, по-видимому, воздействовать на константу магнитной анизотропии и тем самым на ПМСС, что и являлось целью данной работы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследовались электрическая поляризация P , индуцированная импульсным магнитным полем H до 280 кОе в температурном интервале 10–180 К, по методу, описанному в [1]. Кристаллы $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0.03, 0.06, 0.1, 0.3$) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [4]. Исследование МЭ-эффекта лантан-замещенных составов естественно было начать с образцов, имеющих малую концентрацию ионов La^{3+} ($x = 0.03$), для которых сохраняется ромбическая структура, наблюдаемая в чистом BiFeO_3 .

Для этого состава были также проведены нейтронографические исследования на многосчетчиковом порошковом дифрактометре. При длине волны падающих нейтронов 1.39 Å в пределах статистической точности структура не отличается от таковой для BiFeO_3 . Поэтому можно предположить, что и при $x = 0.03$ сохраняется циклоидальная ПМСС, обнаруженная ранее в BiFeO_3 [2].

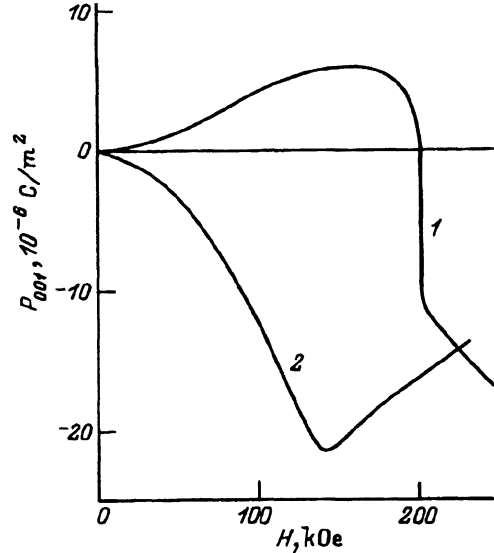


Рис. 1. Зависимость продольной электрической поляризации вдоль [001] от магнитного поля для BiFeO_3 (1) и $\text{La}_{0.03}\text{Bi}_{0.97}\text{FeO}_3$ (2).

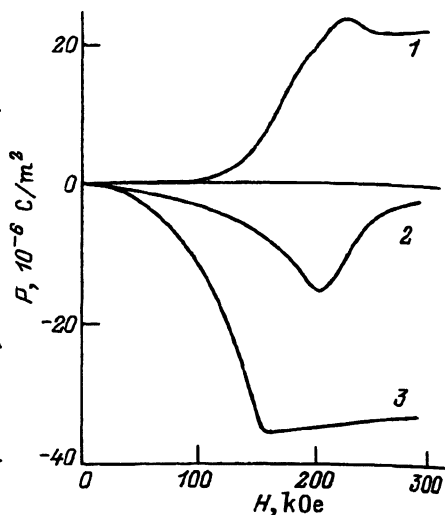


Рис. 2. Зависимость продольной электрической поляризации $P(H)$ для кристалла $\text{La}_{0.03}\text{Bi}_{0.97}\text{FeO}_3$ при $H \parallel a$ (1), $H \parallel b$ (2), $H \parallel c$ (3). T (К): 1 — 62, 2 — 102, 3 — 5.

Для кристалла $\text{La}_{0.03}\text{Bi}_{0.97}\text{FeO}_3$ измерялась продольная электрическая поляризация в зависимости от магнитного поля вдоль направления [001], а также зависимость от поля продольной и поперечной поляризации вдоль направлений a -, b - и c -осей ромбоэдрического кристалла. Как видно из рис. 1, зависимости $P(H)$ для кристалла BiFeO_3 и $\text{La}_{0.03}\text{Bi}_{0.97}\text{FeO}_3$ различаются. Если для BiFeO_3 при разрушении циклоидальной ПМСС наблюдался скачок электрической поляризации, то для замещенного состава переход происходил более плавно. Поведение $P(H)$ для этого состава качественно отличается в двух областях полей $H < H_c = 140$ кОе и $H > H_c$. Поскольку выше H_c зависимость $P(H)$ становится практически линейной, можно, по-видимому, заключить, что ПМСС в этих полях разрушаются. Такой же характер зависимости $P(H)$ наблюдался для различных осей кристалла при поле, приложенном вдоль c -оси ($H_c = 140$ кОе), и при H , параллельном a - и b -осям ($H_c = 200$ кОе) (рис. 2). В отличие от BiFeO_3 [1] пороговое поле для замещенного состава сильно зависело от ориентации кристалла в поле.

При увеличении содержания замещающих ионов La^{3+} ($x = 0.06, 0.1, 0.3$) зависимость $P(H)$ имела аналогичный характер, что и для состава с $x = 0.03$, т.е. только в полях $H > H_c$ наблюдался линейный МЭ-эффект (рис. 3–5). Это дает нам основание считать, что в отсутствие поля в этих составах также сохранялась ПМСС и при $H = H_c$ происходил фазовый переход ПМСС–ОАФС. Кроме того, о сохранении ПМСС при $H = 0$ во всех исследованных составах свидетельствует также отсутствие в них спонтанного слабоферромагнитного момента в базисной плоскости, который, как это следует из теории [1], должен

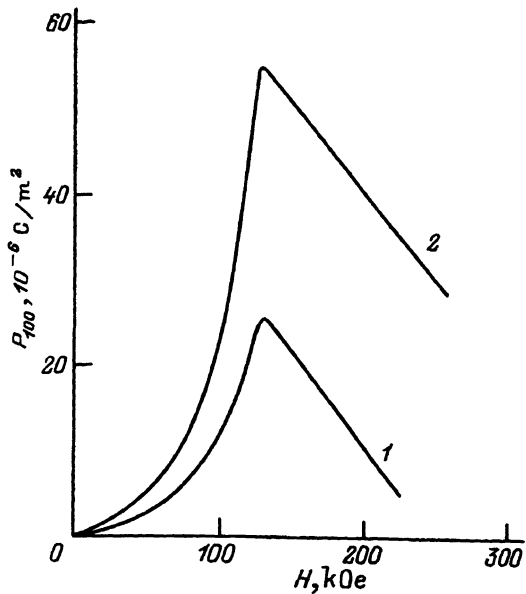


Рис. 3. Зависимости $P_{100}(H)$ ($P \parallel H$) для кристалла $\text{La}_{0.06}\text{Bi}_{0.94}\text{FeO}_3$ при различных температурах.
 T (К): 1 — 10, 2 — 40.

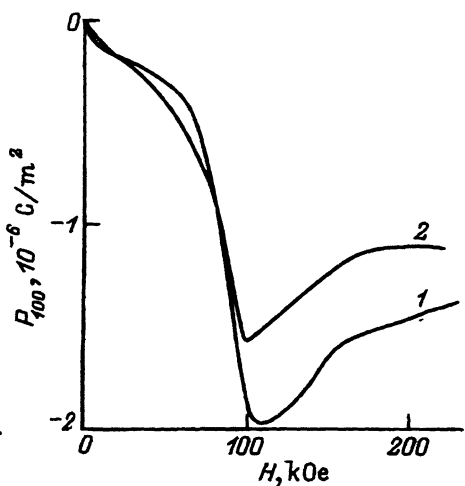
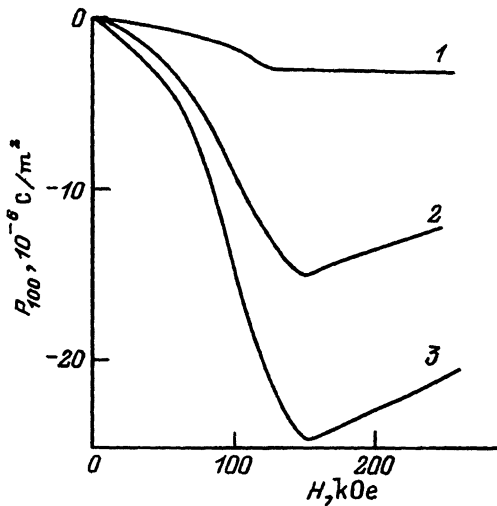


Рис. 4. Зависимости $P_{100}(H)$ ($P \parallel H$) для кристалла $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$ при различных температурах.
 T (К): 1 — 5, 2 — 69, 3 — 120.

Рис. 5. Зависимости $P_{100}(H)$ ($P \parallel H$) для кристалла $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ при различных температурах.
 T (К): 1 — 93, 2 — 150.

был бы наблюдаться в этом случае из-за наличия в разложении энергии инварианта

$$P_z(m_x L_y - m_y L_x), \quad (3)$$

обусловленного взаимодействием Дзялошинского.

Однако, согласно недавним нейтронографическим исследованиям [5], для состава $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$ не было обнаружено спутников, указывающих на существование циклоидальной ПМСС. Отсюда авторы [5] сделали вывод о том, что при концентрации $x = 0.3$ ПМСС разрушается

ся. Тем не менее полученные нами экспериментальные результаты, как было показано выше, не подтверждают выводов работы [5] об отсутствии ПМСС в составе $\text{La}_{0.3}\text{Vi}_{0.7}\text{FeO}_3$. Противоречие между данными нашей работы и работы по нейтронографии, возможно, связано с различием формы и качества исследуемых образцов, так как магнитные и МЭ-свойства образцов изучались нами на монокристаллах, а магнитная структура в работе [5] исследовались на порошковых образцах. Очевидно, что условия существования ПМСС в монокристаллах и тонких частицах, в частности значение эффективной магнитной анизотропии, могут быть различными. Кроме того, в мелких частицах для выяснения условий реализации в них ПМСС необходимо учитывать поверхностные эффекты и связанные с этим граничные условия. Очевидно, что существует критический размер частицы, ниже которого в частице не может реализоваться ПМСС. Ситуация здесь напоминает таковую в однодоменных малых ферромагнитных частицах. Однако для ПМСС этот вопрос еще не разработан.

Таким образом, мы считаем, что во всех исследованных нами кристаллах $\text{La}_x\text{Vi}_{1-x}\text{FeO}_3$, включая $x = 0.3$, сохранялась в отсутствие поля неоднородная модулированная спиновая структура. Пороговое поле перехода ПМСС-ОАФС для состава с $x = 0.3$ хотя и уменьшалось по сравнению с ViFeO_3 более чем в 2 раза, но не обращалось в нуль, как это должно было бы наблюдаться при подавлении ПМСС за счет магнитной анизотропии. В дальнейшем, чтобы эффективнее воздействовать на магнитную анизотропию, а следовательно, и на ПМСС, целесообразно, по-видимому, провести исследования на кристаллах феррита висмута, замещенного магнитными редкоземельными ионами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-02-3214) и частично финансировалась за счет гранта Госкомвуза РФ по фундаментальным исследованиям в области фундаментального естествознания, раздел «Физика магнитных явлений» (№ 94-31.4-87).

Список литературы

- [1] Попов Ю.Ф., Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Мурашов В.А., Раков Д.Н. Письма в ЖЭТФ **57**, 1, 65 (1993).
- [2] Sosnovska I., Peterlin-Neumaer P., Struchle E. J. Phys. C. **15**, 4835 (1982).
- [3] Gabasova Z.V., Kuz'min M.D., Zvezdin A.K., Dubenko I.S., Murashov V.A., Rakov D.N. Phys. Lett. A, 1581, 491 (1991).
- [4] Мурашов В.А., Раков Д.Н., Дубенко И.С., Звездин А.К., Ионов В.М. Кристаллография **33**, 445 (1988).
- [5] Sosnovska I., Prezeniosto R., Fisher P., Murashov V.A. Neutronenstreuung Ann. Prog. Rep. 1993. Paul Scherrer Institut, CH-5232, Villigen PSC, Zurich, p. 73.