

О влиянии толщины пленки на модулированную спиновую структуру манганита тербия

И.Е. Чупис

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: chupis@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2019 г., после переработки 9 декабря 2019 г.,
опубликована онлайн 24 апреля 2020 г.

В рамках метода Гинзбурга–Ландау проведен феноменологический анализ влияния толщины образца на несоразмерные спиновые состояния в центросимметричном сегнетомагнетике TbMnO₃. Анализ, проведенный в одногармоническом приближении, качественно подтверждает экспериментально наблюдаемое уменьшение вектора модуляции в пленках при понижении температуры, а также его увеличение при уменьшении толщины пленки при заданной температуре. Проанализировано влияние толщины пленки на линии фазовых переходов первого и второго родов, и показана тенденция уменьшения объема несоразмерной спиновой фазы при уменьшении толщины пленки.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, магнитострикция, пьезомагнитоэлектрический эффект, антиферромагнетик.

Введение

Манганит тербия (TbMnO₃) принадлежит к классу сегнетомагнетиков — мультиферроиков с одновременным упорядочением спинов и электрических диполей. Эти соединения были открыты более полувека назад и интересны возможностями различных магнитоэлектрических (МЭ) эффектов — управлением электрическими (магнитными) свойствами посредством магнитного (электрического) полей. Было предсказано множество МЭ эффектов, имеющих научный и практический интерес для современной электроники [1,2], но наблюдаемые величины МЭ эффектов были невелики. К концу прошлого столетия преобладало мнение, что МЭ эффекты в сегнетомагнетиках из ряда слабых явлений. Величина МЭ восприимчивости пропорциональна произведению электрической и магнитной восприимчивостей и максимальна при больших величинах этих восприимчивостей, т.е. вблизи температур сегнетоэлектрического T_e и магнитного T_m переходов. Эти температуры в исследуемых в то время сегнетомагнетиках значительно различались. Кроме того, ориентация моментов в домене считалась однородной.

Открытие колоссального МЭ эффекта в сегнетомагнетике TbMnO₃ — реориентации электрической поляризации на 90° магнитным полем порядка нескольких

тесла [3] — привело к ренессансу интереса к сегнетомагнетикам в использовании их МЭ свойств в преобразователях полей, датчиках, устройствах памяти, фазовращателях, запоминающих устройствах и т.п. [4,5]. Причина наблюдаемого значительного МЭ эффекта в манганите тербия заключалась в его неоднородной (модулированной) антиферромагнитной (АФ) спиновой структуре. При понижении температуры при $T = T_m = 28$ К в этой синусоидальной АФ структуре происходил ориентационный магнитный переход в циклоидное состояние и одновременно возникала электрическая поляризация, т.е. $T_e = T_m$. Совпадение температур электрического и магнитного переходов означало сильную МЭ связь, обусловившую колоссальный МЭ эффект. В настоящее время использование электронной техники вызывает потребность в миниатюризации приборов. Развиваются нанотехнологии, в частности активно изучаются пленки МЭ структур и возможность их применения [6]. Особый интерес вызывает получение пленок TbMnO₃ с сохранением модулированной АФ структуры [7–9]. Важную роль при этом играет субстрат, на котором выращивается пленка. Обычно им является кубический SrTiO₃. Поскольку его симметрия отлична от орторомбической в центросимметричном манганите тербия, в полученных пленках наблюдаются двойникование и доменная структура. Этим недостатком уда-

лось избежать, используя орторомбический субстрат $YAlO_3$ [10,11].

В работе [12] выращенные на субстрате $YAlO_3$ однодоменные, без двойников эпитаксиальные пленки $TbMnO_3$ показали сохранение циклоидной спиновой структуры и электрической поляризации вплоть до толщин 6 нм.

В настоящей работе в рамках одногармонического приближения теории Гинзбурга–Ландау (ГЛ) для модулированных спиновых структур проведен феноменологический анализ влияния толщины пленки $TbMnO_3$ на диаграмму спиновых состояний ионов марганца, на величину и температурную зависимость вектора спиновой модуляции.

Полученные результаты находятся в качественном согласии с экспериментом.

Фазовая диаграмма массивного манганита тербия

Элементарная ячейка $TbMnO_3$ содержит восемь магнитных ионов: четыре тербия и четыре марганца. Ниже температуры Нееля $T_N \approx 42$ К спины ионов марганца образуют модулированную коллинеарную АФ структуру вдоль оси Y с вектором модуляции $k_y \approx 0,28b^*$ (b^* — вектор обратной решетки). Спины тербия упорядочиваются при более низких температурах ($T \leq 7$ К) и в настоящей работе не учитываются.

В случае однокомпонентного параметра АФ порядка A_y функционал ГЛ массивного образца имеет вид

$$F = V^{-1} \int d\mathbf{r} \left\{ aA_y^2 + uA_y^4 + \gamma(\partial_y A_y)^2 + \alpha(\partial_y^2 A_y)^2 \right\}, \quad (1)$$

где в одногармоническом приближении

$$A_y = a_y \cos ky, \quad a_y^2 = -2A_2 / 3u, \quad a = \xi(T - T_0), \\ k_0^2 = -\gamma / 2\alpha, \quad (2)$$

$$\gamma < 0, \alpha > 0, \quad A_2 = a - a_c = \xi(T - T_N) < 0, \quad a_c = \gamma^2 / 4\alpha, \\ T_N = T_0 + a_c \xi^{-1}.$$

Здесь T_0 — температура фазового перехода в соразмерную (С) фазу, $T_N > T_0$ — температура перехода в несоизмерное состояние (НС) с вектором модуляции k_0 , которое в манганите тербия возможно только в случае ферромагнитного обмена для спинов в плоскости X, Y ($\gamma < 0$) и АФ обмена между плоскостями ($\alpha > 0$). На рис. 1 показана соответствующая фазовая диаграмма для функционала (1), полученная в одногармоническом приближении. Случаю бесконечного кристалла соответствуют жирные линии: сплошная — для переходов второго рода между НС и парафазой, пунктирная — для переходов первого рода между С и НС фазами. Граница между С и НС фазами (пунктирная кривая на рис. 1, переход первого рода) находится из условия равенства энергий этих фаз и описывается уравнением

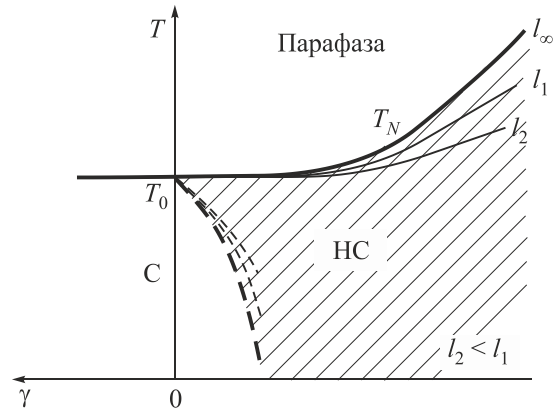


Рис. 1. Фазовая диаграмма АФ состояний в пленках $TbMnO_3$ толщиной l . Сплошные линии — линии фазовых переходов второго рода между несоизмерной и параэлектрической фазами, пунктирные — переходы первого рода между несоизмерной и соразмерной фазами. Случаю бесконечного кристалла ($l = \infty$) соответствуют жирные линии.

$$\xi(T - T_0) = -(2 + \sqrt{6})a_c. \quad (3)$$

Фазовые состояния в пленках $TbMnO_3$

Рассмотрим модулированное синусоидное АФ состояние A_y с модуляцией вдоль оси Y , возникающее из парамагнитной фазы при $T \leq T_N \approx 42$ К при фазовом переходе второго рода. Функционал ГЛ для пленки в плоскости (X, Z) толщиной по оси Y , равной l , запишем в виде

$$F = l^{-1} \int_0^l dy \left\{ aA_y^2 + uA_y^4 + \gamma(\partial_y A_y)^2 + \alpha(\partial_y^2 A_y)^2 \right\}. \quad (4)$$

Полагая в одногармоническом приближении $A_y = a_y \cos ky$ и интегрируя (4), получаем

$$F = \frac{a_y^2}{2} \left[a + \gamma k^2 + \alpha k^4 + (a - \gamma k^2 + \alpha k^4) \frac{\sin 2kl}{2kl} \right] + \\ + \frac{ua_y^4}{4} \left(\frac{3}{2} + \frac{\sin 2kl}{kl} + \frac{\sin 4kl}{8kl} \right). \quad (5)$$

Минимизируя (4) по амплитуде a_y , находим

$$a_y^2 = -\frac{L}{uR}, \quad F = -\frac{L^2}{4uR}, \\ L = a + \gamma k^2 + \alpha k^4 + (a - \gamma k^2 + \alpha k^4) \frac{\sin 2kl}{2kl}, \quad (6) \\ R = \frac{3}{2} + \frac{\sin 2kl}{kl} + \frac{\sin 4kl}{8kl}.$$

Значение вектора модуляции \mathbf{k} находим, минимизируя энергию F (5) по \mathbf{k} :

$$F'_k = -\frac{L}{4u} \frac{(2L'_k R - R'_k L)}{R^2} = 0. \quad (7)$$

Изменения, вносимые толщиной пленки l в величины L и R , порядка $1/(kl)$. В массивном образце (большие l) с модулированной спиновой структурой волновой вектор вдоль оси Y содержит соизмеримое число K и малый вектор модуляции \mathbf{k} , $K_Y = K \pm k$, $k = k_0 \cong 0,28b^*$ [12]. А в пленке присутствует еще добавка $\Delta k \sim (kl)^{-1}$, $k = k_0 + \Delta k$.

При переходе к случаю массивного образца ($l \rightarrow \infty$) в уравнении (7) $L \rightarrow a - a_c$, $k \rightarrow k_0$. Выражение $(2L'_k R - R'_k L)$ при $l \rightarrow \infty$ приводит к следующим уравнениям вблизи $T = T_N$ (см. Приложение):

$$L \cong T - T_N, \cos 2kl \cong \frac{a_c - a}{2(a + 11a_c)},$$

$$\sin 2kl \cong 1 - \frac{(a - a_c)^2}{8(a + 11a_c)^2}. \quad (8)$$

Вблизи T_N линии фазового перехода второго рода между НС и парафазой, $a_y^2 \sim L \rightarrow 0$, $a_c - a \ll 1$, $\sin 2kl \approx 1$. Считая $(kl)^{-1} \ll 1$ и ограничиваясь первой степенью величины l , имеем уравнение для вектора модуляции

$$L = a + \gamma k^2 + \alpha k^4 + (a - \gamma k^2 + \alpha k^4) / 2kl = 0, \quad (9)$$

решение которого ищем в виде $k = k_0 + \delta$. Получаем

$$k = k_0 - \sqrt{\frac{\xi(T'_N - T)}{6\alpha k_0^2}}, T'_N = T_N - 2a_c / \xi kl. \quad (10)$$

Экспериментальные измерения в однодоменных пленках манганита тербия, выращенных на орторомбических субстратах YAlO_3 [12], показывают уменьшение вектора модуляции \mathbf{k} для всех пленок при понижении температуры от T_N до $T_c \approx 27$ К (рис. 2а в [12]). Полученная нами формула (10) подтверждает этот результат. Кроме того, из (10) следует, что температура Нееля в пленках T'_N уменьшается с уменьшением толщины, что приводит к увеличению вектора модуляции \mathbf{k} (рис. 2б в [12]). Понижение температуры Нееля с уменьшением толщины означает сужение области спиновой модуляции, где наблюдается гигантский магнитоэлектрический (МЭ) эффект. В TbMnO_3 параметр решетки вдоль оси модуляции $b = 5,86 \text{ \AA}$, соответствующий вектор $k_0 \approx 0,28 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Длина волны модуляционной спиновой структуры $\lambda = 2\pi / k_0 \approx 22 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, т.е. составляет 3–4 параметра решетки. Такого же порядка и наименьшая толщина пленки $l = 6 \text{ нм} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ в работе [12]. Величина использованного в этом случае малого параметра $(k_0 l)^{-1} \approx 0,06$.

Уменьшение температуры Нееля T'_N (10) в пленках с уменьшением их толщины качественно изображено на рис. 1.

Смещение границы между несоизмерной и соизмерной фазами в пленках находим из равенства их энергий

$$F_{NC} = -\frac{L}{4uR} = -\frac{a^2}{4u} = F_C, a_1 < a < 0,$$

$$a_1 = -a_c (2 + \sqrt{6}) + a_c (2 + 7/\sqrt{6}) \sin kl / kl. \quad (11)$$

Поскольку вектор модуляции НС фазы даже с учетом вклада третьей гармоники при переходе к С фазе меняется очень мало [13], при $\sin kl > 0$ линия границы этих фаз смещается в сторону НС фазы (см. рис. 1).

При понижении температуры, при $T = T_c \approx 28$ К, в манганите тербия происходит ориентационный спиновый переход второго рода: появляется еще одна АФ компонента $A_z = a_z \sin ky$, и синусоидальное упорядочение становится циклоидным. Одновременно вследствие неоднородной МЭ энергии вида $P_z (A_z \partial_y A_y - A_y \partial_y A_z)$ появляется постоянная электрическая поляризация P_z .

TbMnO_3 становится сегнетомагнетиком. Функционал ГЛ в отсутствие магнитного поля приобретает вид

$$F = \frac{1}{l} \int_0^l dy \left\{ a(A_y^2 + A_z^2) + wA_z^4 + r(A_y^2 + A_z^2)^2 + \gamma(\partial_y \mathbf{A})^2 + \alpha(\partial_y^2 \mathbf{A})^2 \right\}. \quad (12)$$

Проведя довольно громоздкие вычисления и минимизируя функционал (12) по a_y, a_z, k , находим значение температуры спинового перехода в пленке, обратно пропорциональное ее толщине l :

$$T'_c = T_c + (8a_c - w) \sin 2kl / 4\xi kl. \quad (13)$$

Вблизи температуры T_c , температуры фазового перехода второго рода между модулированными состояниями, одновременно возникающие переменная АФ компонента A_z с амплитудой a_z и компонента постоянной электрической поляризации $P_z \sim ka_y a_z$ имеют одинаковый характер температурной зависимости, $P_z, a_z \sim (T'_c - T)^{1/2}$.

Заключение

Проведенный в одногармоническом приближении анализ качественно подтверждает экспериментально наблюдаемые уменьшение вектора модуляции \mathbf{k} в пленках при понижении температуры, а также увеличение значений \mathbf{k} при заданной температуре с уменьшением толщины пленки.

Показана тенденция понижения температуры Нееля и уменьшения объема НС фазы при уменьшении толщины пленки. Сохранение НС фазы и наблюдение значительной величины МЭ эффекта в пленках TbMnO_3 толщиной 6 нм [12] расширяет возможности использования МЭ свойств тонкопленочных сегнетомагнитных структур.

Приложение

При нахождении равновесного вектора модуляции из уравнения (7) получаем уравнение

$$2L'_k R - R'_k L = 3 + 2 \sin 2kl / kl + \sin 4kl / 4kl \left\{ 2\gamma k + 4\alpha k^3 + \frac{\sin 2kl(-a - \gamma k^2 + 3\alpha k^4) + 2lk \cos 2kl(a - \gamma k^2 + \alpha k^4)}{2lk^2} \right\} - \{a + \gamma k^2 + \alpha k^4 + (a - \gamma k^2 + \alpha k^4) \sin 2kl / 2kl\} \{ (2lk \cos 2kl - \sin 2kl) / lk^2 + (4lk \cos 4kl - \sin 4kl) / 8lk^2 \} = 0.$$

В массивном образце, при $l = \infty$, это уравнение приобретает вид

$$(a - a_c)x^2 - (a + 11a_c)x + (a_c - a) / 2 = 0, \cos kl = x, k^2 = -\gamma / 2\alpha,$$

откуда и следуют выражения (8) для $\cos 2kl$ и $\sin 2kl$.

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982); in: *Problems in Solid-State Physics*, Mir Publishers, Moscow (1984), p. 81.
2. Ю.Н. Веневцев, И.И. Гагулин, В.Н. Любимов, *Сегнетомагнетика*, Наука, Москва (1982).
3. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
4. M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
5. Y. Tokura, *Science* **312**, 1481 (2006).
6. G. Lawes and G. Srinivasan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 243001 (2011).
7. B.J. Kirby, D. Kan, A. Luyckx, M. Murakami, D. Kundaliya, and I. Takeuchi, *J. Appl. Phys.* **105**, 7D917 (2009).
8. D. Rubi, C. de Graaf, C.J.M. Daumont, D. Mannix, R. Broer, and B. Noheda, *Phys. Rev. B* **79**, 014416 (2009).
9. X. Marti, V. Skumryev, C. Ferrater, M.V. Garcia-Cuenca, M. Valera, F. Sanchez, and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 222505 (2010).
10. A. Glavic, J. Voigt, J. Persson, Y.X. Su, J. Schubert, J. de Groot, W. Zande, and T. Bruckel, *J. Alloys Compd.* **509**, 5061 (2011).
11. A. Glavic, C. Becher, J. Voigt, E. Schierle, E. Weschke, M. Fiebig, and T. Brückel, *Phys. Rev. B* **88**, 054401 (2013), Erratum, *Phys. Rev. B* **88**, 059904 (2013).
12. A. Glavic, C. Becher, J. Voigt, E. Schierle, E. Weschke, M. Fiebig, and T. Bruckel, *Phys. Rev. B* **88**, 054401 (2013).
13. Ю.А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987), с. 33.

Вплив товщини плівки на модульовану спінову структуру манганіту тербію

І.Є. Чупис

В рамках методу Гінзбурга–Ландау проведено феноменологічний аналіз впливу товщини зразка на неспіврозмірні спінові стани в центросиметричному сегнетомагнетикі TbMnO₃. Аналіз, проведений в одногармонічному наближенні, якісно підтверджує зменшення вектора модуляції в плівках, що спостерігається експериментально при зниженні температури, а також його збільшення при зменшенні товщини плівки при незмінній температурі. Проаналізовано вплив товщини плівки на лінії фазових переходів першого та другого родів і показана тенденція зменшення об'єму неспіврозмірної спінової фази при зменшенні товщини плівки.

Ключові слова: електромагнітний ефект, п'єзоелектрика, магнітострикція, п'єзомагнітоелектричний ефект, антиферромагнетик.

The influence of a film thickness on a modulated spin structure in terbium manganite

I.E. Chupis

The influence of the thickness of ferroelectromagnet TbMnO₃ film on a noncollinear spin structure in one harmonic approximation of the Hinzburg–Landay method has been analyzed. The results of the phenomenological analysis are in a qualitative agreement with the experimental observations: a decrease of the modulation vector under the temperature fall in the films and its increase under decrease of the thickness of the film at the constant temperature. The influence of the thickness of film on the lines of the phase transitions the first and the second orders were analyzed. The tendency of the decrease of the volume of noncollinear spin phase under the decrease of film thickness has been shown.

Keywords: magnetoelectric effect, piezoelectricity, magnetostriction, piezomagnetic electric, antiferromagnet.