

УДК 537.622.4

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-44-48

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ© **З.В. Гареева, Э.И. Бадертдинова**

Исследование магнитоэлектрических эффектов и мультиферроиков, материалов, в которых проявляются магнитоэлектрические эффекты, относится к актуальным направлениям современного магнетизма, что связано с перспективами приложений результатов данных исследований в спинтронике, орбитронике, устройствах хранения и обработки информации нового поколения. Несмотря на большое число известных на сегодняшний день материалов, в той или иной степени обладающих магнитоэлектрическими свойствами, вопрос о физических механизмах и природе магнитоэлектрических эффектов остается открытым. Большой интерес для исследований представляют однофазные мультиферроики, в которых магнитные и сегнетоэлектрические свойства реализуются в одной кристаллической фазе. Наиболее известные «традиционные мультиферроики», такие как феррит висмута, манганиты, редкоземельные ортоферриты, ортохромиты относятся к классу перовскитных мультиферроиков, т.е. их прафазой является кристаллическая структура ABO_3 перовскитов. Однако различие кристаллографических дисторсий, приводящих к формированию кристаллических структур разных типов, например, феррита висмута и редкоземельных ортоферритов/ортохромитов приводит к существенному различию их физических, в том числе магнитоэлектрических, свойств. В то время как феррит висмута, характеризуемый пространственной группой симметрии $R3c$, является сегнетоэлектриком (т.е. имеет спонтанную сегнетоэлектрическую поляризацию), в ортоферритах/ортохромитах с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$ наличие сегнетоэлектрической поляризации невозможно с точки зрения симметрии. Однако, как показывают экспериментальные и теоретические исследования последних лет, при определенных условиях магнитоэлектрические свойства обнаруживаются в обоих классах отмеченных мультиферроиков. Данная статья носит обзорный характер, в ней обсуждаются магнитоэлектрические эффекты в разных классах однофазных мультиферроиков с искаженной структурой перовскита: собственных мультиферроиках на примере феррита висмута, и несобственных мультиферроиках на примере редкоземельных ортоферритов/ортохромитов. Излагаются основы симметричного подхода, используемые при изучении магнитоэлектрических эффектов в мультиферроиках, на основе методов теоретико-группового анализа проводится расчет и анализ магнитоэлектрических эффектов в редкоземельных ортоферритах/ортохромитах.

Ключевые слова: мультиферроики, ортоферриты, ортохромиты феррит висмута, симметрия.

Введение. В настоящее время активный интерес исследователей привлекают мультиферроики – материалы, в которых сосуществует несколько типов ориентационного упорядочения (ферромагнитного, сегнетоэлектрического, деформационного), что делает возможным реализацию перекрестных эффектов (управления магнитным упорядочением за счет электрического воздействия и наоборот), актуальных для использования в современных технологических приложениях: устройствах спинтроники, энергосберегающих технологиях, магнитоэлектрической памяти нового поколения (MERAM) [1].

С точки зрения магнитного упорядочения мультиферроидные кристаллы в большинстве

случаев являются слабыми ферромагнетиками (СФМ) (антиферромагнетиками (АФМ) с небольшим ($\sim 1^\circ$) скосом магнитных подрешеток). Скос магнитных подрешеток связан с взаимодействием Дзялошинского–Мория, которое в ряде случаев приводит к образованию пространственно-модулированных структур. В отношении сегнетоэлектрических свойств выделяют собственные и несобственные мультиферроики. В собственных мультиферроиках возникновение электрической поляризации связано с наличием сегнетоэлектрически-активных ионов, а также с относительным смещением катионов. Одним из характерных примеров собственных мультиферроиков или мультифер-

роиков I типа является BiFeO_3 . Поляризация в кристаллах BiFeO_3 в основном обусловлена смещением ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} вдоль главной оси кристалла. Механизмы возникновения поляризации в несобственных мультиферроиках связаны с иными факторами, поляризация может появиться в результате структурного фазового перехода (геометрический эффект), зарядового упорядочения или неоднородного распределения намагниченности. Несобственные мультиферроики относят к классу мультиферроиков II типа, представителями несобственных мультиферроиков являются редкоземельные ортоферриты RFeO_3 .

В работе мы рассмотрим собственные и несобственные мультиферроики BiFeO_3 и RFe/CrO_3 . Несмотря на кажущуюся схожесть химического состава, феррит висмута BiFeO_3 и редкоземельные ортоферриты RFeO_3 обладают принципиально разными магнитоэлектрическими свойствами.

Мультиферроики со структурой перовскита. Феррит висмута и редкоземельные ортоферриты.

Феррит висмута BiFeO_3 имеет высокие температуры сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения $T_C = 820^\circ\text{C}$, $T_N = 370^\circ\text{C}$, элементарная ячейка феррита висмута представляет собой удвоенную искаженную элементарную ячейку перовскита, кристаллическая структура BiFeO_3 описывается группой симметрии $R3c$. BiFeO_3 является собственным сегнетоэлектриком, с высокими значениями электрической поляризации $P \sim 50\text{--}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. В магнитном отношении BiFeO_3 является слабым ферромагнетиком с магнитным упорядочением G-типа, при температурах от -196°C вплоть до температуры Нееля $T_N=370^\circ\text{C}$ в феррите висмута реализуется циклоидальная антиферромагнитная структура [2].

Редкоземельные ортоферриты RFe/CrO_3 , также как и феррит висмута, имеют искаженную структуру перовскита, однако в отличие от BiFeO_3 их кристаллическая симметрия описывается группой D_{2h}^{16} ($Pnma$) [3]. Как следствие, в редкоземельных ортоферритах при обычных условиях отсутствует электрическая поляризация. RFe/CrO_3 имеют две магнитные подрешетки, которые имеют существенно различные температуры магнитного упорядочения ($T_M(\text{R}^{3+}) \sim 10 \text{ K}$, $T_N(\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}) \sim 150 \text{ K}$), упорядочение магнитных моментов в R^{3+} и $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ подрешетках осуществляется по G-типу. Ниже мы рассмотрим магнитоэлектрические эффекты в

ортоферритах – ортохромитах, а также основные элементы теоретико-группового анализа, позволяющие проанализировать их магнитоэлектрические свойства.

Мультиферроидные свойства связаны с симметрией кристаллов. В собственных мультиферроиках магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) возможен в том случае, если в группе симметрии кристалла отсутствует операция пространственной инверсии. В несобственных мультиферроиках, к которым также относятся центросимметричные кристаллы (симметрией которых допускается пространственная инверсия), появление электрической поляризации может быть связано с зарядовым упорядочением, смещением электронной плотности, вызванными кристаллографическими дисторсиями, а также структурными и магнитными фазовыми переходами. Теория групп и симметричный анализ являются мощным теоретическим инструментом для изучения разнообразных физических эффектов, в том числе магнитоэлектрических. Ниже мы рассмотрим элементы теоретико-группового анализа на примере редкоземельных ортоферритов.

Магнитоэлектрические свойства редкоземельных ортоферритов.

Рассмотрим элементарную ячейку ортоферрита (рис. 1), номерами обозначены ионы Fe^{3+} (1, 2, 3, 4) и ионы R^{3+} (5, 6, 7, 8). Исследуем МЭЭ в рамках симметричного анализа [3, 4]. Генераторами группы симметрии D_{2h}^{16} являются операция инверсии I и две винтовые оси 2_{1x} , $2_{1y}/2_{1z}$. На примере ионов Fe^{3+} рассмотрим перестановочные преобразования ионов под действием генераторов группы D_{2h}^{16} (табл. 1).

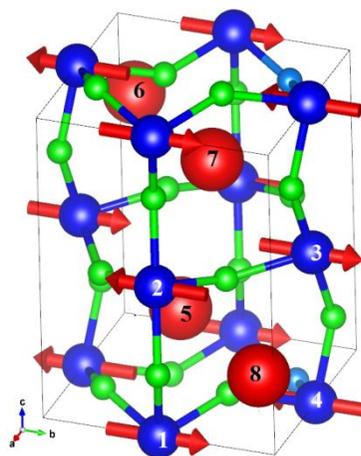


Рис. 1 Элементарная ячейка RFeO_3 , фаза Γ_1 , красными стрелками показаны магнитные моменты ионов Fe^{3+}

Таблица 1

G_F	1	2	3	4
$\bar{1}$	1	2	3	4
$2_x^1 = 2_x$	4	3	2	1
$2_y^1 = 2_y$	3	4	1	2
$4_z^2 = 2_z$	2	1	4	3

Введем базисные магнитные вектора подрешеток Fe^{3+}

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \mathbf{A} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{G} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \mathbf{C} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4$$

и подрешеток R^{3+}

$$\mathbf{f} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4,$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4,$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4,$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4.$$

На основе преобразования базисных векторов намагниченности под действием операций симметрии составим табл. 2 неприводимых представлений группы D_{2h}^{16} с учетом компонент векторов электрической поляризации, магнитного и электрического поля.

Используя табл. 2, запишем выражения для векторов электрической поляризации и ферромагнетизма

$$\mathbf{P} = \mathbf{i}(\kappa_x E_x + \beta_{xx} H_x g_x + \beta_{yy} H_y g_y + \beta_{zz} H_z g_z + \\ + \alpha_{zy} G_z a_y + \alpha_{zx} G_z g_x + \alpha_{xz} G_x g_z) + \mathbf{j}(\kappa_y E_y + \\ + \beta_{xy} H_x g_y + \beta_{yx} H_y g_x + \alpha_{zx} G_z a_x + \alpha_{zy} G_z g_y + \\ + \alpha_{xz} G_x a_z) + \mathbf{k}(\kappa_z E_z + \beta_{xz} H_x g_z + \beta_{zy} H_z g_y + \\ + \alpha_{zy} G_z a_y + \alpha_{zx} G_z g_x + \alpha_{xz} G_x g_z).$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{i}(\chi_1 H_x + \gamma_{11} g_z E_z + \gamma_{12} g_y E_y + \gamma_{13} g_x E_x + \dots) + \\ + \mathbf{j}(\chi_2 H_y + \gamma_{21} g_y E_x + \gamma_{22} g_x E_y + \dots) + \\ + \mathbf{k}(\chi_3 H_z + \gamma_{31} g_z E_x + \gamma_{32} g_x E_z + \dots).$$

Из формулы (1) видно, что в кристаллах RFe/CrO_3 , симметрия которых описывается точечной группой D_{2h}^{16} , возможно возникновение сегнетоэлектрической поляризации за счет асимметричных мод ионов R^{3+} подрешетки. Согласно соотношению (2) также допускается возможность индуцирования намагниченности под действием внешнего электрического поля.

Таким образом, симметрия ортоферритов/ортохромитов допускает существование МЭЭ. В данном случае механизмы возникновения МЭЭ связаны с наличием асимметричных мод редкоземельных ионов. Исследование МЭЭ в $RFeO_3$ методами теоретико-группового анализа проведено в работе [5], данные экспериментальных исследований электрических свойств RFe/CrO_3 , подтверждающих МЭЭ в данных материалах, содержатся в ряде работ [6–8]. Однако результаты экспериментов, обсуждаемых в [9], указывают на наличие магнитоэлектрических свойств $YCrO_3$, для интерпретации которых требуются дополнительные исследования, которые будут проведены в последующих работах.

Таблица 2

Γ_i	$\bar{1}$	2_x	2_y	2_z	The components of basic magnetic order parameters and magnetic field		The components of polarization and electric field
					4b	4c	
Γ_1	1	1	1	1	A_x, G_y, C_z	c_z	
Γ_2	1	1	-1	-1	F_x, G_z, C_y, H_x	f_x, c_y	
Γ_3	1	-1	1	-1	F_y, A_z, C_x, H_y	f_y, c_x	-
Γ_4	1	-1	-1	1	F_z, A_y, G_x, H_z	f_z	
Γ_5	-1	1	1	1		g_x, a_y	
Γ_6	-1	-1	-1	1		a_z	P_x, E_x
Γ_7	-1	-1	1	-1		g_z	P_y, E_y
Γ_8	-1	1	-1	-1		g_y, a_x	P_z, E_z

Литература

References

1. Barthélemy M., Bibes A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. P. 425–426.

2. Sosnowska I., Neumaier T. P., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite // *J. of Physics C: Solid State Physics.* 1982. T. 15, № 23. С. 4835.

3. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 294 с.

4. Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньшенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: Наука, 2001. 560 с.

5. Zvezdin A.K., Mukhin A.A. Magnetolectric interactions and phase transitions in a new class of multiferroics with improper electric polarization // *JETP Letters.* 2008. T. 88, № 8. С. 505–510.

6. Tokunaga Y., Iguchi S., Arima T., Tokura Y. Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO₃ // *Physical Review Letters.* 2008. V. 101 (9). P. 097205.

7. Rajeswaran B., Khomskii D.I., Zvezdin A.K., Rao C.N R., Sundaresan A. Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2012. V. 86. P. 214409.

8. Sanina V.A., Khannanov B.K., Golovenchits E.I., Shcheglov M.P. Electric polarization in ErCrO₃ induced by restricted polar domains // *Physics of the Solid State.* 2019. V. 61 (3). P. 370–378.

9. Sanina V.A., Khannanov B.K., Golovenchits E.I., Shcheglov M.P. Electric polarization in YCrO₃ induced by restricted polar domains of magnetic and structural natures // *Physics of the Solid State.* 2018. V. 60 (12). P. 2532–2540.

1. Barthélemy M., Bibes A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nat. Mater.*, 2008, vol. 7, pp. 425–426.

2. Sosnowska I., Neumaier T. P., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982, vol. 15, no. 23, pp. 4835.

3. Zvezdin A.K., Matveev V.M., Mukhin A.A., Popiov A.I. Rare-earth ions in magneto-ordered crystals. Moscow, Nauka, 1985. 294 p.

4. Turov E.A., Kolchanov A.V., Menshenin V.V., Mirsaev I.F., Nikolaev V.V. Symmetry and physical properties of antiferromagnetics. Moscow, Nauka, 2001. 560 p.

5. Zvezdin A.K., Mukhin A.A. Magnetolectric interactions and phase transitions in a new class of multiferroics with improper electric polarization. *JETP Letters*, 2008, vol. 88, no. 8, pp. 505–510.

6. Tokunaga Y., Iguchi S., Arima T., Tokura Y. Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO₃. *Physical Review Letters*, 2008, vol. 101 (9), pp. 097205.

7. Rajeswaran B., Khomskii D.I., Zvezdin A.K., Rao C.N R., Sundaresan A. Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, vol. 86, p. 214409.

8. Sanina V.A., Khannanov B.K., Golovenchits E.I., Shcheglov M.P. Electric polarization in ErCrO₃ induced by restricted polar domains. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61 (3), pp. 370–378.

9. Sanina V.A., Khannanov B.K., Golovenchits E.I., Shcheglov M.P. Electric polarization in YCrO₃ induced by restricted polar domains of magnetic and structural natures. *Physics of the Solid State*, 2018, vol. 60 (12), pp. 2532–2540.



MAGNETOELECTRIC EFFECTS IN MULTIFERROICS

© Z.V. Gareeva¹, E.I. Badertdinova²

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre
Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

² Bashkir State University,
32, ulitsa Zaki Validi, 450076, Ufa, Russian Federation

Research of magnetoelectric effects and multiferroic materials, in which these effects are manifested, is among key areas in modern magnetism. This is associated with promising aspects of applying the results to spintronics, orbitronics, and new generation systems for information storage and processing. Despite a great many of already known materials which, in varying degrees, have magnetoelectric properties, the question regarding physical mechanisms and nature of magnetoelectric effects still remains open. Single-phase multiferroics with their magnetic and segnetoelectric properties implemented in a single crystalline phase are of especially great interest for studying. The most known "traditional multiferroics", such as bismuth ferrite, manganites, rare earth-orthoferrites and orthochromites, fall into the class of perovskite multiferroics, i.e. the crystalline structure of ABO_3 perovskites serve as their pre-phase. However, the difference between crystallographic distortions that results in the formation of various crystalline structures, for example, bismuth ferrite and rare-earth orthoferrites/orthochromites, leads to an essential difference in their physical properties, including magnetoelectric ones. Whereas bismuth ferrite characterized by the $R3c$ symmetry space group is a segnetoelectric (i.e. it has spontaneous segnetoelectric polarization), the presence of segnetoelectric polarization in orthoferrites/orthochromites with the $Pbnm$ symmetry space group is impossible from the symmetry standpoint. However, recent experimental and theoretical research works show that under certain conditions magnetoelectric properties are found in both classes of the said multiferroics. This paper is an overview by its nature and discusses magnetoelectric effects in various classes of single-phase multiferroics with the distorted perovskite structure: proper multiferroics exemplified by bismuth ferrite and improper multiferroics exemplified by rare-earth orthoferrites/orthochromites. Consideration is given to basic principles of the symmetry approach used to study magnetoelectric effects in multiferroics; calculations and analysis of magnetoelectric effects in rare-earth orthoferrites/orthochromites are performed through the methods of group-theoretical analysis.

Key words: multiferroics, orthoferrites, orthochromites, bismuth ferrite, symmetry.