

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)
Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
(ИФ СО РАН)

На правах рукописи

Еремин Евгений Владимирович

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДСИСТЕМ В
ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛАХ И НАНОСТРУКТУРАХ
НА ОСНОВЕ 3d ИОНОВ Fe и Mn**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Волков Н.В.

Красноярск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СПИНОВЫЕ, ЗАРЯДОВЫЕ И ОРБИТАЛЬНЫЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ.....	14
1.1. Магнитоэлектрические явления в магнитных диэлектриках.....	16
1.1.1. Линейный магнитоэлектрический эффект.....	17
1.1.2. Мультиферроики и магнитоэлектрические явления в них.....	20
1.1.3. Мультиферроики первого рода на примере редкоземельных оксиборатов со структурой хантита.....	24
1.1.4. Микроскопические механизмы магнитоэлектрической поляризации.....	31
1.2. Спиновый эффект Холла.....	32
1.3. Магниторезистивные явления в мanganитах.....	35
1.3.1. Колossalное магнитосопротивление в марганцевых оксидах со структурой перовскита.....	36
1.3.2. Экспериментальные доказательства фазового расслоения в мanganитах.....	37
1.4. Спин-зависимые явления в планарных структурах.....	41
1.4.1. Магнитные туннельные переходы.....	42
1.4.2. Магнитные туннельные переходы на основе мanganитов.....	47
1.4.3. Гибридные структуры. Рассогласование проводимостей в гибридных структурах.....	49
1.4.4. Геометрия ток в плоскости структуры.....	53
1.4.5. Гибридные структуры на переменном токе.....	56
1.5. Выводы и постановка задачи.....	57
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ.....	60
2.1. Экспериментальные методы исследования взаимосвязи магнитной и электрической подсистем.....	60
2.1.1. Установка для исследования физических свойств твердых тел.....	61

2.1.2. Спектрометры магнитного резонанса.....	63
2.1.3. Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на постоянном токе.....	66
2.1.4. Установка для прецизионных исследований транспортных, магнитотранспортных и диэлектрических свойств структур на переменном токе.....	67
2.2. Синтез кристаллов, технологии приготовление образцов.....	68
2.2.1. Редкоземельные оксибораты со структурой хантита.....	68
2.2.2. Монокристаллы мanganитов.....	69
2.2.3. Магнитная туннельная структура $\text{ферромагнитный металл/диэлектрик/ферромагнитный металл}$	70
2.2.4. Гибридная структура $\text{ферромагнитный металл/диэлектрик/полупроводник}$	72
2.3. Основные результаты к главе 2.....	74
ГЛАВА 3. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИБОРАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА.....	75
3.1. Магнитные и магнитоэлектрические свойства ферроборатов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	76
3.1.1. Магнитные свойства $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	77
3.1.2. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	87
3.2. Магнитоэлектрический эффект в парамагнитных оксиборатах со структурой хантита.....	93
3.2.1. Взаимосвязь магнитострикции и магнитоэлектрического эффекта в парамагнитной фазе оксиборатов со структурой хантита.....	94
3.2.2. Термодинамические свойства и магнитоэлектрический эффект в галлоборате $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$	96
3.3. Влияние фактора двойникования на величину магнитоэлектрического эффекта.....	104
3.4. Основные результаты к главе 3.....	107

ГЛАВА 4. ЭФФЕКТ КОЛОССАЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В МАНГАНИТАХ СОСТАВА

$(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	108
4.1. Магнитные свойства монокристаллов манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	109
4.2. Транспортные свойства монокристаллов манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	114
4.3. Фазовая диаграмма $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	118
4.4. Исследование фазового расслоения в $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ методом магнитного резонанса.....	120
4.5. Изменение проводимости монокристалла $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$, индуцированное приложением постоянного тока.....	127
4.6. Основные результаты к главе 4.....	129

ГЛАВА 5. ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДСИСТЕМ В МАНГАНИТЕ $Pb_3Mn_7O_{15}$

5.1. Структурные свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$	132
5.2. Магнитные свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$	135
5.3. Влияние примесей на магнитную подсистему $Pb_3Mn_7O_{15}$	141
5.3.1. Допирение $Pb_3Mn_7O_{15}$ немагнитными ионами Ga^{3+} и Ge^{4+}	142
5.3.2. Допирение $Pb_3Mn_7O_{15}$ магнитными ионами Fe^{3+}	148
5.4. Анализ обменной магнитной структуры $Pb_3Mn_7O_{15}$	154
5.5. Транспортные и диэлектрические свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$	161
5.6. Основные результаты к главе 5.....	172

ГЛАВА 6. УПРАВЛЯЕМОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ТОКОВЫХ КАНАЛОВ В МАГНИТНОЙ ТУНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ МАНГАНИТОВ.....

6.1. Эффект переключения токовых каналов в туннельной структуре в геометрии ток в плоскости; нелинейные транспортные свойства.....	174
6.1.1. Туннельная структура в геометрии ток в плоскости.....	174
6.1.2. Аппроксимация вольт-амперной характеристики туннельной структуре в геометрии ток в плоскости.....	178

6.2. Переключение токовых каналов, управляемое магнитным полем.....	181
6.3. Влияние оптического облучения на транспортные свойства магнитной туннельной структуры на основе материала мanganита в геометрии ток в плоскости.....	185
6.4. Выводы к главе 6.....	189
ГЛАВА 7. МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР Fe/SiO₂/p-Si.....	191
7.1. Гибридные структуры Fe/SiO ₂ /p-Si: транспортные и магнитотранспортные свойства на постоянном токе.....	192
7.1.1. Транспортные и магнитотранспортные свойства Fe/SiO ₂ /p-Si.....	192
7.1.2. Механизмы магниторезистивного эффекта.....	202
7.2. Исследования частотно-зависимых магнитотранспортных свойств планарного устройства на основе гибридной Fe/SiO ₂ /p-Si структуры с барьером Шоттки.....	205
7.2.1 Импеданс без магнитного поля.....	206
7.2.2. Импеданс в магнитном поле.....	212
7.2.3 Поверхностные центры.....	217
7.2.4. Механизм влияния магнитного поля.....	221
7.4. Выводы к главе 7.....	226
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	228
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	231
ЛИТЕРАТУРА.....	239

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Как известно, основа современной электроники – наличие электрического заряда у электрона. Управляя зарядом с помощью электрических и магнитных полей можно генерировать и детектировать электрические сигналы, усиливать их, преобразовывать и передавать на расстояния.

Однако стремительно расширяющиеся потребности техники ставят новые задачи, которые решить средствами «классической электроники» уже не всегда удается. Работы и исследования ведутся в различных направлениях.

Одно из привлекательных направлений, которое бурно развивается, – спинtronика. В спинtronике, наряду с зарядом, спин электрона представляет собой активный элемент для хранения, обработки и передачи информации.

Наличие взаимодействующих друг с другом спиновой и зарядовой степеней свободы в твердых телах приводит к ряду интересных явлений, которые получили название спин-зависимые эффекты. Спин-зависимые эффекты не ограничиваются динамическими явлениями: даже статическое электрическое поле может влиять на спиновое состояние через спин-орбитальное взаимодействие, а статическое магнитное поле на электрическую подсистему. При этом носители зарядовой или спиновой степеней свободы не обязательно должны быть свободными. В этом случае спин-зависимые явления проявляются в изменении спиновой (зарядовой) плотности под воздействием электрических (магнитных) полей.

Понятно, что сфера спинtronики весьма обширна, но есть все основания говорить, что на сегодняшний день в сфере внимания исследователей находятся, главным образом, несколько уникальных явлений.

Во-первых, это магнитоэлектрический эффект, наблюдаемый в мультиферроиках – класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. Магнитоэлектрический эффект дает возможность с помощью электрического поля управлять магнитным состоянием твердого тела, и наоборот,

осуществлять управление электрическими свойствами с помощью магнитного поля. До недавнего времени мультиферроики представляли интерес для сравнительно узкого круга специалистов, так как малые величины магнитоэлектрических эффектов и низкие температуры, при которых они проявлялись, не позволяли говорить об их практическом применении. Наблюдающийся в последние годы всплеск активности в исследовании мультиферроиков связан с существенным прогрессом в понимании механизмов магнитоэлектрического взаимодействия в мультиферроиках, а также с обнаружением материалов, которые при комнатных температурах и в умеренных магнитных полях проявляют магнитоэлектрические свойства, что породило ожидания конкретных практических приложений магнитоэлектриков в спиновой электронике, магнитной памяти и сенсорной технике. Однако, не смотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ по данной тематике, механизмы магнитоэлектрического эффекта до конца еще не совсем понятны.

Во-вторых, это явление колоссального магнитосопротивления (КМС), которое наблюдается в марганцевых оксидах со структурой перовскита (манганитах). Манганиты обладают сменой типа проводимости, которая сопровождается изменением магнитного состояния. Наличие в них сильно взаимодействующих спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем определяет богатое разнообразие их свойств. К настоящему времени установлено, что причина сложного поведения этих систем кроется в конкуренции взаимодействий, имеющих сравнимые величины. При определенных уровнях легирования примесями энергии взаимодействий, отвечающие за тенденции образования той или иной фазы, становятся сравнимыми, и вопрос об основном состоянии системы оказывается весьма нетривиальным. Предполагается, например, что в данном случае основным может быть неоднородное состояние, типа – состояние с фазовым расслоением. Тонкий энергетический баланс является также причиной высокой чувствительности свойств примесных манганитов к внешним воздействиям, таким как температура, внешнее магнитное поле, давление,

транспортный ток, и др. В настоящее время до конца все еще не понятны механизмы фазового расслоения. Кроме того, имеется очень мало экспериментальных работ, подтверждающих наличие расслоения фаз.

В-третьих, это спин-зависимые явления в многослойных тонкопленочных структурах. В таких системах существенно меняется большинство электронных свойств – возникает большое число новых, так называемых размерных эффектов. Наиболее кардинальной перестройкой свойств отличаются квантовые размерные структуры, в которых свободные носители заряда локализованы хотя бы в одном из направлений, в области с размерами порядка дебройлевской длины волны носителей. При этом вступают в силу законы квантовой механики и происходит изменение наиболее фундаментальной характеристики электронной системы – ее энергетического спектра. Квантово-размерные эффекты обладают целой совокупностью уникальных свойств, весьма далеких от того, что можно наблюдать в обычных трехмерных системах. Такие структуры могут служить основой создания новых типов наноэлектронных приборов. При этом использование гетероструктур, содержащих магнитоактивные слои, значительно расширяет функциональные возможности низкоразмерных структур, поскольку в этом случае, наряду с зарядом, спин электрона представляет собой активный элемент для хранения, обработки и передачи информации. В настоящее время физика низкоразмерных структур с магнитоактивными слоями интенсивно развивается, но устойчивая система взглядов и представлений в этой области исследований окончательно еще не сложилась. Такая ситуация настоятельно требует наращивания усилий в области технологии получения, экспериментального и теоретического исследования магнитных многослойных пленочных структур.

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное исследование спин-зависимых явлений и взаимосвязи магнитной и электрической подсистем в объемных кристаллах и наноструктурах.

Задачами работы являлись:

- исследование магнитоэлектрического взаимодействия в новых редкоземельных оксиборатах со структурой хантита $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, а также поиск факторов, влияющих на величину магнитоэлектрического эффекта в этом семействе магнитоэлектриков;
- исследование эффекта колоссального магнитосопротивления в мanganитах $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, изучение фазового расслоения в $(\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ методом магнитного резонанса;
- исследование взаимосвязи магнитной и электрической подсистем в мanganите $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, определение обменной магнитной структуры этого соединения и объяснение поведения магнитных свойств как номинально чистого $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, так и допированного примесями ионов Fe, Ga и Ge;
- исследование эффекта переключения токовых каналов в магнитной туннельной структуре на основе материалов мanganитов с использованием геометрии «ток в плоскости структуры» в условиях комбинированного воздействия магнитного поля, оптического излучения и величины тока смещения;
- исследование спин-зависимых явлений в структуре $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$ и планарном устройстве $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$ на постоянном и переменном токах.

Научная новизна и защищаемые результаты:

1. Проведено исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств новых оксиборатов со структурой хантита $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены механизмы, влияющие на магнитоэлектрический эффект: во-первых, это изменение локальной симметрии редкоземельного иона вследствие изменения кристаллической структуры от R32 к P3₁21; во-вторых, это локальные искажения анионного окружения редкоземельного иона, вызванные химическим давлением.
2. Впервые экспериментальным путем показано, что величина магнитоэлектрического эффекта зависит от фактора двойникования. В этом

случае величина магнитоиндуцированной поляризации определяется как разность величин магнитоэлектрической поляризации подсистем правых и левых изомеров.

3. Проведено комплексное исследование магнитных, резонансных и транспортных свойств, впервые синтезированных кристаллов манганитов состава $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$. При изучении фазовой неоднородности в манганитах использован метод исследования частотно-полевых зависимостей спектров магнитного резонанса. Впервые обнаружено и экспериментально изучено влияние транспортного тока на спектр магнитного резонанса в монокристаллах манганита $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$.
4. Впервые проведены исследования магнитных, транспортных, калорических и диэлектрических свойств манганита $Pb_3Mn_7O_{15}$. Исследованы магнитные свойства монокристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, допированных ионами Fe, Ga и Ge.
5. В рамках модели косвенной связи определена обменная магнитная структура $Pb_3Mn_7O_{15}$. Объяснены магнитные особенности как номинально чистого $Pb_3Mn_7O_{15}$, так и допированного примесями ионов Fe, Ga и Ge.
6. Впервые проведено исследование магнитной туннельной структуры ферромагнитный метал/диэлектрик/ферромагнитный металл ($LSMO/LSM_{1-\delta}O/MnSi/SiO_2$) в геометрии «ток в плоскости структуры». Показано, что особенности транспортных свойств определяются эффектом переключения токовых каналов между слоями структуры. Эффект переключения управляет током смещения через структуру и магнитным полем. Установлено, что механизм влияния магнитного поля – зависимость сопротивления туннельных переходов под токовыми контактами от взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных электродов. Управляемое магнитным полем переключение токовых контактов определяет эффект положительного магнитосопротивления.
7. Впервые обнаружен и исследован фотоэлектрический эффект в магнитной туннельной структуре $LSMO/LSM_{1-\delta}O/MnSi/SiO_2$. Эффект определяется

генерацией электрон-дырочных пар при межзонном поглощении света в диэлектрическом слое туннельной структуры.

8. Обнаружен эффект переключения токовых каналов между слоями структуры Fe/SiO₂/p-Si. Установлено, что особенности транспортных свойств определяются переходом метал/диэлектрик/полупроводник с барьером Шоттки, который формируется на границе раздела SiO₂/p-Si.
9. Впервые для планарного устройства, представляющего собой два диода Шоттки, включенных навстречу друг другу, обнаружен магниторезистивный эффект, управляемый током смещения. Установлено, что эффект отрицательного магнитосопротивления наблюдается при переходе диода в режим инверсии.
10. Впервые обнаружен гигантский частотно-зависимый магниторезистивный эффект на переменном токе для гибридных структур. Установлено, что особенности транспортных свойств на переменном токе обусловлены процессами перезарядки поверхностных центров на границе раздела SiO₂/p-Si. Основной механизм магнитосопротивления – изменение энергетической структуры уровней поверхностных состояний в магнитном поле.

Достоверность результатов. Представленные в работе экспериментальные исследования были проведены с использованием современных и апробированных методик на высокоточных приборах и установках. Результаты, представленные в диссертации, не противоречат экспериментальным и теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати.

Научно-практическая значимость работы.

Полученные в диссертации научные результаты, в целом, способствуют расширению существующих представлений о природе спин-зависимых явлений в объемных кристаллах и наноструктурах. Это может найти применение в

получении новых многофункциональных материалов и структур, перспективных для создания устройств микроэлектроники, работающих на новых принципах.

Важно отметить, что в результате исследования переключения токовых каналов в туннельной структуре $LSMO/LSM_{1-\delta}O/MnSi/SiO_2$ в геометрии «ток в плоскости» уже получен патент РФ «Туннельный магниторезистивный элемент».

Апробация работы. Результаты, включенные в диссертацию, были представлены и обсуждены на: Международной Байкальской научной конференции «Магнитные материалы», Иркутск (2010, 2012, 2014); Euro-Asian Symposium «Trend in MAGnetism», EASTMag-2007 (Казань), - 2010 (Екатеринбург), - 2013 (Владивосток), - 2016 (Красноярск); Moscow Internetional Symposium on Magnetism MISM – 2005, 2008, 2011, 2014 (Москва, МГУ); Международной конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники» - 2006, 2009 (Москва, МГУ); XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Красноярск); Международной конференции Европейского Материаловедческого Общества, «EMRS-Fall Meeting» - 2003 (Варшава, Польша); Международной конференции по магнетизму - 2003 (Рим, Италия); 34-м совещании по физике низких температур - 2006 (Сочи); на 8-м международном семинаре: “Radiation Damage Physics of Metal and Alloys” - 2009 (Снежинск); 11-ом международном симпозиуме «Порядок, Беспорядок и Свойства Оксидов» - 2008 (Сочи); 13-ом международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» - 2009, 2012, 2013 (Нижний Новгород); совместном Европейском магнитном симпозиуме «JEMS2012» - 2012 (Парма, Италия).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 28 работах в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для публикации материалов докторских диссертаций. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Личный вклад. Задачи работы сформулированы автором совместно с научным консультантом Н.В. Волковым. Автором выполнены большая часть магнитных, резонансных, магнитоэлектрических, транспортных, диэлектрических измерений; остальные измерения были выполнены при непосредственном участии автора. Автором самостоятельно в рамках феноменологической модели проведен расчет магнитного поведения ферроборатов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$. Самостоятельно проведен расчет обменной магнитной структуры $Pb_3Mn_7O_{15}$. Идеи, представленные в защищаемых положениях, являются результатом дискуссий автора, научным консультантом и коллегами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка опубликованных работ и списка цитируемой литературы. В пяти главах изложены оригинальные результаты. Работа изложена на 262 страницах, включая 104 рисунка, 8 таблиц и список литературы из 221 наименования.

ГЛАВА 1. СПИНОВЫЕ, ЗАРЯДОВЫЕ И ОРБИТАЛЬНЫЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ

Развитие физики твердого тела в последние десятилетия показывает, что наиболее интересные и необычные явления обнаруживаются в материалах, где реализуется сильная связь между их различными подсистемами, которые, на первый взгляд, не должны взаимодействовать напрямую. Например, мы знаем, что в обычных условиях электрический и магнитный моменты не взаимодействуют. Но все может измениться в твердом теле, при выполнении специальных условий. Взаимодействие, при этом, между электрической и магнитной подсистемами может оказаться весьма сильным.

Взаимосвязь спиновой и зарядовой подсистем в различных классах материалов и структур может проявляться по-разному, а природа такой взаимосвязи может быть обусловлена целым набором различных физических механизмов. Вместе с тем, условно системы, в которых в явном виде проявляется взаимосвязь спиновой и зарядовой подсистем, можно разделить на четыре основные группы.

1. К первой группе относятся системы с локализованными зарядами и локализованными спинами, в которых отсутствует перенос и заряда, и спина. Фактически речь идет о магнитодиэлектриках. В этом случае при выполнении определенных условий можно ожидать возникновение или изменение электрической поляризации при изменении магнитного состояния системы, например, при варьировании температуры или включении магнитного поля. Материалы, в которых одновременно сосуществует магнитный и ферроэлектрический порядок, получили название – мультиферроиков. Для мультиферроиков реализуется и обратный эффект – изменение магнитного порядка при воздействии на электрическую подсистему, например, при помощи электрического поля.

2. Ко второй группе можно отнести системы, в которых магнитный порядок определяется локализованными магнитными (спиновыми) моментами, но есть

свободные носители заряда. В таком случае, изменения в магнитной подсистеме могут сказываться на особенностях электронного транспорта, при этом спиновые степени свободы оказываются не задействованными в механизмах такого влияния. Описанная ситуация реализуется, например, в системах с магнитным фазовым расслоением. Магнитное поле в них способно изменить соотношение различных существующих фаз, обладающих, к тому же, различной проводимостью. Как результат, магнитное поле изменяет интегральную проводимость системы, т.е. влияет на зарядовую подсистему. Обнаруживаются в таких системах и обратные эффекты – изменение магнитного фазового состояния при воздействии электрического поля (электрического тока). Другим примером такого рода систем, где изменение магнитного состояния влияет на электрические свойства, не затрагивая спиновые состояния носителей заряда, служат ферромагнитные материалы с гигантским магнитоимпедансом. Здесь ключевым моментом, обуславливающим реализацию взаимосвязи магнитной и электрической подсистем, является изменение толщины скин-слоя при изменении магнитной проницаемости ферромагнитного металла во внешнем магнитном поле.

3. Следующая группа – магнитные системы со свободными носителями заряда, в которых спиновые степени свободы свободных электронов или дырок оказывают влияние на транспортные свойства. К таким системам можно отнести, например, ферромагнитные металлы, в которых носители заряда оказываются поляризованными по спину. Как показал Н. Мотт еще в 1936 г., спиновое состояние электронов в ферромагнитных металлах на самом деле оказывает влияние на особенности проводимости. Но более яркими представителями указанной группы являются многослойные магнитные системы, такие как спин-вентильные, магнитные туннельные структуры и целый ряд гибридных структур. В таких системах удается эффективно управлять спин-зависимым током через структуры (т.е., управлять электрическими характеристиками) путем изменения магнитного состояния. Примерами могут служить хорошо известные спин-вентильный эффект, эффект туннельного магнитосопротивления и др. Наличие

эффекта переноса спина (spin transfer torque effect) открывает возможность перемагничивания ферромагнитных слоев в наноструктурах за счет действия со стороны протекающего спин-поляризованного тока.

4. В качестве еще одной группы можно выделить системы, в которых реализуется чисто спиновый ток. Как и в предыдущем случае в системе присутствуют свободные носители заряда, но перенос спина здесь осуществляется без переноса заряда, по крайней мере в выделенных направлениях. Ярким примером здесь служат материалы и структуры, в которых реализуется спиновый эффект Холла. За счет спин-орбитального рассеяния в поперечном направлении к зарядовому току возникает спиновый ток (взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем в явном виде). Эффективное управление спиновым током (магнитной подсистемой) можно реализовать опять же через спин-орбитальное взаимодействие при помощи электрического поля.

Теперь рассмотрим поподробнее характерные примеры для каждой из предложенных групп, определим основные закономерности и особенности взаимосвязи электрической и магнитной подсистем различных классов веществ и структур.

1.1. Магнитоэлектрические явления в магнитных диэлектриках

Рассмотрим среды с локализованными зарядами и локализованными магнитными степенями свободы. В этих средах не происходит ни перенос электрического заряда, ни перенос спинового момента. Однако, при включении магнитного поля в некоторых диэлектриках за счет спин-орбитального взаимодействия происходит перераспределение электрического заряда, что приводит к возникновению дипольного электрического момента, и наоборот, при включении электрического поля изменяется магнитный параметр порядка. Такие эффекты получили название — магнитоэлектрические (МЭ). В настоящее время это направление физики конденсированного состояния бурно развивается, в

последнее время магнитоэлектрическим эффектам посвящено множество работ (например, обзоры [1-7]).

1.1.1. Линейный магнитоэлектрический эффект

Впервые предположение о существовании веществ, молекулы которых намагничиваются под действием электрического поля и электризуются под действием магнитного, сделал еще Пьер Кюри [8]. Впоследствии такие идеи были развиты в работах С.А. Богуславского [9], П. Дебая [10], Л. Нееля. Однако вплоть до середины XX века магнитоэлектрические материалы ни в форме композитов, ни в виде однофазных сред созданы не были.

В 1956 году было дано следующее понятие магнитоэлектрических материалов [11]: так стали называться среды, симметрия которых допускает существование линейного магнитоэлектрического эффекта, т.е. возникновение электрической поляризации пропорциональной магнитному полю (ME_M -эффект) и намагниченности пропорциональной электрическому полю (обратный магнитоэлектрический эффект или ME_E -эффект):

$$M_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} E_j, \quad (1.1)$$

$$P_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_j, \quad (1.2)$$

где M – намагниченность, E – напряженность электрического поля, P – поляризация, H – напряженность магнитного поля, a_{ij} – тензор магнитоэлектрического эффекта.

Формулы (1.1) и (1.2) связывают векторы с различными трансформационными свойствами относительно операций инверсии пространства P и времени T : полярные вектора P и E , меняющие знак при инверсии пространства и остающиеся неизменными при инверсии времени (т.е. P – нечетные, T – четные), и аксиальные M и H (T – нечетные, P – четные). Таким образом, необходимым условием существования линейного

магнитоэлектрического эффекта в веществе является нарушение P - и T - четности по отдельности, но сохранение комбинированной PT -четности, что резко сужает круг поиска. В 1959 году теоретически было предсказано существование ME_M эффекта в Cr_2O_3 [12], и через год зафиксировано изменение намагниченности, наведенной электрическим полем ME_E -эффект (1.1) [13]. Вскоре в Cr_2O_3 была измерена электрическая поляризация, наведенная магнитным полем [14] (1.2). В обоих случаях эффект был продольным, т.е. наведенные поляризация и намагниченность были параллельны. Как было показано позже [15, 16] в сильных магнитных полях магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 становится поперечным, что связано с фазовым переходом типа спин-флоп при котором спины, первоначально направленные вдоль главной оси c , «опрокидываются» в базисную плоскость перпендикулярную оси третьего порядка (рис.1.1).

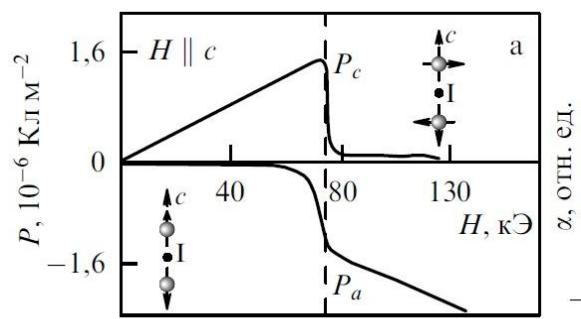


Рисунок 1.1. Полевые зависимости поляризации вдоль оси a и c кристалла Cr_2O_3 , при направлении магнитного поля вдоль оси c (рисунок из работы [16]).

Магнитная структура Cr_2O_3 в обоих ориентационных состояниях показана на рисунке 1.1. Обменная структура соединения такова, что центр инверсии переводит ионы хрома, принадлежащие одной из двух антиферромагнитных подрешеток, в другую [12, 17]. Такую обменную магнитную структуру называют центроантисимметричной [18]. Таким образом, в магнитоупорядоченной фазе центральная симметрия нарушается, и становится возможным существование линейного магнитоэлектрического эффекта. Ориентационное состояние определяет структуру магнитоэлектрического тензора: в легкоосном состоянии отличны от нуля диагональные элементы тензора (продольный ME_M эффект), в легкоплоскостном – недиагональные (поперечный ME_M эффект).

Максимальная величина магнитоэлектрического эффекта в классическом магнитоэлектрике оксида хрома Cr_2O_3 сравнительно невелика и составляет $\alpha=10^{-3}$ СГС при температуре 260 К. Значительно большие величины магнитоэлектрических эффектов порядка 10^{-1} СГС наблюдались в TbPO_4 [19] и в $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ [20]. В принятой терминологии такие эффекты называют «гигантскими». К сожалению, магнитоэлектрический (МЭ) эффект в данных соединениях существует только при низких температурах. Большие значения МЭ эффекта при комнатных температурах удается получать в композитных материалах, т.е. в структурах, состоящих из чередующихся магнитострикционных и пьезоэлектрических слоев [21-23]. Такой составной материал ведет себя как эффективная магнитоэлектрическая среда, в которой магнитоэлектрическое взаимодействие осуществляется через механическую подсистему.

Стоит отметить, что основная доля методик исследования магнитоэлектрического поведения мультиферроиков в публикуемых работах основана на прямом магнитоэлектрическом ME_M -эффекте [24, 25], то есть на эффекте изменения поляризации ΔP при изменении внешнего магнитного поля H и/или температуры T , $\Delta P(T, H)$. Популярность данного подхода обусловлена тем, что подобные измерения реализуются достаточно просто на выпускаемых промышленностью приборах.

Однако, с точки зрения приложений, использование ME_M -эффекта во многих случаях затруднительно, так как предполагает наличие магнитной системы для управления поляризацией, что влечет за собой определенные конструктивные сложности.

По этой причине большой интерес представляет изучение ME_E -эффекта, который заключается в изменении намагниченности ΔM при приложении внешнего электрического поля E . На практике приложение электрического поля реализуется гораздо проще, чем магнитного. Несмотря на это, подход к ME_E -измерениям освещен в литературе недостаточно. В работе Д.Н. Астрова [13] была предложена методика измерения ME_E -эффекта. В статье [26] была описана реализация метода Астрова на базе SQUID магнитометра. В этой же работе было

показано, что подобные измерения можно так же реализовать на базе вибрационного магнитометра, что и было осуществлено сравнительно недавно [27].

1.1.2. Мультиферроики и магнитоэлектрические явления в них

Одновременно с обнаружением магнитоэлектрического эффекта, группа под руководством Г.А. Смоленского синтезировала первый сегнетомагнетик $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [54] – среду, в которой сосуществуют два вида упорядочения: магнитное и сегнетоэлектрическое. В настоящее время сегнетомагнетики все чаще называют по имени более общего класса – мультиферроиками (рис.1.2). Термин «мультиферроик» был первоначально введен Гансом Шмидом [55] для обозначения среды, в которой одновременно присутствуют хотя бы два из трех названных видов упорядочения: ферро (антиферро-) магнетики, сегнетоэлектрики (ферроэлектрики), сегнетоэластики (ферроэластики).

Оказывается, что сосуществование сегнетоэлектрической поляризации и магнитного упорядочения возможно только в материалах с нарушенной пространственной и временной инверсией. Это существенно ограничивает число групп симметрии мультиферроиков (например, из 122 шубниковских точечных групп только для 13 разрешено одновременное существование намагниченности и электрической поляризации).

Еще одним обстоятельством, которое, казалось бы, делает магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение несовместимыми, является фундаментальное различие электронной структуры: магнитные свойства атомов обусловлены ионами с частично заполненными d-орбиталями, в то время как электрический дипольный момент в сегнетоэлектриках, как правило, возникает вследствие стереохимической активности ионов с неспаренными z-электронами [6, 30]. К счастью, данное ограничение не распространяется на вещества, в которых электрическая поляризация обусловлена нарушением *P*-четности в магнитной

подсистеме. В этих сегнетоэлектриках электрическая поляризация не просто сосуществует с магнитным упорядочением, но и порождается им, а температура сегнетоэлектрического упорядочения лежит ниже температуры магнитного упорядочения или совпадает с ней. Сегнетоэлектрики с магнитоиндущенной поляризацией называют также мультиферроиками второго рода [6], в отличие от исторически предшествовавших им мультиферроиков первого рода, у которых температура сегнетоэлектрического упорядочения превышает температуру магнитного (к таковым относились, например, первые синтезированные сегнетомагнетики, в том числе и монокристаллы BiFeO_3 [1]).

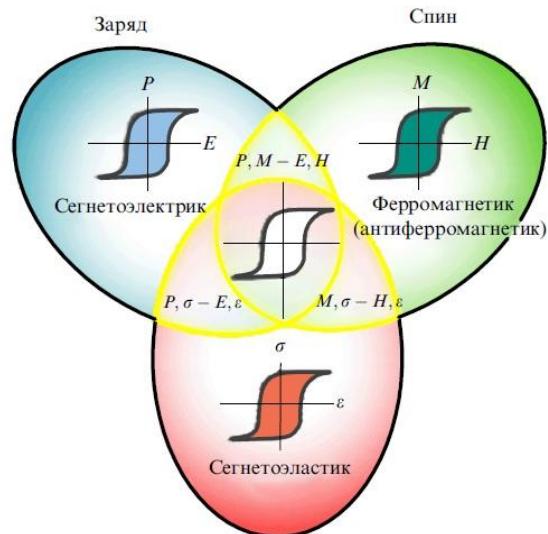


Рисунок 1.2. Три класса “ферро-” упорядоченных веществ: сегнетоэлектрики, ферро- (ферри-, антиферро-) магнетики, сегнетоэластики. Каждый из классов характеризуется соответствующими петлями гистерезиса: $P(E)$, $M(H)$, $S(e)$, где S , e соответственно, механические напряжение и деформация. Мультиферроики лежат на пересечениях этих множеств: $P, M - E, H$ - область, соответствующая сегнетомагнетикам, $P, S - E, \epsilon$ - сегнетоэлектрикам с сегнетоэластическими свойствами; $M, S - H, \epsilon$ - веществам с магнитным и сегнетоэластическим упорядочениями (рисунок из работы [7]).

Очевидно, что сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем предполагает взаимодействие между ними. Помимо линейного эффекта, в средах с магнитным и электрическим упорядочением можно ожидать нелинейные эффекты более высокого порядка по электрическому и магнитному полю (квадратичных, кубических), а также переключения электрической поляризации магнитным полем [31, 32] и, наоборот, переключения

намагниченности электрическим полем [33]. Также магнитоэлектрические явления могут проявляться в виде индуцированных электрическим полем магнитных фазовых переходов [33] и обратных эффектов [34].

Магнитоэлектрические взаимодействия можно описать вкладами в термодинамический потенциал, представляющими собой инвариантные комбинации магнитного параметра порядка M (или вектора антиферромагнетизма L) и электрической поляризации P .

Наиболее очевидной комбинацией, удовлетворяющей условию P - и T -четности, а также инвариантности относительно возможных поворотных и зеркальных элементов симметрии, является биквадратичный вклад вида P^2M^2 [1]. Такое взаимодействие является универсальным и должно проявляться в любом мультиферроике. Оно вызывает сдвиг температур магнитного или сегнетоэлектрического упорядочения и перенормировку величин восприимчивостей, однако оно не может, например, привести к появлению магнитоиндукционной поляризации. Только линейный по вторичному параметру порядка (в данном случае поляризации) вклад может привести к магнитоиндукционной поляризации и связанной с ней сильными магнитоэлектрическими эффектами. Такого типа взаимодействие естественным образом реализуется в кристалле без центра инверсии в пьезоэлектрических [7] и неполярных средах без центра симметрии в виде магнитоиндукционной поляризации. Ярким примером неполярных сред без центра инверсии служит активно изучаемый в последнее время новый класс мультиферроиков – редкоземельные ферробораты со структурой хантита $RFe_3(BO_3)_4$ (R – редкая земля) [32]. В них сегнетоэлектрические свойства проявляются ниже температуры антиферромагнитного упорядочения T_N .

В центросимметричном кристалле комбинация вида PM^2 , казалось бы, запрещена. Однако в магнитоупорядоченных веществах с несколькими подрешетками ситуация является более сложной. В этом случае инвариант может быть записан в виде суммы по различным магнитным подрешеткам [7]:

$$f_{ME}^{Lin} = -\frac{1}{2} \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^{ijk} P^i M_s^j M_{s'}^k. \quad (1.3)$$

В инвариант могут входить антиферромагнитные параметры порядка. Простейшим примером такого служит антиферромагнетик с двумя магнитными подрешетками, характеризующийся параметром порядка L . В случае Cr_2O_3 , рассмотренном выше (рис. 1.1), центр симметрии кристаллохимической ячейки связывает магнитные ионы, принадлежащие различным антиферромагнитным подрешеткам, и вектор антиферромагнетизма L может быть одновременно P и T нечетным, т.е. возможны инварианты вида:

$$f_{ME}^{Lin1} \propto E_i H_j L_k, \quad (1.4)$$

$$f_{ME}^{Lin1} \propto P_i M_j L_k. \quad (1.5)$$

Инвариант (1.4) соответствует рассмотренному ранее линейному магнитоэлектрическому эффекту, а инвариант (1.5) описывает связь спонтанной намагниченности, вектора антиферромагнетизма и сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках [7].

При большем количестве магнитных подрешеток операция инверсии может трансформировать одну антиферромагнитную моду L_1 в другую L_2 . В этом случае появляется возможность составить P -нечетные комбинации из антиферромагнитных мод и выражение (1.3) принимает вид [7]:

$$f_{ME}^{Lin3} \propto P(L_1^2 - L_2^2). \quad (1.6)$$

Подобным образом объясняется возникновение электрической поляризации в манганитах RMn_2O_5 [35, 36], купратах LiCu_2O_2 [37, 38] и др.

Помимо всего прочего в мультиферроиках должен проявляться магнитодиэлектрический эффект – зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля [39]. Относительные изменения величины диэлектрической проницаемости при приложении магнитного поля порядка одного или нескольких Тесла достигают десятков и сотен процентов в орторомбических редкоземельных

манганитах $RMnO_3$ ($R = Eu, Gd, Tb, Dy$) [40] и редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ [41].

Стоит отметить, что описанные выше магнитоэлектрические явления имеют место в статических электрических и магнитных полях, однако магнитоэлектрические явления наблюдаются и в высокочастотном диапазоне [42, 43]. Кроме того, магнитоэлектрические и сегнетоэлектрические явления могут также проявляться в магнитооптических свойствах материалов [44-46]. Нарушение центральной симметрии в кристалле при магнитном упорядочении, являющееся необходимым условием существования линейного магнитоэлектрического эффекта и магнитоиндукционной электрической поляризации в мультиферроиках второго рода, приводит также к генерации второй оптической гармоники, индуцированной магнитным порядком [47, 48].

1.1.3. Мультиферроики первого рода на примере редкоземельных оксиборатов со структурой хантита

В последнее время активно исследуется новый класс мультиферроиков – редкоземельные ферробораты со структурой хантита $RFe_3(BO_3)_4$, имеющие нецентросимметричную пространственную группу $R32$. Магнитоэлектрические взаимодействия в них проявляются в виде аномалии на зависимостях электрической поляризации от магнитного поля при изменениях магнитной структуры железных подсистем [32].

Разнообразие свойств ферроборатов обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем: ионов железа и редкоземельных ионов [49]. Ниже $T_N = 30\text{-}40$ К в ферроборатах возникает антиферромагнитное упорядочение ионов Fe^{3+} (табл. 1.1). За магнитное упорядочение ответственна подсистема ионов железа, о чем свидетельствует, в частности, близость температур Нееля для ферроборатов с различным типом редкой земли. Редкоземельная подсистема испытывает в основном действие обменного поля подсистемы ионов железа и внешнего магнитного поля, индуцирующих магнитный порядок в редкоземельной

подсистеме [32]. Возникновение магнитного порядка в редкоземельной (РЗ) подсистеме ниже температуры Нееля носит индуцированный характер и вызвано полем $f-d$ -обмена порядка десятков килоэрстед, действующим в РЗ подсистеме со стороны ионов железа.

Таблица 1.1. Свойства редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$

РЗ ион	Ионный радиус Å	$T_N, \text{ K}$	Тип упорядочения магнитной подсистемы (легкоосная (ЛО) и легкоплоскостная (ЛП))	$T_s, \text{ K}$
La^{3+}	1.061	22 [50]	ЛО	–
Pr^{3+}	1.013	32[51]	ЛО	–
Nd^{3+}	0.995	32 [52]; 30-31 [50]	ЛП	–
Sm^{3+}	0.964	32-33 [50]; 34 [53]	ЛП	–
Eu^{3+}	0.950*	32-34 [50]; 37 [54]	ЛО	88 [50, 66], 58 [67]
Gd^{3+}	0.938	37 [55]; 38 [56]; 36-37 [50]	ЛО при $T < T_{SR}$ ЛП при $T > T_{SR}$ $T_{SR} = 9 \text{ K}$ [65]	155 [68], 143 [69], 174 [50]
Tb^{3+}	0.923	40 [50, 57, 58]	ЛО	241 [50], 201 [68], 192 [57, 58], 200 [69]
Dy^{3+}	0.908	38 [59, 60]; 39 [50, 61]	ЛО	340 [50], 285 [60]
Ho^{3+}	0.894	39 [50, 61]; 38.5 [62]; 38 [63]	ЛО при $T < T_{SR}$ ЛП при $T > T_{SR}$ $T_{SR} = 5 \text{ K}$ [63]	427 [50], 366 [70, 71]
Er^{3+}	0.881	38 [64]	ЛП	520 [72], 435 [73]
Y^{3+}	0.894	38 [50]; 37 [63]	ЛП	445 [68, 50]

Несмотря на слабость обменных взаимодействий в РЗ подсистеме, магнитная кристаллографическая анизотропия определяется именно типом редкоземельного иона: реализуется либо легкоосная антиферромагнитная структура, когда спины ионов железа упорядочены вдоль тригональной оси c ($R = \text{Dy, Tb, Pr}$) [51, 57, 58, 59-61], либо легкоплоскостная структура ($R = \text{Nd, Sm, Eu, Er, Y}$), когда спины ионов железа упорядочены в плоскости ab перпендикулярно оси c кристалла [52-54, 63, 64]. Кроме того, для ферроборатов $\text{GdFe}_3(BO_3)_4$ [65] и $\text{HoFe}_3(BO_3)_4$ [63] при изменении температуры наблюдается спин-

переориентационный переход от легкоосной антиферромагнитной структуры к легкоплоскостной (табл. 1.1).

При высоких температурах все кристаллы семейства $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют тригональную (ромбоэдрическую) структуру, которая принадлежат к пространственной группе $R\bar{3}2$. В соединениях с большим ионным радиусом ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$) эта структура остается неизменной вплоть до самых низких температур, в то время как в соединениях с меньшим ионным радиусом ($R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) имеет место структурный фазовый переход $R\bar{3}2 \rightarrow P\bar{3}_12_1$, температура которого возрастает (табл. 1.1) с уменьшением ионного радиуса. Данный переход сопровождается аномалиями диэлектрических свойств, теплового расширения, теплоемкости, поляризации и т.п. [32].

Изменение группы пространственной симметрии при переходе $R\bar{3}2 \rightarrow P\bar{3}_12_1$ [49] означает, что кристаллический класс системы D_3 остается неизменным, но происходит «потеря» определенных пространственных трансляций. При этом объем примитивной ячейки кристалла редкоземельного ферробората утраивается, и примитивная ячейка новой пространственной группы становится гексагональной.

В качестве примера рассмотрим магнитные свойства ферробората $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в котором имеется только одна подсистема – ионов железа. На рисунке 1.3 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль и перпендикулярно тригональной оси c соответственно. В парамагнитной области восприимчивость является изотропной и подчиняется закону Кюри–Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри. При $T < T_N \approx 38$ К восприимчивость становится анизотропной: в базисной плоскости она резко уменьшается, а вдоль оси c изменяется незначительно и практически сохраняет свое значение в точке Нееля. Такое поведение восприимчивости указывает на то, что спины ионов Fe^{3+} упорядочиваются в базисной плоскости, а конечная величина восприимчивости в этой плоскости обусловлена тем, что существует распределение легких осей, определяемое либо естественной тригональной анизотропией, либо наведенной магнитоупругой анизотропией. Приложение

небольшого магнитного поля в плоскости разворачивает спины перпендикулярно полю, что проявляется в небольшой нелинейности кривых намагничивания, после которой намагниченность в базисной плоскости растет с полем линейно (и практически совпадает с намагниченностью $M_c(H_c)$ вдоль оси c), определяя поперечную восприимчивость (см. вставку на рис. 1.3).

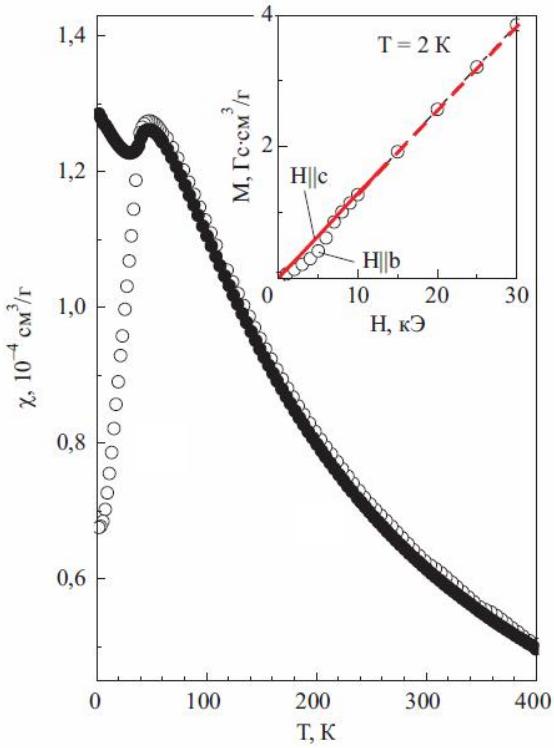


Рисунок 1.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ферробората $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученная при ориентации магнитного поля вдоль оси c (сплошные кружки) и перпендикулярно оси c (пустые кружки); на вставке полевая зависимость намагниченности при температуре 2 К (рисунок из работы [32]).

Поведение магнитных свойств, рассмотренное на примере ферробората $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, типично для всех ферроборатов с анизотропией типа «легкая плоскость»: Nd, Sm, Eu, Er [32].

Не рассматривая в этой работе магнитные свойства легкоосных ферроборатов, отметим, что в этих соединениях редкоземельные ионы стабилизируют ориентацию ионов Fe^{3+} вдоль тригональной оси c : Pr [51], Tb [57-58], Dy [59-61], Ho [63] (при $T < 5$ К), Gd [65] (при $T < 9$ К). Последний стабилизируется, по мнению авторов [65], за счет вклада редкоземельной подсистемы в эффективную энергию магнитной анизотропии кристалла,

поскольку собственная энергия анизотропии подсистемы железа стабилизирует легкоплоскостную фазу.

Для того чтобы исследовать влияние типа редкоземельного иона на магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов, необходимо уметь отделять редкоземельный вклад от фона, создаваемого подсистемой ионов железа. И прежде всего необходимо понять, как ведет себя ферроборат иттрия $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в котором существует всего одна магнитная подсистема — ионы железа, характеризуемые параметром порядка \mathbf{L} . В работе [52] было показано, что с учетом легкоплоскостной анизотропии $L_z = 0$ компоненты поляризации и магнитострикции в плоскости пропорциональны произведениям L_x, L_y :

$$(P_a, P_b) \propto (L_x^2 - L_y^2; L_x L_y), (u_{xx} - u_{yy}) \propto (L_x^2 - L_y^2)$$

При переориентации антиферромагнитного вектора \mathbf{L} под действием магнитного поля изменяется соотношение между компонентами антиферромагнитного вектора в плоскости и должны наблюдаться коррелированные между собой аномалии в магнитоэлектрических и магнитоупругих зависимостях, что подтверждается экспериментально (рис. 1.4). Характерные величины скачков поляризации составляют около 3 мкКл/м^2 .

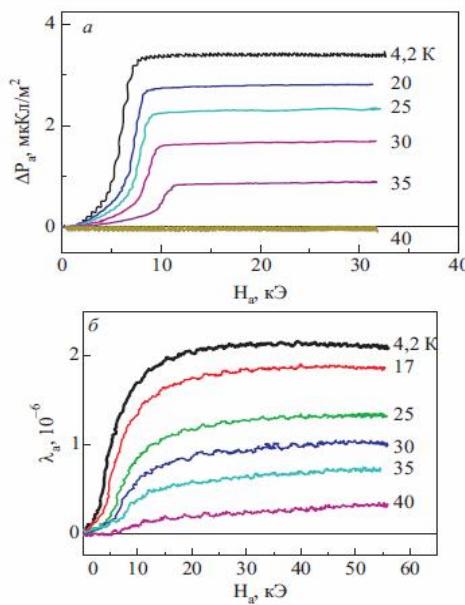


Рисунок 1.4. Полевые зависимости поляризации (вверху) и магнитострикции (внизу) для ферробората иттрия $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные вдоль оси a кристалла при различных температурах (рисунок из работы [32]).

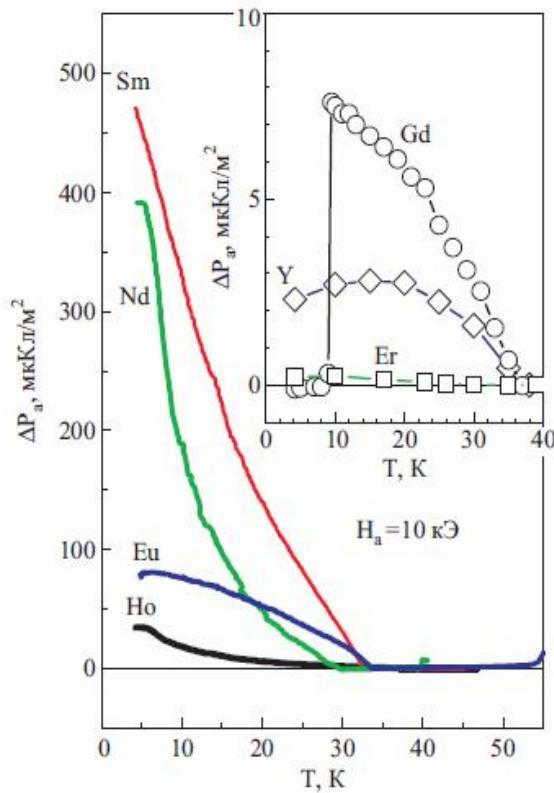


Рисунок 1.5. Температурные зависимости поляризации, индуцированной магнитным полем 10 кЭ, вдоль оси a для легкоплоскостных ферроборатов $R = Sm, Nd, Eu, Ho$. На вставке приведены зависимости для ферроборатов с $R = Er, Gd$ в сравнении с ферроборатом иттрия (рисунок из работы [32]).

Как видно из графиков температурных зависимостей электрической поляризации $\Delta P_a(T)$, индуцированной магнитным полем $H_a = 10$ кЭ (рис. 1.5), при замене ионов иттрия редкоземельными элементами величина поляризации для ряда редкоземельных ферроборатов может на порядки превосходить таковую в $YFe_3(BO_3)_4$, что, очевидно, указывает на значительную роль редкоземельных ионов в формировании магнитоэлектрического взаимодействия.

Так же, как и в случае $YFe_3(BO_3)_4$, в редкоземельных ферроборатах наблюдается корреляция магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, однако величина магнитострикции не так сильно зависит от типа редкоземельного иона, как индуцированная электрическая поляризация. Последнее обстоятельство согласуется с результатами измерений упругих модулей и скорости звука в монокристалле ферробората тербия [74], которые показывают, что наблюдаемые особенности акустических характеристик связаны не с магнитной одноионной

анизотропией редкоземельных ионов, а с обменными взаимодействиями в подсистеме железа.

Как было показано [32], определяющую роль в магнитных и магнитоэлектрических свойствах редкоземельных ферроборатов играет анизотропия редкоземельного иона. Так, для ферробората гадолиния с изотропным S-ионом ниже T_N величина электрической поляризации была невелика и близка к наблюдаемой для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 1.5), так как ионы гадолиния находятся в S -состоянии ($^8\text{S}_{7/2}$) и связь с кристаллической решеткой мала.

Для легкоплоскостных ферроборатов неодима и самария возникающая в магнитных полях электрическая поляризация имеет максимальную для ферроборатов величину и достигает значения $\sim 400\text{-}500$ мкКл/м² (рис. 1.5). Меньших, но все же значительных величин порядка десятков мкКл/м² достигает электрическая поляризация для ионов Eu и Ho (при $T > 5$ К), также имеющих анизотропию типа легкая плоскость.

Характерной особенностью, присущей всем ферроборатам с анизотропией типа легкая плоскость, является различный знак продольной $P_{aa}(H_a)$ и поперечной $P_{ab}(H_b)$ электрических поляризаций. В работе [52] было показано, что это напрямую следует из симметрийного анализа.

В процессе изучения взаимодействия между магнитной, электрической и упругой подсистемами в последнее время возникает интерес к разбавленным ферроборатам $\text{R}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Эксперименты на таких замещенных ферроборатах [75-76] убедительно доказали, что особенности перестройки магнитной структуры этих кристаллов не сводятся к простой суперпозиции особенностей, характерных для базовых соединений $\text{R}_1\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{R}_2\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Так, например, в $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ взаимное влияние редкоземельных ионов через общую Fe-подсистему с сильным обменным взаимодействием ведёт к появлению новых магнитных состояний. В замещённых ферроборатах меняются и магнитоэлектрические свойства. Оказалось, что в бинарном соединении $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ по сравнению с $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существенно

возросли как спонтанная, так и индуцированная магнитным полем электрические поляризации [62].

Интерес к разбавленным ферроборатам $R_{1-x}Y_xFe_3(BO_3)_4$, обусловлен возможностью управления величиной вклада в полную магнитную анизотропию кристалла от редкоземельной подсистемы. Если в разбавленных ферроборатах в качестве РЗ ионов использовать ионы, стабилизирующие легкоосную структуру (Pr, Tb или Dy), то в результате конкуренции вкладов от железной (стабилизирующей легкоплоскостную магнитную структуру) и редкоземельной подсистем возможна реализация спонтанных и индуцированных спин-переориентационных переходов. Так для $Pr_{1-x}Y_xFe_3(BO_3)_4$ и $Dy_{1-x}Y_xFe_3(BO_3)_4$ было показано, что спин-переориентационный переход реализуется с выраженными аномалиями [77, 78].

1.1.4. Микроскопические механизмы магнитоэлектрической поляризации

В заключении к этому разделу отметим, что в настоящее время имеется два основных микроскопических механизма линейного магнитоэлектрического эффекта: одноионный и двухионный [79]. Одноионный механизм предполагает зависимость параметров спинового гамильтониана магнитного иона от электрического поля [80]. Такая зависимость, скорее всего, возникает за счет совместного действия нечетных, относительно пространственной инверсии, компонент кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с внешними электрическими и магнитными полями. Двухионный механизм использует зависимость обменных взаимодействий (изотропного гейзенберговского [81] и антисимметричного [82]) от координат магнитных ионов и промежуточных лигандов (например, кислорода). Одноионный механизм широко представлен в редкоземельных материалах, а двухионный является доминирующим в материалах, магнитные свойства которых определяются d-ионами (Fe, Ni, Co, Mn и др.). В работе [79] представлен обзор работ, в которых изучены эти механизмы.

Что касается редкоземельных ферроборатов со структурой хантита, то в работе [83] была представлена квантовая теория магнитоэлектричества в редкоземельных боратах на примере Nd, Sm и Eu ферроборатов. Авторы считают, что в основе магнитоэлектрического эффекта лежат два одноионных механизма: электронный механизм, характеризующийся деформацией электронной $4f$ оболочки редкоземельного иона во внешнем и эффективном обменном поле, и ионный механизм, характеризующийся смещением ионов в магнитном поле за счет спин-орбитального взаимодействия.

1.2. Спиновый эффект Холла

Как было сказано выше, при определенных условиях в подсистеме со свободными спиновыми моментами и локализованными электронами может возникнуть «спиновый ток». Наиболее ярко такой тип спин-зависимых эффектов проявляется в спиновом эффекте Холла.

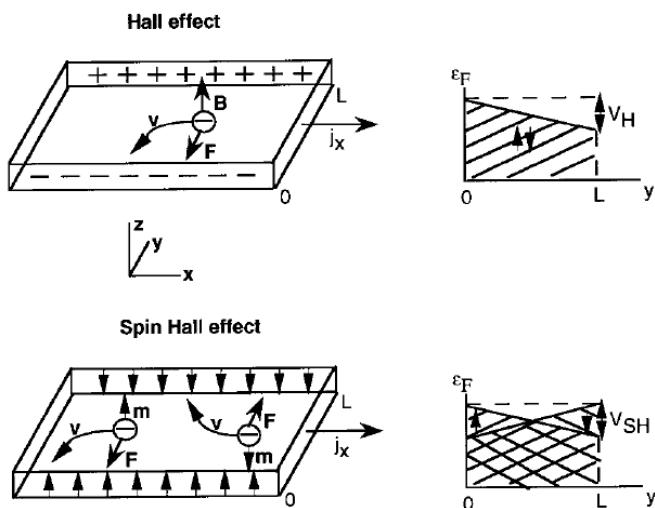


Рисунок 1.6. Схематичная иллюстрация различия классического и спинового эффекта Холла.

На рисунке 1.6 схематично показано, чем различаются классический эффект Холла и спиновый эффект Холла. В случае классического эффекта Холла сила Лоренца действует на движущиеся носители заряда, вызывает нарушение зарядового баланса. В спиновом эффекте Холла несимметричное рассеяние движущихся магнитных моментов приводит к нарушению спинового баланса в

направлении, перпендикулярном направлению тока. Для классического эффекта Холла уровень Ферми (хим. потенциал) один и тот же для электронов со спином вверх и спином вниз. Различие в величине уровня Ферми на боковых гранях образца дает Холловское напряжение V_H . Для спинового эффекта Холла наблюдается различие в величине уровня Ферми на боковых гранях для носителей с обоими направлениями спина. Но это различие V_{SH} имеет противоположные знаки для электронов со спином вверх и вниз.

Хорошо известен эффект, который получил название аномальный эффект Холла и который происходит из-за релятивистского взаимодействия между спином и орбитальным движением электронов (спин-орбитальное взаимодействие) в металлах и полупроводниках. Электроны проводимости рассеиваются локальными потенциалами, созданными примесями или дефектами в кристалле. Спин-орбитальное взаимодействие на локальных потенциалах является причиной спин-асимметричного рассеяния электронов проводимости. В ферромагнитных материалах электроны со спином «вверх» рассеиваются предпочтительно в одном направлении, со спином «вниз» в противоположном, приводя к поперечному току в направлении, перпендикулярном и к прикладываемому электрическому полю, и к направлению намагниченности.

Нелокальная спиновая инжекция вnanoструктурных устройствах дает новые возможности для наблюдения аномального эффекта Холла и в немагнитных проводниках. В данном случае он получил название спиновый эффект Холла. Если спин-поляризованные электроны текут в немагнитном электроде (N), то они отклоняются благодаря спин-орбитальному рассеянию и индуцируют спиновый и зарядовый Холловские токи в поперечном направлении и аккумулируют заряды и спины на боковых гранях N. С использованием устройств нелокальной спиновой инжекции и детектирования можно наблюдать два вида спинового эффекта Холла. В одном случае, «чистый» спиновый ток (не сопровождающийся зарядовым током) создается в N электроде посредством нелокальной спиновой инжекции. Спиновые токи с различным направлением спина (с проекциями спина «вверх» и «вниз»), которые текут в противоположных

направлениях, отклоняются в одном направлении, индуцируя тем самым зарядовый ток в поперечном направлении, и, как следствие, происходит аккумуляция зарядов на боковых гранях N. В другом случае, за счет внешнего электрического поля в N создается неполяризованный зарядовый ток. Спиновые токи с двумя противоположными направлениями спина, которые текут в одном направлении, отклоняются в противоположных направлениях, индуцируя, тем самым, спиновый ток в поперечном направлении и аккумуляцию спинов на боковых гранях. Оба вида спинового эффекта Холла представлены на Рисунке 1.7.

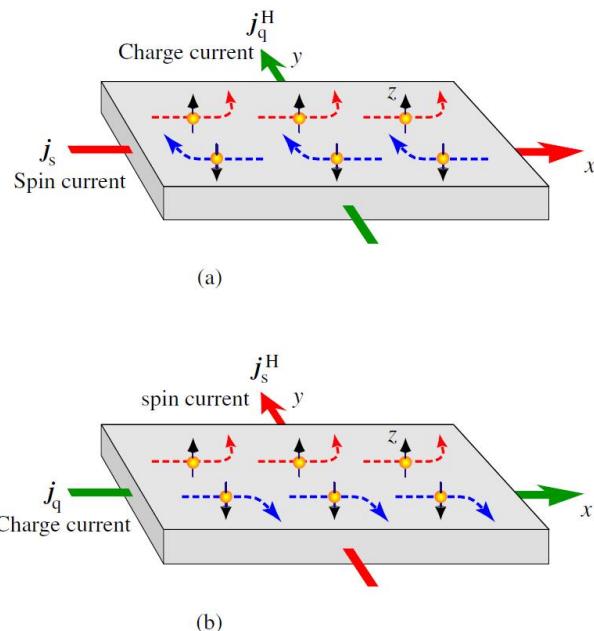


Рисунок 1.7. а) спиновый ток j_s , протекающий вдоль направления x , индуцирует зарядовый ток j_q^H в направлении y ; б) зарядовый ток j_q , протекающий вдоль направления x , индуцирует спиновый ток j_s^H в направлении y (рисунок из работы [84]).

Таким образом, спиновые (зарядовые) степени свободы преобразуются в зарядовые (спиновые) степени свободы вследствие спин-орбитального рассеяния в немагнитных полупроводниках. Недавно спиновый эффект Холла наблюдался в устройствах, построенных на основе металлов с нелокальной спиновой инжекцией, что открывает путь для будущих приложений в области спинtronики. Помимо описанного «внешнего» спинового эффекта Холла, в полупроводниках интенсивно исследовался «внутренний» спиновый эффект Холла [84].

В общем случае, полный спиновый (\mathbf{J}_s) и зарядовый (\mathbf{J}_q) токи могут быть записаны в виде:

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{j}_s + a_H [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{j}_s], \quad (1.7)$$

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{j}_q + a_H [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{j}_s], \quad (1.8)$$

где «чистый» зарядовый ток – ток, обусловленный действием электрического поля:

$$\mathbf{j}_q = s_N \mathbf{E},$$

а «чистый» спиновый ток определяется разностью химических потенциалов:

$$\mathbf{j}_s = \mathbf{j}_\uparrow - \mathbf{j}_\downarrow = -\frac{s_N}{e} \nabla m_s^N,$$

$$\text{где } (m_\uparrow^N - m_\downarrow^N) = m_s^N.$$

Уравнения (1.7) и (1.8), в частности, поясняют Рисунок 1.6. Спиновый ток \mathbf{j}_s индуцирует поперечный зарядовый ток:

$$\mathbf{j}_q^H = a_H [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{j}_s],$$

а зарядовый ток \mathbf{j}_q индуцирует поперечный спиновый ток:

$$\mathbf{j}_s^H = a_H [\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{j}_q].$$

1.3. Магниторезистивные явления в мanganитах

Рассмотрим среды с локализованными спиновыми моментами и свободными носителями заряда. Хорошим примером таких сред являются марганцевые оксиды со структурой перовскита, известные как мanganиты. После открытия в них явления колоссального магнетосопротивления (КМС) в 1994 г. интерес к ним многократно возрос. В настоящее время наиболее вероятным механизмом КМС в мanganитах считается наличие фазового расслоения. Т.е. наличие областей, имеющих различную проводимость и, как правило, различный тип магнитного упорядочения. Размер этих областей зависит от величины

внешнего магнитного поля. Таким образом, получается, что локализованные спиновые моменты влияют на общую проводимость в системе.

*1.3.1. Колossalное магнитосопротивление
в марганцевых оксидах со структурой перовскита*

Мanganиты, типичным представителем которых является LaMnO_3 , исследуются с середины XX века [85]. Открытие явления КМС было обнаружено на соединении LaMnO_3 , легированного ионами Ca [86]. Оксиды типа $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ могут рассматриваться как соединения со смешанной валентностью, представляющие собой твердые растворы между LaMnO_3 и CaMnO_3 с валентным состоянием ионов $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Промежуточное состояние имеет валентную структуру $\left(\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\right)\left(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\right)\text{O}_3^{2-}$ со смесью трех- и четырехвалентных ионов марганца $3d^4$ и $3d^3$ соответственно. Таким образом, при допировании двухвалентным элементом с концентрацией x в исходном соединении LaMnO_3 возникают дырки в $3d$ полосе с той же концентрацией (при $x < 0.5$). А при $x > 0.5$ соединение можно рассматривать как допированное электронами исходное соединение CaMnO_3 с концентрацией электронов $1-x$. Таким образом, в мanganитах со смешанной валентностью носителями заряда являются дырки или электроны в $3d$ полосе.

Кроме $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, интенсивному исследованию подвергались и другие мanganиты с общей формулой $\text{M}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{La, Pr, Nd, Eu ...}$, $\text{A} = \text{Ca, Sr, Pb...}$) [87-89]. С полным основанием можно назвать эти материалы уникальными. Наличие сильно взаимодействующих спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем определяет их богатую (x, H, T)-фазовую диаграмму [90]. В зависимости от состава (x), температуры (T), внешнего магнитного поля (H) и других внешних воздействий, в мanganитах могут реализоваться металлическое и диэлектрическое ферромагнитное состояние, антиферромагнитное состояние и состояние с зарядовым и орбитальным упорядочением. При определенных

степенях легирования энергии взаимодействий, отвечающих за образование той или иной фазы, становятся сравнимыми, и вопрос об основном состоянии системы оказывается весьма тонким. Предполагается, что в данном случае основным может быть неоднородное состояние – состояние с фазовым расслоением. Это состояние является термодинамически равновесным и не вызвано тривиальной химической неоднородностью исследуемых материалов. Причина кроется в конкуренции взаимодействий в системе, имеющих сравнимые величины. Тонкий энергетический баланс является также причиной высокой чувствительности систем с фазовым расслоением к внешним воздействиям, таким как температура, внешнее магнитное поле, давление, транспортный ток, оптическое излучение.

Именно действие магнитного поля на состояние с фазовым расслоением, по всей вероятности, является причиной КМС и многих других весьма интересных эффектов, которые, по большому счету, до конца остаются непонятыми, но продолжают рассматриваться как перспективные для практических приложений, в том числе и в устройствах спинtronики.

Стоит отметить, что в мanganитах различают два принципиально разных механизма, приводящих к фазовому расслоению: 1) расслоение на фазы с различной электронной плотностью, что приводит к существующим кластерам двух фаз нанометровых масштабов; 2) разделение на области с локализованными и свободными носителями, имеющие одинаковую электронную плотность. В последнем случае существующие кластеры могут достигать размеров до единиц и даже десятков микрометров. Обе ситуации реализуются в мanganитах, но в различных точках фазовой диаграммы.

1.3.2. Экспериментальные доказательства фазового расслоения в мanganитах

Среди экспериментальных результатов, которые убедительно свидетельствуют о фазовой неоднородности в мanganитах, наиболее важные были получены в работе [91] при исследовании $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Результаты

исследования магнитных и транспортных свойств для различных y позволили авторам построить фазовую диаграмму, которая включала ферромагнитное/проводящее состояние (FM) при малых y и стабильное состояние с зарядовым упорядочением (CO) при больших y . Для промежуточных концентраций имело место двухфазное CO-FM состояние. Предложенная диаграмма была подтверждена авторами исследования, проведенного с привлечением метода электронной спектроскопии. Так, для состава с $y = 0.375$ и при $T \sim 20$ К образец представлял собой существующие домены с характерными размерами ~ 500 нм, при $T \sim 120$ К FM и CO кластеры уже имели размеры, не превышающие нескольких нанометров. Авторы сделали заключение, что существующие фазы характеризуются одной и той же электронной плотностью, поскольку, в противном случае, сильное кулоновское взаимодействие препятствует образованию больших размеров доменов существующих фаз.

Другое существенное доказательство фазового расслоения было получено при исследовании тонких пленок и монокристаллов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \approx 0.3$ при помощи сканирующего туннельного микроскопа [92]. Состояние с пространственным разделением на парамагнитные (непроводящие) и ферромагнитные (с металлической проводимостью) области ясно наблюдается в материалах ниже температуры Кюри T_C . Принципиально, что размеры наблюдаемых областей зависели от величины внешнего магнитного поля и имели характерные размеры от 10 до 100 нм. Зависимость от магнитного поля позволяет исключить расслоение на разные фазы, связанное с химической неоднородностью материалов. Авторы считают, что T_C и наблюдаемый эффект КМС определяются перколяционным процессом, протеканием по ферромагнитным (проводящим) областям.

Малоугловое рассеяние нейтронов в комбинации с исследованиями магнитной восприимчивости и термического расширения в применении к $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 1/3$ обеспечило доказательство существования малых магнитных кластеров с размерами $\sim 12 \text{ \AA}^\circ$ выше T_C [93]. При интерпретации

данных авторы использовали простую картину малых магнитных поляронов. Сейчас очевидно, что малые магнитные поляроны не могут играть существенную роль в физике манганитов вблизи T_C . Вместе с тем, полученный экспериментальный результат весьма важен – он подтверждает существование неоднородных состояний. Причем, во внешнем магнитном поле размеры магнитных кластеров росли, и уменьшалось их количество. Позднее [94] авторы пересмотрели свои результаты и пришли к выводу, что в исследуемых материалах реализуется механизм электронного фазового расслоения.

Обращаясь к данным нейтронных исследований, прежде всего, надо отдать должное пионерской работе [95], в которой для объяснения нейтронных данных для легированных манганитов впервые было сделано предположение о наличии в них гетерогенной структуры. Более поздние исследования нейтронного рассеяния на $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в широком диапазоне составов [96] были интерпретированы авторами в рамках предположения о конкуренции между ферромагнитным-металлическим и парамагнитным-диэлектрическим состояниями, что приводит к состоянию, состоящему из двух сосуществующих фаз в области температуры магнитного фазового перехода T_C . Относительные концентрации сосуществующих фаз изменяются с температурой. Для состава, оптимального для ферромагнетизма $x = 1/3$ ($T_C=250$ К), спектр неупругого рассеяния состоит из двух пиков при ненулевой энергии, которые можно связать с ферромагнитными областями в образце, и центрального пика, отвечающего за парамагнитную фазу. Такая особенность в спектрах наблюдается при температурах намного ниже T_C , вплоть до 200 К. Подобные результаты, находящиеся в полном соответствии с исследованиями другими экспериментальными методами (о которых шла речь выше), были получены и для других манганитов.

Метод, в основе которого лежит поглощение рентгеновского излучения, позволяет получать информацию о распределении длины Mn-Mn связей и о кислородном окружении ионов Mn. Результаты, полученные при исследовании ряда составов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [97], приводят к заключению о существовании двух типов носителей, локализованных и делокализованных, и ясно показывают, что

даже в ферромагнитном режиме присутствуют две конкурирующие фазы. Количество делокализованных носителей заряда растет по экспоненциальному закону в зависимости от намагниченности материала ниже T_C . Подобное заключение о наличии поляронов большого радиуса в материалах с $x = 0.25$ ниже T_C было сделано авторами [98] также на основе анализа данных, полученных при использовании метода рентгеновского поглощения. Утверждалось, что вблизи T_C поляроны большого и малого радиуса существуют, и картина микроскопического фазового расслоения в полной мере применима для исследованных мanganитов. Нет ничего удивительного, что в ранних работах широко используются поляронные механизмы при анализе экспериментальных результатов, поскольку в то время они представляли главную теоретическую модель, приемлемую для объяснения свойств мanganитов.

Существование ферромагнитной и антиферромагнитной линий поглощения в спектре ядерного магнитного резонанса было обнаружено для керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при малых значениях x во всем температурном диапазоне ниже температуры образования состояния с зарядовым упорядочением T_{CO} [99]. Спектр состоял из двух пиков: пика на 260 МГц, соответствующего антиферромагнитному состоянию, и пика на частоте ~ 300 МГц, связанного с ферромагнитной фазой. Авторы не обнаружили никаких признаков скошенного антиферромагнитного состояния, привлечением которого многие исследователи пытались объяснить особенности динамических и статических магнитных свойств для $0 < x < 0.2$.

Оптические исследования мanganитов свидетельствуют о зарядовом разделении фаз [100]. При слабом легировании проводящие капли не образуют односвязной области, и проводимость на постоянном токе при всех температурах носит активационный характер. С ростом уровня легирования объем металлической фазы растет, и выше некоторой концентрации при низких температурах образуется односвязная металлическая область. Во всех исследованных мanganитах появление металлического вклада в спектрах оптического поглощения начинается при температурах вблизи температуры

Кюри. Это позволяют сделать вывод, что проводящие области являются ферромагнитными. Таким образом, оптические данные вместе с результатами магнитных измерений указывают, что мanganиты при слабом легировании представляют собой существенно неоднородную систему.

Целый ряд других исследований широкого круга составов мanganитов и с дырочным, и с электронным легированием подтверждают картину фазового расслоения для некоторых характерных точек фазовой диаграммы данного класса материалов. Причем, как видно из приведенных выше примеров, где мы ограничились главным образом данными по «классическому» составу $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, при различных уровнях легирования возможны оба варианта: а) разделение на области с различной электронной плотностью; б) образование областей с одинаковой плотностью носителей заряда.

1.4. Спин-зависимые явления в планарных структурах

Рассмотрим теперь системы, в которых одновременно имеются и свободные носители заряда, и свободные спиновые моменты. Как уже было отмечено, такая ситуация лучше всего реализуется в планарных многослойных структурах.

Очевидно, что для объемных кристаллов поверхностные состояния не могут оказать существенного влияния на магнитные свойства. Но в случае тонких магнитных пленок, когда толщина приповерхностного слоя сравнима с толщиной самой пленки, роль поверхности в формировании магнитных свойств может быть существенной. В этом случае для магнитной пленки может измениться температура перехода в магнитоупорядоченное состояние, величина и критическое поведение намагниченности, характер магнитной анизотропии. Но наибольший интерес представляют многослойные магнитные структуры: чередующиеся тонкие пленки с различными магнитными свойствами; магнитные пленки, разделенные немагнитными прослойками (металлическими, полупроводниковыми, диэлектрическими). Сложные магнитные гетероструктуры обладают уникальными магнитными и электрическими свойствами, которые

интересны не только с точки зрения фундаментальных вопросов физики твердого тела.

1.4.1. Магнитные туннельные переходы

Одним из самых впечатляющих следствий положений квантовой механики, которое стало очевидным сразу после их формулирования в конце 20-х годов прошлого столетия [101], остается туннельный эффект – прохождение частиц сквозь высокий потенциальный барьер. С тех пор туннелирование в различных квантовых системах остается предметом непрекращающихся интенсивных исследований. Показательно, что пять Нобелевских премий по физике были присуждены за работы, связанные с изучением эффектов квантового туннелирования.

В простейшем случае туннельные структуры – это контакт двух электродов из проводящего материала, разделенных тонким (порядка 1 нм) слоем изолятора или полупроводника с широкой запрещенной зоной. Если на электроды такого перехода подать смещающее напряжение, то через него будет протекать ток, величина которого будет определяться электронной структурой электродов и характеристиками потенциального барьера, сформированного диэлектрическим слоем. Наблюдаемый ток полностью определяется квантовым эффектом – туннелированием электронов сквозь потенциальный барьер. Первыми экспериментами, в которых исследовался эффект туннелирования между двумя металлами, и которые были корректно объяснены, по-видимому, были работы по исследованию температурной зависимости проводимости электрических контактов [102, 103]. Выполненные исследования показали, что ток в медных контактах определяется туннелированием носителей заряда через потенциальный барьер, образуемый оксидом меди на поверхности контактов. Интересно, что эти же авторы еще в 1932 году, по всей видимости, наблюдали туннелирование электронных пар между двумя сверхпроводниками, хотя объяснен этот эффект был только в 1962 году в рамках теории БКШ [104].

Наиболее интенсивные исследования туннельных эффектов в структурах типа *металл/изолятор/металл* с немагнитным металлом (М/И/М структуры) пришлись на 60-е годы [105]. Наряду с исследованием особенностей статических электрических свойств, вольтамперных характеристик на постоянном токе, в многочисленных экспериментах было показано, что туннельные структуры обладают эффектом выпрямления и могут быть использованы в качестве детекторов миллиметрового, субмиллиметрового и оптического диапазонов [106]. Разработанные модели позволили в целом удовлетворительно объяснить все наблюдаемые нелинейные статические и динамические электрические свойства, в том числе эффект детектирования.

В те же годы началось широкомасштабное изучение сверхпроводящих туннельных структур (S/I/S), больше известных как Джозевсоновские переходы. И здесь, конечно, наряду с решением задач фундаментального характера, основное внимание уделялось практическим приложениям сверхпроводящих туннельных контактов – в первую очередь, сверхпроводящим интерференционным устройствам – основному элементу высокочувствительных СКВИД-магнитометров и других электронных устройств.

Новый всплеск интереса к исследованию туннельных структур, который не ослабевает и в настоящее время, был вызван обнаружением спин-зависимых электронных туннельных эффектов. Интересно, что впервые спиновые эффекты при туннелировании наблюдались в немагнитных туннельных структурах, где в качестве одного из электродов использовался сверхпроводник (М/I/S структура) [107]. В основе этих эффектов лежало спиновое расщепление состояний квазичастиц сверхпроводника во внешнем магнитном поле. Полученные результаты показывали, что указанные структуры могут быть использованы как эффективные источники электронов с высокой степенью спиновой поляризации.

Спиновое расщепление плотности состояний квазичастиц в сверхпроводнике во внешнем магнитном поле стало основанием для использования туннельных структуры со сверхпроводящим электродом в качестве детекторов спиновой поляризации электронов проводимости для широкого класса магнитных

материалов [108]. В серии экспериментальных работ [109], в которых исследовались структуры *ферромагнетик/диэлектрик/сверхпроводник* (F/I/S) было неопровергимо доказано, что туннельный ток в структуре остается спин-поляризованным даже вне ферромагнетика.

В полной мере эффекты спин-поляризованного туннелирования обнаружаются при исследовании структур с электродами, изготовленными из нормального металла (N), роль потенциального барьера в которых играет ферромагнитный полупроводник с широкой запрещенной зоной (F) (N/F/N структура). При прохождении изначально неполяризованного тока через слой ферромагнитного полупроводника, ток становится поляризованным по спину [110]. По сути, в указанных структурах реализуется эффект спиновой фильтрации носителей тока.

В последние годы внимание исследователей обращено, главным образом, к структурам, имеющим ферромагнитные (FM) электроды (FM/I/FM). Развитие технологий получения наноструктур, решение фундаментальных вопросов спин-зависимого туннелирования электронов между ферромагнитными электродами, использование различных материалов для электродов и барьеров, возможность создания принципиально новых перспективных устройств спинtronики – все это поддерживает интерес к созданию новых типов магнитных туннельных структур и исследованию новых проявлений спин-поляризованного транспорта в них.

Для расчета туннельного тока имеются модели различного уровня сложности. Остановимся на одной из простейших, которая, в тоже время, качественно точно отражает физику явления. Для наглядности обратимся к рисунку 1.8. Электрическое напряжение V , приложенное поперек перехода, понижает энергию электронов в электроде M_2 по сравнению с энергией электронов в M_1 на величину eV (e - заряд электрона). Число электронов с энергией ϵ , туннелирующих через барьер из M_1 в M_2 , определяется вероятностью туннелирования $D(\epsilon)$, количеством заполненных электронных состояний в электроде M_1 и свободных состояний в M_1 с энергией ϵ . Электрический ток I_1 через структуру из M_1 в M_1 определяется полным количеством

протуннелировавших электронов со всеми возможными значениями энергии. Таким образом, ток из M_1 в M_1 может быть вычислен как интеграл по всей зоне проводимости в металле:

$$I_1 \sim \int_{band} D(e) r_I(e) f(e) r_{II}(e + eV) (1 - f(e + eV)) de . \quad (1.9)$$

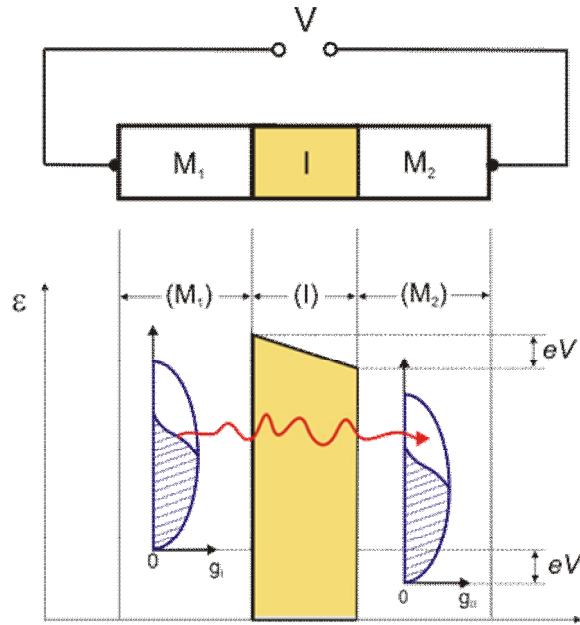


Рисунок. 1.8. Схематичное представление энергетической структуры туннельного перехода *нормальный металл/диэлектрик/нормальный металл*.

Интеграл здесь берется по всей зоне проводимости в металле, $\rho_1(\epsilon)$ и $\rho_2(\epsilon)$ – плотность электронных состояний в электродах M_1 и M_2 , соответственно, $f(\epsilon)$ – функция Ферми-Дирака, которая задает вероятность заполнения состояний, тогда $\rho_1(\epsilon)f(\epsilon)$ – число занятых электронных состояний в M_1 , а $\rho_1(\epsilon)(1-f(\epsilon)eV)$ – число свободных состояний в M_2 . Поскольку существует конечная вероятность туннелирования электронов через потенциальный барьер из M_2 в M_1 , то будет существовать и туннельный ток в этом же направлении, который может быть представлен в виде:

$$I_2 \sim \int_{band} D(e) r_{II}(e + eV) f(e + eV) r_I(e) (1 - f(e)) de . \quad (1.10)$$

Результирующий ток через туннельную структуру:

$$I = I_1 - I_2 \sim \int_{band} D(e) [r_I(e)r_{II}(e+eV)(f(e) - f(e+eV))] de. \quad (1.11)$$

В рамках такого подхода Симмонсом [111-113] были получены формулы для туннельного тока, которые до настоящего времени наиболее часто используются для анализа вольтамперных характеристик туннельных структур. Хотя здесь следует отметить, что и другие авторы в те годы разрабатывали подобные подходы и получали подобные соотношения [114-116]. Привлекательность результатов, полученных Симмонсом, связана с их законченным аналитическим видом и высокой точностью, несмотря на используемые приближения.

Рассмотрим случай, когда электроды в туннельной структуре будут ферромагнитными (ФМ). Оказалось, что для магнитного туннельного перехода проводимость существенно зависит от взаимной ориентации намагниченостей ФМ электродов.

При параллельной ориентации намагниченостей проводимость перехода отличается от таковой для антипараллельной. Причиной этого является то, что ток в ФМ оказывается поляризованным по спину, т.е. число носителей заряда с разными спиновыми проекциями в ФМ различно. В этом случае необходимо учитывать дополнительную степень свободы электронов проводимости в магнитных наноструктурах – их спиновое состояние, и включать в рассмотрение спин-зависимые эффекты. Различие в поведении электронов с противоположными проекциями спина, которые будем называть и обозначать дальше как спин «вверх» (\uparrow) и «вниз» (\downarrow), соответственно (в англоязычной научной литературе используются также термины «majority spin» – MASK и «minority spin» – MISK). Спиновая поляризация в металлах, обладающих спонтанной намагниченностью, возникает естественным образом за счет спинового расщепления. Обменное взаимодействие вызывает относительный сдвиг энергетических подзон для электронов со спинами «вверх» и «вниз» на величину обменной энергии J_{ex} (рис. 1.9). Возникающая асимметрия в плотности

электронных состояний приводит к тому, что количество электронов с различной проекцией спина вблизи уровня Ферми e_F становится различным, т.е. в магнитном материале возникает спиновая поляризация. Количественно величину поляризации принято определять, как:

$$P = \frac{r_{\uparrow}(e_F) - r_{\downarrow}(e_F)}{r_{\uparrow}(e_F) + r_{\downarrow}(e_F)} \quad (1.12)$$

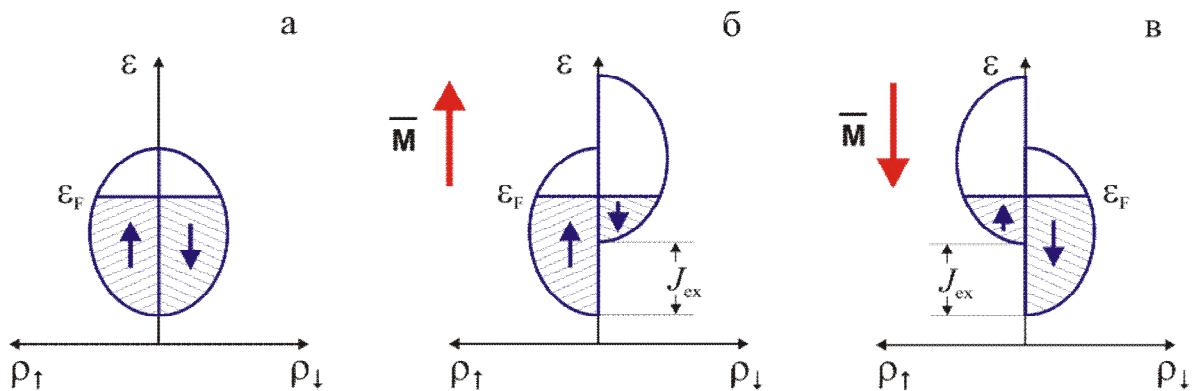


Рисунок 1.9 - Зонная структура нормального и ферромагнитного металлов:
 а) нормальный металл; б) ферромагнитный металл типа MASK;
 в) ферромагнитный металл типа MISK.

1.4.2. Магнитные туннельные переходы на основе мanganитов

Учитывая, что величина спиновой поляризации является ключевой в проявлении спин-зависимых эффектов, мanganиты оказались объектами интенсивных исследований в качестве источников и детекторов поляризованных электронов в магнитных низкоразмерных структурах. Наиболее часто исследователи обращаются к «классическим» составам мanganитов типа $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Эти материалы обладают металлическим типом проводимости ниже температуры перехода в ФМ состояние и самыми высокими T_C среди мanganитов, 370 К и 250 К, соответственно. Именно высокая температура Кюри и предопределяет выбор указанных составов.

Несмотря на сделанные еще в середине 90-х годов прошлого века предсказания о «полуметаллическом» характере LSMO и LCMO [117], многие

экспериментальные данные о спиновой поляризации этих материалов, полученные различными методами, оказались весьма противоречивыми. Один из наиболее мощных и хорошо развитых методов измерения спиновой поляризации электронов в ферромагнетиках – метод сверхпроводящей туннельной спектроскопии [118]. В основе метода лежит измерение проводимости туннельного контакта *ферромагнетик/диэлектрик/сверхпроводник* и анализ результатов на основе представлений о зависимости плотности состояний квазичастиц в сверхпроводнике от туннельного тока и о спиновом расщеплении сверхпроводящей плотности состояний в магнитном поле. Но измерения туннельной проводимости, выполненные на высококачественных контактах с барьером из SrTiO_3 (STO), LSMO/STO/Al [119], дали величину спиновой поляризации для манганита всего 72%. Авторы предположили, что на величину P может оказывать влияние поверхность раздела манганита и материала барьера.

Другой метод исследований спиновой поляризации – фотоэмиссионная спектроскопия со спиновым разрешением. Привлечение этого метода позволило сделать авторам заключение о полуметаллическом характере LSMO ниже T_c [120]. Результаты исследований схематично представлены на рисунке 1.10. При $T < T_c$ спиновые моменты 3d электронов Mn ориентированы ферромагнитно благодаря ферромагнитному двойному обменному взаимодействию. Таким образом, 3d состояния ионов марганца, которые простираются до e_F , имеют только одно основное спиновое состояние («спин вверх»). 2p состояния кислорода, которые имеют оба направления спина (плотности состояний симметричны для электронов со спином «вверх» и «вниз»), находятся на 0.6 эВ ниже энергии Ферми.

Следовательно, металлический тип проводимости определяется носителями заряда в 3d состояниях ионов Mn только с одним направлением спина («спин вверх»). Для другого неосновного направления спина («спин вниз») незаполненные 3d состояния Mn отделены диэлектрической щелью от заполненных 2p состояний кислорода. При температурах выше T_c спиновая поляризация носителей заряда исчезает. Действительно, магнитные моменты ионов марганца становятся разупорядоченными, и асимметрия в плотности 3d

состояний Mn для двух направлений спина исчезает. В соответствии с механизмом двойного обменного взаимодействия, потеря ФМ порядка в системе уменьшает энергию электронного переноса, и плотность электронных состояний на e_F почти исчезает.

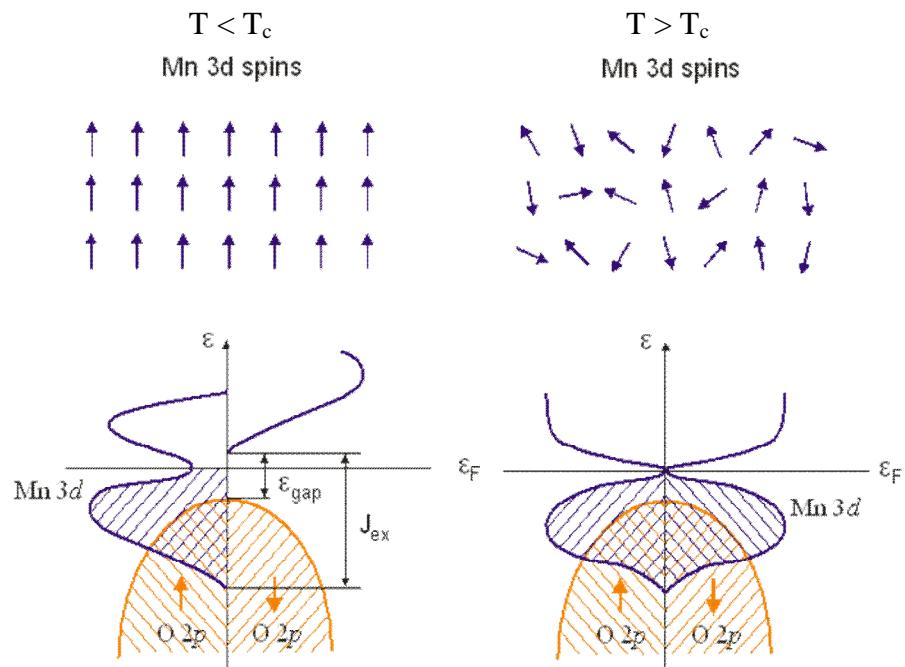


Рисунок 1.10. Схематичная энергетическая диаграмма манганита при $T < T_C$ и $T > T_C$. J_{ex} – обменная энергия, ϵ_{gap} – диэлектрическая щель в плотности состояний для электронов с направлением спинов, противоположным направлению намагниченности.

1.4.3. Гибридные структуры.

Рассогласование проводимостей в гибридных структурах

На сегодняшний день гибридные структуры – это одно из самых привлекательных и бурно развивающихся направлений в спинtronике. Они представляют собой различные комбинации немагнитных полупроводниковых и ферромагнитных (ФМ) элементов [121]. Такие структуры объединяют огромный потенциал традиционной полупроводниковой электроники с потенциалом магнитных материалов – возможностью управлять электронным транспортом, манипулируя спиновым состоянием электронов. Таким образом, функциональные возможности гибридных структур могут быть существенно расширены и даже

могут приобрести принципиально новое качество за счет использования наряду с зарядом спиновых степеней свободы.

Одна из главных проблем, возникающая при объединении ФМ и полупроводниковых элементов в гибридных наноструктурах, связана с «рассогласованием проводимостей» контактирующих материалов [122].

Большинство представленных ранее 2000 года экспериментальных работ по инжектированию спин-поляризованных электронов из ФМ металла в полупроводник демонстрируют эффективность менее 1% [123, 124]. В то время как инжекция из магнитных в немагнитные полупроводники более эффективна и достигает 90% [125, 126]. Обычно в экспериментах по спиновой инжекции из ферромагнитного (ФМ) металлического контакта используется такая геометрия, в которой ФМ металл является как инжектором, так и детектором. Предполагается, что ток в ФМ спин-поляризован вследствие различной плотности состояний для электронов со спином «вверх» и со спином «вниз». Тогда сопротивление устройства с двумя ФМ контактами будет зависеть от относительной намагниченности этих контактов.

Существует несколько теоретических моделей для описания электронного транспорта через различные типы интерфейсов: линейная модель для интерфейса *ферромагнитный металл/обычный металл*, не учитывающая детальное поведение химического потенциала для различных направлений спина [127]; модель для эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) и многослойных структур, состоящих из любых металлов, базирующаяся на больцмановском приближении [128], которая была успешно применена для интерфейса *сверхпроводник/ферромагнетик* [129]. Однако все они предполагают схожие характеристики контактирующих материалов. Шмидт [122] предложил модель для систем, в которых физические свойства материалов различаются кардинально.

Эта теория базируется на предположении, что спиновое рассеяние происходит намного позже, нежели любое другое электронное рассеяние. При таком приближении электрохимические потенциалы μ_{\uparrow} и μ_{\downarrow} могут быть

определенены для обоих направлений спина в любой точке устройства. Если ток течет только в x -направлении (перпендикулярно границе раздела слоев), то взаимосвязь электрохимических потенциалов $\mu \uparrow$ и $\mu \downarrow$, тока j , проводимости σ , постоянной диффузии D и спин-флип константы τ_{sf} определяется законом Ома и уравнением диффузии:

$$\frac{\partial \mu \uparrow, \downarrow}{\partial x} = - \frac{e j \uparrow, \mathbf{b}}{\sigma \uparrow, \downarrow},$$

$$\frac{\mu \uparrow - \mu \downarrow}{\tau_{sf}} = \frac{D \partial^2 (\mu \uparrow - \mu \downarrow)}{\partial x^2}, \quad (1.13)$$

где D – это средняя константа диффузии для обоих направлений спина. Еще одно допущение, не меняющее общности рассуждений, – интерфейс не имеет сопротивления, то есть на границе не происходит спинового рассеяния. В таком случае электрохимические потенциалы $m \uparrow, \downarrow$ и плотности тока $j \uparrow, \downarrow$ непрерывны.

Из этих выражений вытекает, что на границе двух материалов происходит расщепление электрохимических потенциалов, которое пропорционально полной плотности тока на границе раздела. Разность между двумя электрохимическими потенциалами спадает экспоненциально с удалением от интерфейса и стремится к нулю при $x = \pm\infty$. Спин-флип длина (длина, на которой сохраняется направление спина) в полупроводнике l_{sf}^{SC} на несколько порядков выше, чем l_{sf}^F в ферромагнетике. В приближении бесконечной l_{sf}^{SC} происходит расщепление хим. потенциала, которое остается постоянным на всем протяжении полупроводника. Если ширина полупроводника близка к ∞ , то химические потенциалы для спина «вверх» и спина «вниз» спадают линейно и параллельно, запрещая инжекцию спин-поляризованного тока, если проводимости обоих спиновых каналов равны. В то же время, ФМ контакт влияет на электронную систему полупроводника, увеличивая на порядок длину спин-флипа l_{sf}^{SC} в полупроводнике. Если второй

контакт расположен на расстоянии меньшем, чем I_{sf}^{SC} , то поведение системы в значительной степени зависит от спиновой поляризации тока.

Для описанной выше системы можно составить следующую электрическую схему (рис. 1.11). И выражение для спиновой поляризации имеет следующий вид:

$$a_i(x) \equiv \frac{j_{i\uparrow}(x) - j_{i\downarrow}(x)}{j_{i\uparrow}(x) + j_{i\downarrow}(x)} . \quad (1.14)$$

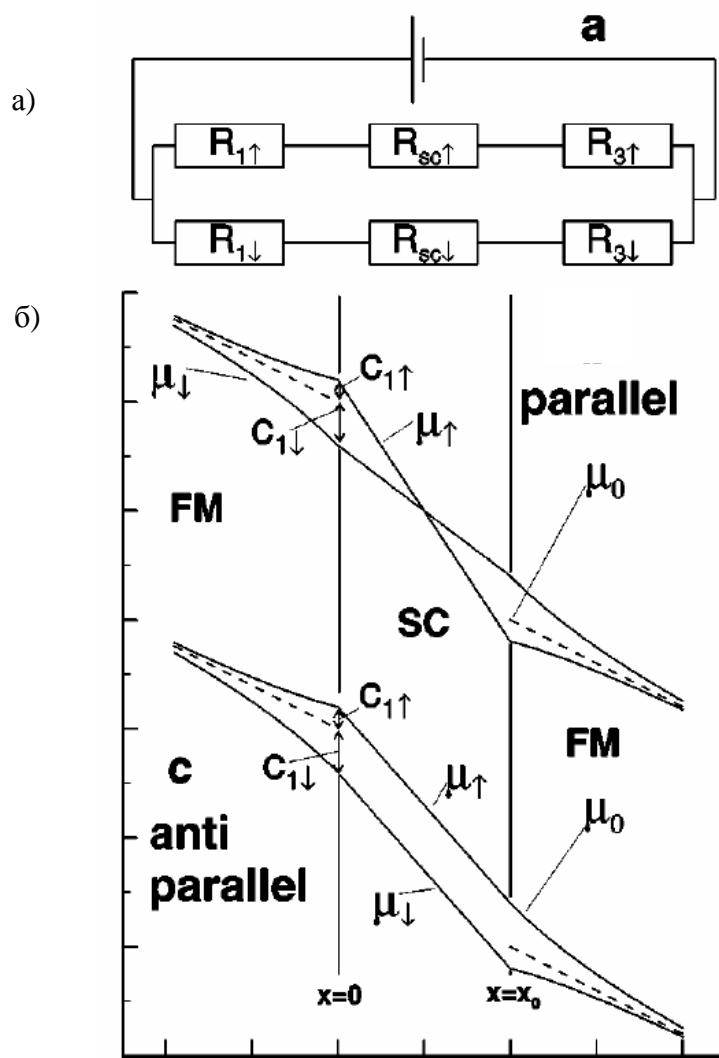


Рисунок 1.11. а) электрическая схема спинового устройства; б) схематическая диаграмма изменения хим. потенциала в спиновом устройстве ФМ/полупроводник/ФМ.

Опуская дальнейшие рассуждения авторов [122], можно отметить, что такой подход к рассмотрению данной задачи позволяет оценить спиновую поляризацию в реальных системах. То есть если взять данные для типичных спиновых систем

(поляризация в ФМ $\approx 60\%$, $x_0 = 1\text{nm}$, $I_{sf}^F = 10\text{nm}$, $S_{fm} = 10^4 S_{sc}$), получим $a \approx 0,002\%$. Таким образом, для обычных ферромагнетиков только ток с очень низкой спиновой поляризацией может быть инжектирован в полупроводник. При использовании ФМ металла в качестве инжектора спин-поляризованного тока поляризация в полупроводнике пренебрежимо мала.

Для более эффективной инжекции можно использовать и другие классы ФМ материалов, так называемые «ферромагнитные полуметаллы» – материалы с металлической проводимостью для одного направления спина и диэлектрики для другого направления. Другими словами, это материалы, обладающие 100% спиновой поляризацией. К ним относятся, например, мanganиты определенного состава и сплавы Гейслера. Основным преимуществом данных материалов является их низкая проводимость, так как максимально эффективное инжектирование возможно при условии $S_{sc}/S_{fm} \rightarrow \infty$.

Другое решение данной проблемы было предложено в работе [130]. Предлагалось осуществлять инжекцию (экстракцию спин-поляризованного тока в полупроводник) из полупроводника, используя спин-зависимое поверхностное сопротивление. Реализовать это можно, формируя на границе материалов туннельный переход.

1.4.4. Геометрия ток в плоскости структуры

Прежде всего, надо отметить, что устройства современной полупроводниковой электроники в основном построены с использованием планарной геометрии. Поэтому имеет смысл использовать не только латеральный транспорт (поперек слоев) в локальных участках структуры, но и так называемую геометрию «ток в плоскости» структуры (current-in-plane (CIP) geometry), при которой ток течет вдоль интерфейсов структуры. Как показывают исследования, в этом случае можно ожидать проявления принципиально новых транспортных и магнитотранспортных эффектов, например, связанных с эффектами

переключения токовых каналов [131-133]. Рассмотрим геометрию «ток в плоскости» структуры на примере гибридных структур.

В работе [131] исследовались структуры металл(5н)/SiO₂(2нм)/Si[110] в геометрии «ток в плоскости». На рисунке 1.12 представлены: схематичное изображение структуры, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, температурные зависимости сопротивления и полевые зависимости сопротивления при температуре 300 К.

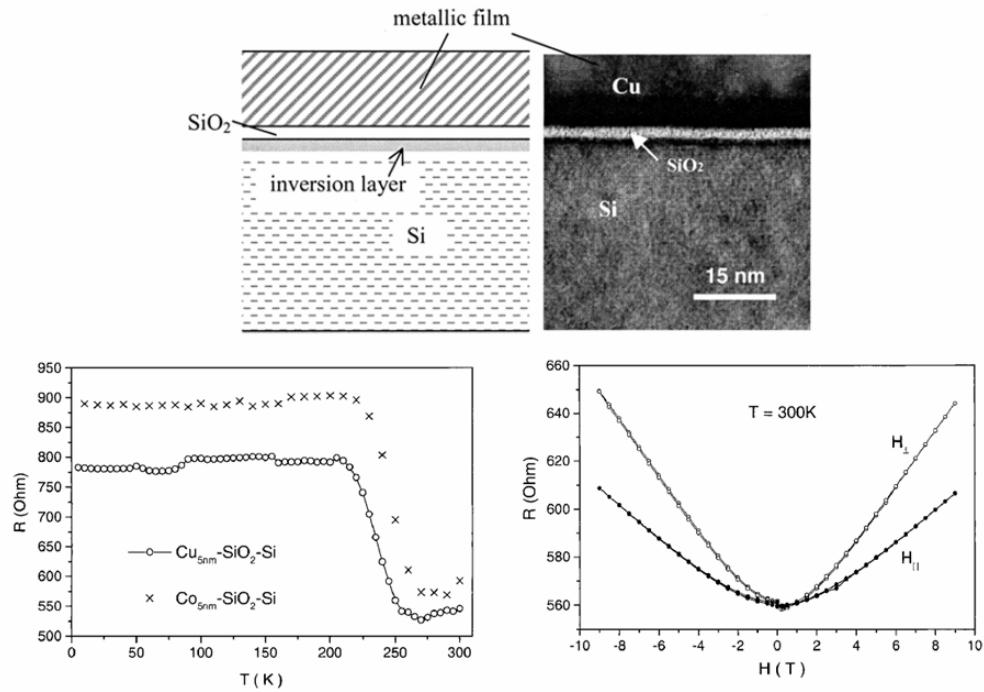


Рисунок 1.12. Схематическое изображение структуры, температурная и полевая зависимости ее сопротивления (рисунок из работы [131]).

Температурную зависимость сопротивления авторы данной работы объясняют переключением токовых каналов между верхней металлической пленкой и инверсионным слоем, формируемом в интерфейсе SiO₂/Si. При высоких температурах происходит инжекция электронов из верхней пленки в инверсионный слой, поскольку инверсионный слой имеет высокую проводимость. С уменьшением температуры количество носителей, попадающих в инверсионный слой, экспоненциально падает, падает и общая проводимость структуры. При определенной температуре (около 200 К) ток течет уже в основном только по верхней металлической пленке. Наличие положительного

магнитосопротивления авторы объясняют действием силы Лоренца на электроны с высокой подвижностью в инверсионном слое [134, 135].

В работе [132] получены схожие результаты для структур $\text{Fe}_3\text{C}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Авторы обнаружили влияние тока смещения на температурную зависимость сопротивления – при более высоких токах переключение токового канала происходит при более высокой температуре (рис. 1.13). Независимо от величины тока смещения, переключение канала происходит согласно сценарию, описанному выше. А увеличение тока смещения приводит к зарядовой аккумуляции в интерфейсе $\text{Fe}_3\text{C}/\text{SiO}_2$, что вызывает увеличение эффективной высоты потенциального барьера между Fe_3C и Si . В связи с этим электронам требуется большая энергия для преодоления потенциального барьера и попадания в высокопроводящий инверсионный слой.

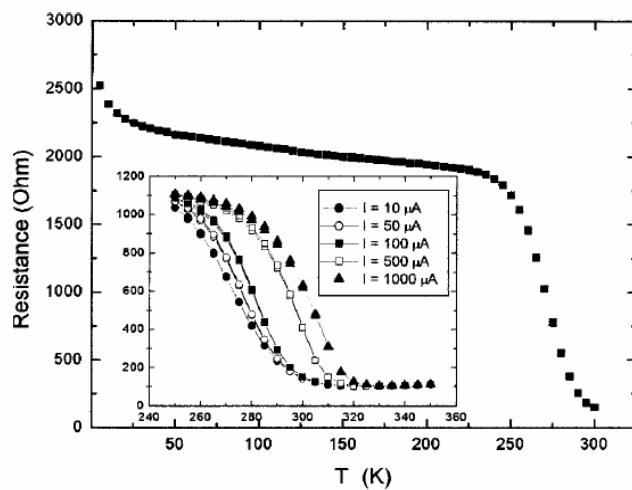


Рисунок 1.13. Температурная зависимость сопротивления структуры $\text{Fe}_3\text{C}/\text{SiO}_2$. На вставке показаны зависимости для разного тока смещения (рисунок из работы [132]).

В работе [133] авторы попытались выяснить следующее: действительно ли при высоких температурах в подобных структурах ток течет в кремниевом инверсионном слое? А также какой механизм отвечает за резкое увеличение сопротивления интерфейса при понижении температуры? Исследование различных структур с разными параметрами верхней пленки позволили им ответить на эти вопросы. В интерфейсе SiO_2/Si образуется барьер Шоттки с обедненным слоем. Для транспорта через барьер Шоттки плотность тока равна:

$$J = T^2 \exp\left(\frac{a\sqrt{V}}{T} - \frac{qJ_B}{kT}\right), \quad (1.15)$$

где V – приложенное напряжение, а J_B – высота барьера. Если транспорт через барьер идет посредством термоактивации, то плотность тока имеет вид:

$$J = V \exp\left(\frac{e}{kT}\right), \quad (1.16)$$

здесь ϵ – энергия активации. Кроме того, возможна диффузия металла (Fe) в диэлектрический слой и саму подложку. Тогда ионы железа образуют ловушки в кремнии с энергией $E_v + 0.4$ эВ. В этом случае происходит туннелирование через интерфейс с участием ловушек, что объясняет низкое сопротивление контакта пленка/объем подложки. При понижении температуры происходит локализация электронов на ионах железа и сопротивление интерфейса увеличивается.

Эти два механизма (термоактивация и туннелирование через ловушки) выделяют как наиболее подходящие для объяснения эффекта переключения токовых каналов.

1.4.5. Гибридные структуры на переменном токе

Немаловажный вопрос – динамические свойства гибридных структур, в частности, электрические свойства на переменном токе. Необходимость исследования импеданса и магнитоимпеданса в магнитных гибридных наноструктурах диктуется, в первую очередь, возможностью их применения в устройствах, работающих на высоких частотах [136-138]. Но, с другой стороны, использование импедансной спектроскопии открывает путь для более пристального взгляда на природу явлений, имеющих место в гибридных структурах. Например, исследования импеданса и магнитоимпеданса позволяют разделить динамические вклады, определяемые процессами переноса заряда и спина, зарядовой и спиновой релаксации в различных участках неоднородных материалов и наноструктур [139]. И опять же, такие знания служат базисом для

построения и совершенствования структур, работающих в высокочастотных устройствах спинtronики. Отметим, что большинство публикаций данной тематики посвящено исследованию магнитных туннельных структур, однако присутствуют и отдельные статьи, рассматривающие поведение гибридных структур на переменном токе в геометрии «ток перпендикулярен плоскости» [140].

1.5. Выводы и постановка задачи

Выше были рассмотрены спин-зависимые явления с разбиением их на четыре класса (группы). Такая классификация имеет право на существование вследствие того, что основным аспектом в спин-зависимых явлениях, по-видимому, является управление зарядовыми или спиновыми степенями свободы посредством магнитных или электрических полей, соответственно. В данной главе была сделана попытка выявить особенности и проблемы в каждой группе.

Первая группа объединяет системы с локализованными зарядами и спиновыми моментами. Понятно, что здесь о переносе заряда и спина речь не идет, но управление может осуществляться путем изменения ферроэлектрического или магнитного порядка. Основной проблемой здесь является поиск механизмов, ответственных за сильное магнитоэлектрическое взаимодействие. Хорошим модельным объектом, на котором можно исследовать такие механизмы, являются редкоземельные оксибораты со структурой хантита $RMe_3(BO_3)_4$. Поскольку данное соединение содержит две магнитные подсистемы (4-f и 3-d ионов, либо немагнитные ионы Al, Ga, Sc), то полезным видится подход, когда одна подсистема постепенно исключается путем замещения магнитных ионов немагнитными. Важно отметить, что замещение в подсистеме катионов малого радиуса также может приводить к изменению магнитоэлектрического эффекта.

Во второй группе, характеризующейся переносом заряда при наличии локализованных спиновых моментов, основным условием является

возникновение в системе областей, обладающих различным типом проводимости и магнитным упорядочением (фазовое расслоение). Принципиальным является изменение размеров этих областей под действием магнитного поля. Основной проблемой здесь является отсутствие полного понимания механизмов, приводящих к фазовому расслоению, и роли такого неоднородного состояния в проявлении богатого спектра необычных физических свойств. Сложившаяся ситуация заставляет расширять круг поиска материалов с фазовым расслоением и новых экспериментальных методов их исследования.

Для третьей группы (в которой рассматриваются системы со свободными зарядами и спиновыми степенями свободы) показано, что такая ситуация лучше всего реализуется в планарных многослойных структурах. Спин-зависимые эффекты, принадлежащие этой группе, проявляются наиболее ярко в наноразмерных магнитных структурах. Прежде всего, это многослойные пленки с чередующимися ферромагнитными и немагнитными металлическими слоями структуры, а также структуры из ферромагнитных металлических пленок, разделенных тонким слоем диэлектрика, – так называемые магнитные туннельные структуры. В принципе, для поиска спин-зависимых эффектов можно строить структуры любых типов, здесь открывается широкое поле действия для исследователей. Кроме всего прочего, тонкопленочные структуры являются весьма чувствительны к различного рода воздействию: СВЧ, оптическое облучение и т.п. Важным моментом в исследовании планарных структур является и геометрия эксперимента. К настоящему времени геометрия, когда ток течет в плоскости вдоль интерфейсов структуры (геометрия «ток в плоскости структуры») используется весьма редко, поэтому возможность обнаружения новых спин-зависимых эффектов весьма высока.

В четвертой группе, где рассматривается перенос спиновых моментов без переноса электрического заряда, показано, что такой эффект в стационарных полях возможен лишь в комбинации с классическим электрическим током и при наличии внешних магнитных и электрических полей. Наиболее ярко эта группа представлена явлением спинового эффекта Холла.

Приведенные выше аспекты определили круг вопросов, которые явились предметом настоящей работы.

1. Провести исследования термодинамических и магнитоэлектрических свойств в редкоземельных оксиборатах со структурой хантита. В качестве модельных объектов выбрать кристаллы с замещением как по катионам большого радиуса, так и по катионам малого радиуса: $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$.
2. Экспериментально исследовать магнитные, резонансные, электрические и магниторезистивные свойства в зависимости от внешних воздействий манганита $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$. Используя детектирование резонансного СВЧ индуцированного изменения электросопротивления, исследовать взаимосвязь магнитных и электрических свойств в манганитах.
3. Так как уникальные свойства манганитов обусловлены наличием ионов марганца различной валентности, то встает вопрос об исследовании физических свойств в системах, где изначально содержаться ионы марганца переменной валентности. В качестве такого объекта выбрать манганит $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ со структурой зензинита. Исследовать структурные, термодинамические, электрические и диэлектрические свойства $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$. Проанализировать корреляцию магнитной и электрической подсистем.
4. С использованием планарной геометрии, когда ток течет вдоль интерфейсов структуры (геометрия «ток в плоскости структуры») исследовать явления спин-зависимого электронного транспорта в магнитной туннельной структуре на основе материала манганита, а также явления электронного магнитозависимого транспорта в гибридной структуре металл/ $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$. Исследовать отклик и поведение этих структур в случае внешних комбинированных воздействий (стационарный и переменный транспортный ток, магнитное поле и оптическое облучение).

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

2.1. Экспериментальные методы исследования спин-зависимых эффектов

Поставленные в работе задачи и выбор объектов исследований определили набор используемых нами экспериментальных методов. Очевидно, что методы исследований должны соответствовать определенным требованиям, прежде всего, обладать высокой чувствительностью и информативностью.

Все исследования магнитных, калорических, магнитоэлектрических и часть транспортных свойств материалов проводились на широкофункциональной серийной установке, предназначеннной для исследования физических свойств твердых тел (PPMS-9, Quantum Design).

Процессы электронного фазового расслоения в мanganитах оказалось удобно исследовать методом магнитного резонанса.

При исследовании многослойных структур основными используемыми методами являлись: исследование транспортных и магнитотранспортных свойств, а также исследование отклика систем на комбинированное воздействие транспортного тока, магнитного поля и оптического излучения.

Измерения магнитострикции проводились в международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

Кроме того, использовался широкий набор вспомогательных экспериментальных методик, которые помогали характеризовать структуру и микроструктуру исследуемых образцов, а также определять их основные свойства. Для характеристики структурных свойств монокристаллов использовались: рентгеновский монокристальный дифрактометр SMART APEX II, порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE и порошковый рентгеновский дифрактометр PANalytical, позволяющий проводить исследования в диапазоне температур 300–1000 К. Толщина тонкопленочных структур контролировалась с помощью стандартного метода рентгеновской

флуоресценции. Микроструктура образцов исследовалась методами электронной микроскопии и атомно-силовой зондовой силовой микроскопии. Для этих целей использовались просвечивающий JEOL JEM-2100 и растровый JEOL JSM7001F электронные микроскопы с устройствами для приготовления образцов Gatan Precision Etching/Coating System (PECS), Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS), атомно-силовой микроскоп Solver P47.

Рассмотрим подробнее оборудование и методики, созданные либо модернизированные в результате выполнения данной работы.

2.1.1. Установка для исследования физических свойств твердых тел

Для исследования магнитных, калорических и транспортных свойств исследуемых объектов в данной работе использовалась серийно выпускаемая установка по исследованию физических свойств твердых тел (PPMS-9, Quantum Design). Данная установка позволяет проводить измерения в диапазоне температур 2-400 К и магнитных полях до 9 Тл.

Магнитная вставка представляет собой вибрационный магнетометр, имеющий чувствительность 10^{-6} ему.

Калориметрическая вставка используется для измерения теплоемкости релаксационным методом.

Вставка для измерения транспортных свойств обладает следующими характеристиками: диапазон токов (5 нА – 5 мА); диапазон измеряемых напряжений (20 нВ – 95 мВ); чувствительность (20 нВ).

Для исследования магнитоэлектрических свойств мультиферроиков возникла задача исследования изменения поляризации под влиянием магнитного поля (прямой магнитоэлектрический эффект). Такая методика была создана на базе PPMS-9.

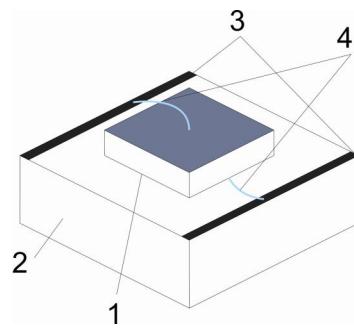


Рисунок 2.1. 1 - исследуемый образец, 2 - подложка, 3 - электрические контакты, 4 - соединительные провода.

Исследуемый образец приготавливается в виде плоскопараллельной пластинки, длина и ширина которой были примерно в 10 раз больше её толщины. Максимальный линейный размер не превышал 15 мм. Обе поверхности пластиинки были отполированы до оптического блеска (шероховатость ~ 1 мкм). Затем наносились токопроводящие контакты на обе стороны пластиинки, предварительно обезжирив и очистив от загрязнения поверхности. В целях большей механической надежности подводящих контактов исследуемый образец приклеивался на диэлектрическую подложку, как показано на рисунке 2.1. Для уменьшения тока утечки между образцом и подложкой помещалась пластиинка слюды. Затем исследуемый образец закреплялся на измерительную вставку (рисунок 2.2).

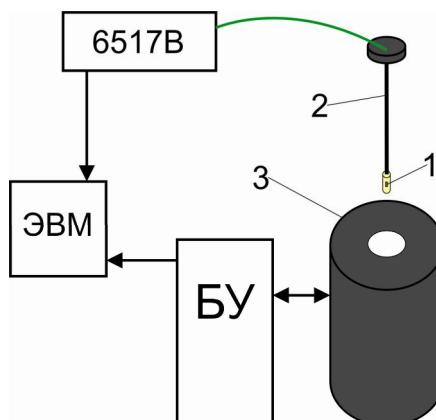


Рисунок 2.2. 1 - измерительная ячейка, 2 - вставка, 3 - криостат со сверхпроводящим магнитом, БУ - блок управления PPMS, 6517В - электрометр, ЭВМ - устройство сбора данных.

Измерения поляризации проводились статическим методом, путем измерения электрического заряда с помощью электрометра «Kithly 6517B» в режиме непрерывной записи показания величины электрического заряда с поверхностей измеряемого образца при изменении температуры и магнитного поля, блок-схема установки приведена на рисунке 2.2.

2.1.2. Спектрометры магнитного резонанса

Как известно, методы магнитного резонанса (ЭПР, ФМР, АФМР) являются одними из самых чувствительных инструментов исследования магнитной неоднородности веществ. Спектры магнитного резонанса способны нести информацию о строении и электронной структуре локальных неоднородностей и их основных параметрах – обменных, анизотропных и др. Спектры дают представление о несобственных механизмах релаксации магнитных возбуждений, связанных с неоднородностью исследуемой системы. В случае макроскопических неоднородностей метод магнитного резонанса позволяет определить, имеет ли место химическое разделение фаз или происходит электронное фазовое расслоение, а также определить топологию неоднородностей.

Принципиальная блок-схема экспериментальной установки для исследований спектров магнитного резонанса приведена на рисунке 2.3. СВЧ часть спектрометра обеспечивает радиочастотную накачку исследуемой системы и содержит такие необходимые элементы, как СВЧ генератор (1), вентиль (2, 5), аттенюатор (3), циркулятор (4), резонатор (7), детектор (6). Спектрометр имеет сменные резонаторы, позволяющие работать на частотах $\nu = 9, 26, 35$ ГГц. Резонаторы обладают высокой добротностью ($Q \sim 3000$ при температуре жидкого гелия).

Резонатор крепится на конце специально сконструированной криогенной вставки, которая помещается внутрь гелиевого криостата. Возможный температурный диапазон при исследованиях $T = 4.2 \div 400$ К. Регулировка температуры в процессе измерений осуществляется изменением температуры

потока хладагента (азот или гелий) из транспортного дьюара. Для этого газ пропускают через теплообменник (ТО), температура которого задаётся нагревателем. Нагреватель управляется терморегулятором (ТР). Для контроля температуры используется термопара Au/Fe-хромель, один из спаев которой находится непосредственно рядом с измеряемым образцом, другой спай термостабилизирован. Криостат размещён между полюсами электромагнита ФЛ-1. Блок питания магнита (БПМ) позволяет получать магнитные поля напряженностью до 12 кЭ.

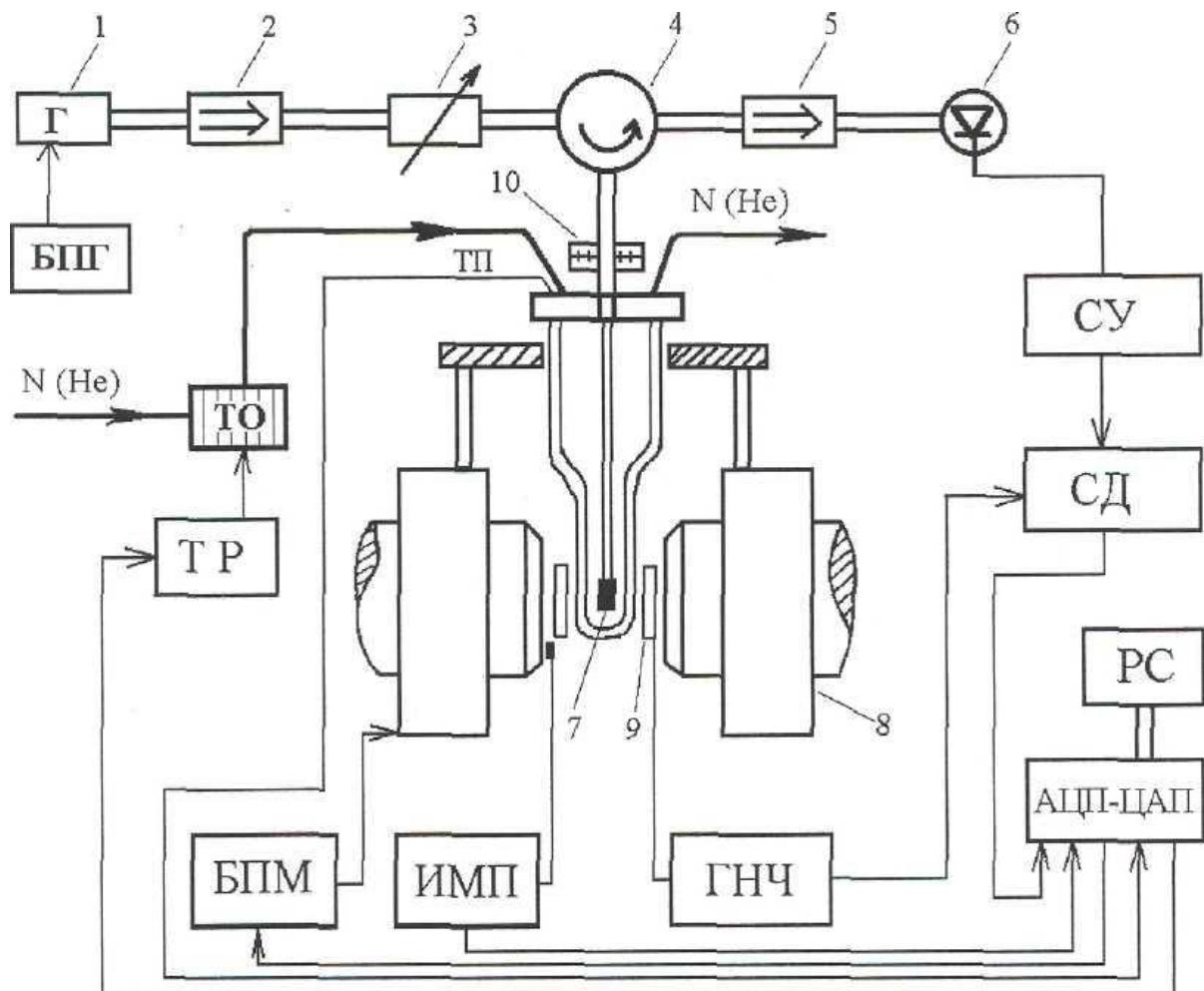


Рисунок 2.3. Блок-схема спектрометра магнитного резонанса. 1 - СВЧ генератор с блоком АПЧ; 2, 5 - вентили; 3 - аттенюатор; 4 - циркулятор; 6 - детектор; 7 - резонатор с образцом; 8 - электромагнит ФЛ-1; 9 - катушки модуляции; 10 - устройство вращения образца; ИМП - измеритель магнитного поля; БПМ - блок питания магнита; СУ - селективный усилитель; СД - синхронный детектор; ГНЧ - генератор низкой частоты; БПГ - блок управления СВЧ генератором; ТП - термопара; ТО - теплообменник; ТР - терморегулятор; АЦП-ЦАП - плата ввода-вывода; РС - персональный компьютер.

Для измерения величины напряженности магнитного поля H используется термостабилизированный датчик Холла с блоком электроники (ИМП). В спектрометре используется способ регистрации спектров, построенный по схеме ВЧ модуляции внешнего магнитного поля. Все процессы записи спектров и управления спектрометром автоматизированы с использованием платы ввода-вывода (АЦП-ЦАП).

Также в данной работе использовался «спектрометр магнитного резонанса с импульсным магнитным полем». Спектрометр имеет диапазон рабочих полей до 100 кЭ, диапазон частот от 25 до 140 ГГц и позволяет производить измерения в интервале температур от 4.2 К до 300 К. Такие параметры позволяют наблюдать с его помощью магнитный резонанс в различных типах магнетиков, в том числе имеющих большое начальное расщепление в спектре, и позволяют изучать их анизотропные свойства и особенности поведения в полях, близких к критическим.

Автоматизированный спектрометр создан [141] на базе спектрометра, в котором для регистрации спектра использовался запоминающий осциллограф С8-17, а для измерения мгновенных значений магнитных полей применялся дополнительный ФМР-спектрометр с двумя образцами-датчиками поля. Резонансные магнитные поля в этом спектрометре создавались измерительным соленоидом, соединенным последовательно с рабочим.

Весь частотный диапазон спектрометра перекрывается генераторами Ганна, стандартными генераторами – Г4-156, Г4-141, Г4-142, Г4-161 и набором ламп обратной волны. Требование необходимой широкополосности спектрометрической части удовлетворяется использованием закороченного волновода с поперечным сечением $7,2*3,4$ мм^2 , в котором на высоких частотах устанавливается многомодовый режим. Образец находится вблизи закорачивающего поршня в пучности магнитного поля.

2.1.3. Установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на постоянном токе

Установка PPMS-9 позволяет проводить исследования транспортных и магнитотранспортных свойств в двух-зондовой и четырех-зондовой геометриях в температурном диапазоне 2-400 К и в магнитных полях до 90 кЭ. Однако диапазон возможных токов и напряжений у нее ограничен, что накладывает определенные ограничения на проведение исследований определенного характера. Чтобы снять часть таких ограничений и расширить функциональные возможности метода, была создана установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств материалов и многослойных структур.

Установка укомплектована измерительно-питающим устройством (ИПУ) производства Keithley Instruments, Inc., Model 2400 SourceMeter. Для исследований в диапазоне температур 4.2 – 350 К использовался гелиевый криостат с устройством регулировки температуры, обеспечивающим точность до 0.1 К. Криостат оборудован кварцевым оптическим окном. Магнитное поле создавалось электромагнитом, диапазон магнитных полей составлял 0-12 кЭ.

Также установка укомплектована несколькими источниками оптического излучения: полупроводниковые лазеры с длинами волн 980 и 675 нм мощностью 500 и 1000 мВт, соответственно, галогеновая лампа накаливания мощностью 100 Вт в комплексе с призменным монохроматором производства Carl Zeiss. Для измерения спектра лампы применялся измеритель мощности лазерного излучения COHERENT FIELDMAXII – ТО.

Кроме того, для исследования отклика структуры на воздействие оптического излучения в зависимости от координаты и площади пучка облучения нами была подготовлена регулируемая диафрагменная щель с возможностью перемещения по оси x с точность 0,5 мм. Процесс измерений в установке полностью автоматизирован с использованием пакета LabView. Блок схема установки показана на рисунке 2.4.

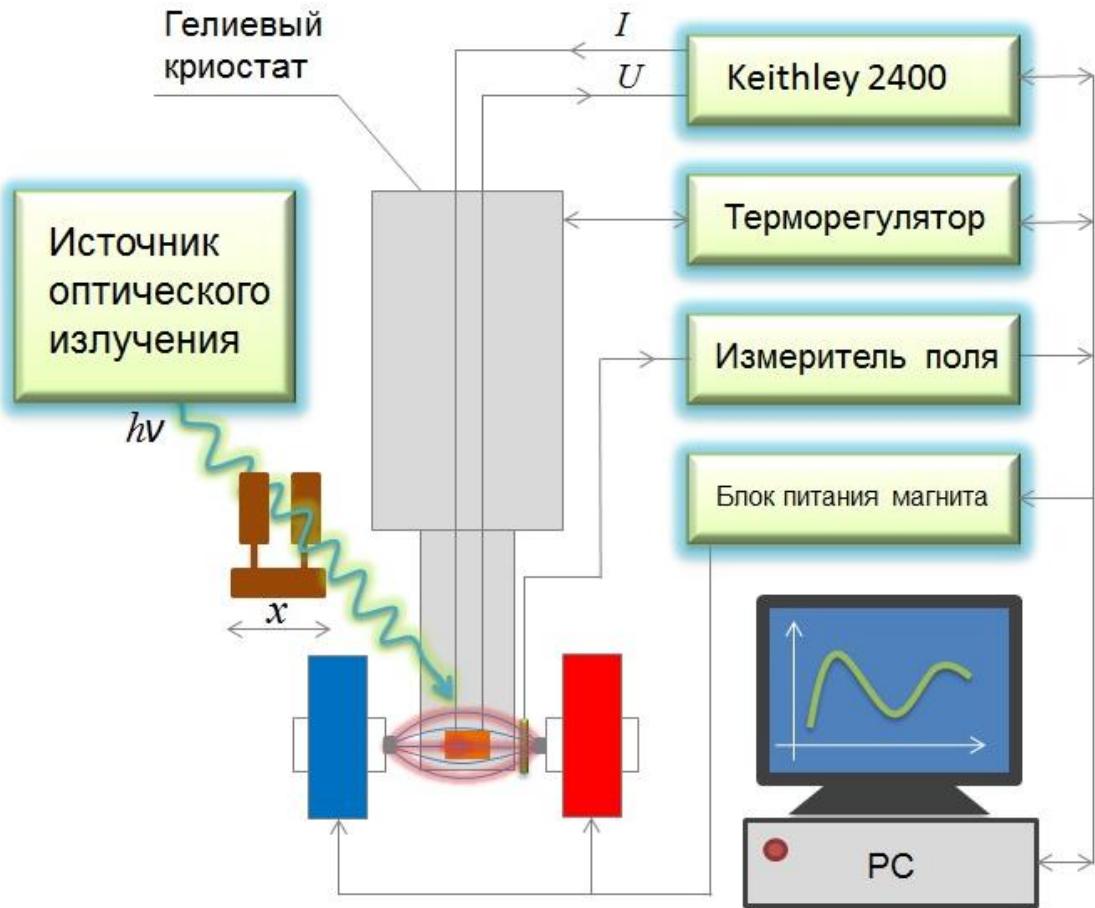


Рисунок. 2.4 Блок-схема установки для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на постоянном токе.

2.1.4. Установка для прецизионных исследований транспортных, магнитотранспортных и диэлектрических свойств структур на переменном токе

Для исследования импеданса, магнитоимпеданса и комплексной диэлектрической проницаемости была создана установка, блок-схема которой показана на рисунок 2.5. Она базируется на двух анализаторах иммитанса (LCR – метрах) производства Agilent Technologies, E4980 и 4287, что позволяет проводить измерения в диапазоне частот от 20 Гц до 3 ГГц. Как и в случае с описанной выше установкой, здесь использовался стандартный электромагнит ФЛ-1 с диапазоном полей 0-12 кЭ и аналогичный гелиевый криостат, только без

оптических окон. Процесс измерений в установке полностью автоматизирован с использованием пакета LabView.

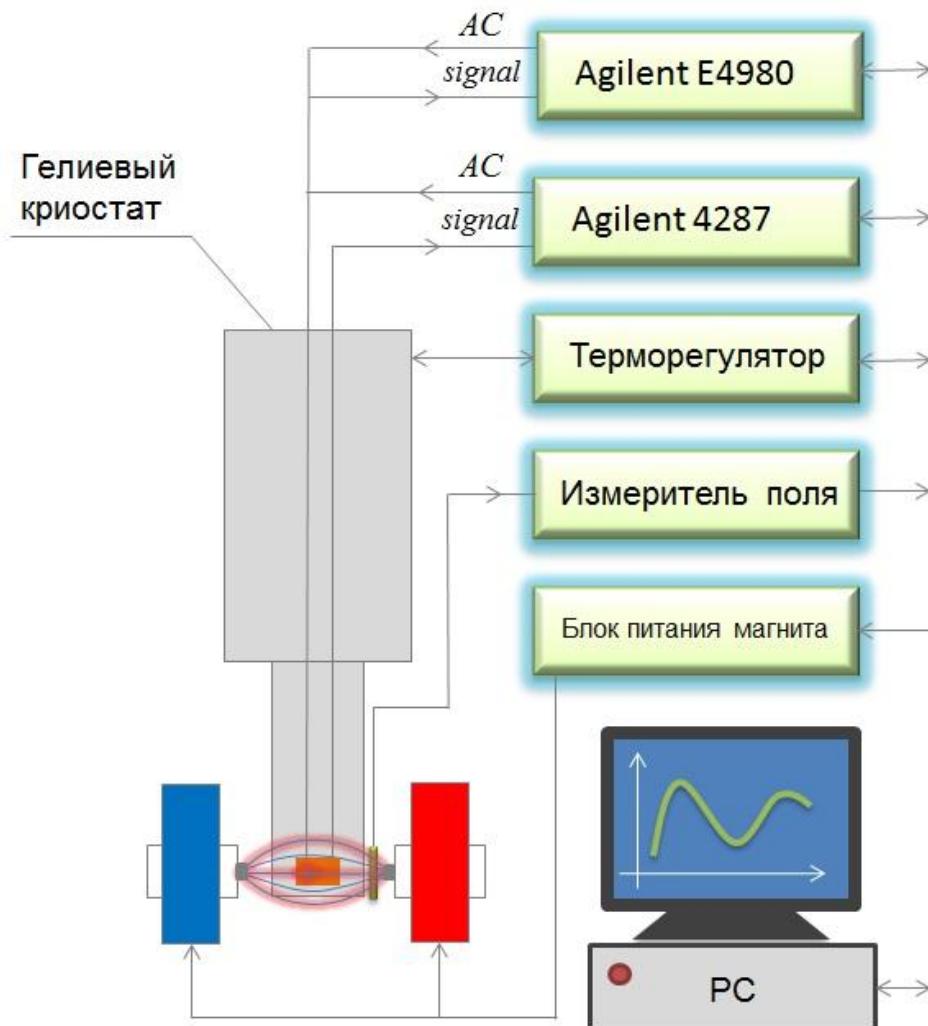


Рисунок 2.5 Блок-схема установки для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств структур на переменном токе.

2.2. Синтез кристаллов, технологии приготовления образцов

2.2.1. Редкоземельные оксибораты со структурой хантита

Метод выращивания редкоземельных ферроборатов со структурой хантита был разработан группой под руководством Л.Н. Безматерных (лаб. РСЭ, ИФ СО РАН). До этого выращивались только монокристаллы тригональных

алюмоборатов $RAI_3(BO_3)_4$, причем, как правило, из растворов-расплавов на основе тримолибдата калия $K_2Mo_3O_{10}$ – Bi_2O_3 . Этой группой для выращивания $RFe_3(BO_3)_4$ были предложены новые растворы-расплавы на основе тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$ – Bi_2O_3 [142]. Оказалось, что в этих растворах-расплавах Bi_2O_3 и MoO_3 связаны сильнее, чем K_2O_3 и MoO_3 . В следствие чего замещение редкоземельного элемента висмутом и молибденом в выращиваемом кристалле невелико.

Все оксибораты были выращены по схожей технологии. Монокристаллы выращивались в две стадии. Сначала в режиме спонтанного зарождения выращивались кристаллы размером ~ 1 мм. Визуально качественные кристаллы использовались в дальнейшем как затравки. На следующей стадии кристаллы выращивались на затравках с понижением температуры, так чтобы скорость роста не превышала 1 мм/день. В конце роста кристаллы охлаждались до комнатной температуры со скоростью не более $100^0C/ч$. В результате получались объемные кристаллы с размерами $\sim 10 \times 10 \times 10$ мм. Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре подтвердил состав и установил, что все выращенные хантиты имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе $R32$.

2.2.2. Монокристаллы мanganитов

Все рассматриваемые монокристаллы мanganитов были синтезированы К.А. Саблиной (лаб. РСМУВ, ИФ СО РАН). Среди мanganитов со структурой перовскита, мы остановили свой выбор на системе $(Ln_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq y \leq 1$). Выбор ионов Pb диктовался особенностью технологии синтеза. Использовался метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава, особенность заключалась в том, что PbO и PbF_2 использовались в качестве растворителя и, в то же время, обеспечивали содержание примеси Pb в кристаллах. Состав шихты из La_2O_3 , Eu_2O_3 , MnO_2 и растворителя готовился таким образом, чтобы обеспечить необходимое соотношение La и Eu , а также

концентрацию Pb x~0.3. Кристаллы выращивались в платиновом тигле. Выбранный технологический режим обеспечивал получение кристаллов со средним размером $3\times3\times3$ мм³. Рентгеновский анализ полученных монокристаллов подтвердил состав и показал, что монокристаллические образцы всех составов представляют собой однофазные перовскиты. Образцы для исследований изготавливались в форме пластинок размерами $3\times2\times0.1$ мм³, поверхности пластинок полировались.

Монокристаллы мanganитов $Pb_3Mn_7O_{15}$, как номинально чистые, так легированные ионами Ga, Ge и Fe были выращены методом кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве раствора использовался PbO, известный как эффективный растворитель для многих оксидных соединений и позволяющий исключить вхождение неконтролируемых примесей в матрицу решетки. Синтез монокристаллов начинался с нагрева в платиновом тигле смеси оксидов PbO, Mn₂O₃ и Ga₂O₃(GeO₂, Fe₂O₃) до температуры $T \approx 1000^{\circ}\text{C}$ за 4 часа. Затем тигель медленно охлаждался до 900°C со скоростью $2^{\circ}/\text{час}$. После плавки печь отключалась и остывала до комнатной температуры. Выращенные кристаллы извлекались механическим способом и имели форму гексагональных пластинок черного цвета с «диаметром», достигающим 20 мм, и толщиной ~ 1 мм.

2.2.3. Магнитная тунNELьная структура ферромагнитный металл/диэлектрик/ферромагнитный металл

Магнитная тунNELьная структура типа *ферромагнитный металл/диэлектрик/ферромагнитный металл* была предоставлена нам для исследований коллегами из Чангвонского национального университета (Changwon National University, School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon, Korea). ТунNELьная структура была приготовлена методом импульсного лазерного напыления на подложке SiO₂ (001) с использованием La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) и Si мишеней. LSMO мишень изготавливается из аналитически чистых оксидов методом твердофазного синтеза с повторяющейся

многократно процедурой растирания и отжига спрессованной таблетки при 1200°C в течение 24 часов на воздухе. На подложку SiO_2 , нагретую до 500°C, последовательно наносились слои Si (5 нм) и LSMO (100 нм). Непосредственно после нанесения слоев структура отжигалась в кислородной атмосфере при 800°C в течение 1 часа. В результате выбранного технологического процесса состав структуры оказывался следующим: нижний слой – моносилицид марганца (MnSi); верхний слой – пленка LSMO; на границе раздела – обедненный слой манганита с недостатком марганца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-\delta}\text{O}_3$ ($\text{LSM}_{1-\delta}\text{O}$) (см. рис. 2.6). Таким образом, окончательный состав туннельной структуры – LSMO(100 нм)/ $\text{LSM}_{1-\delta}\text{O}$ (5 нм)/MnSi(10 нм).

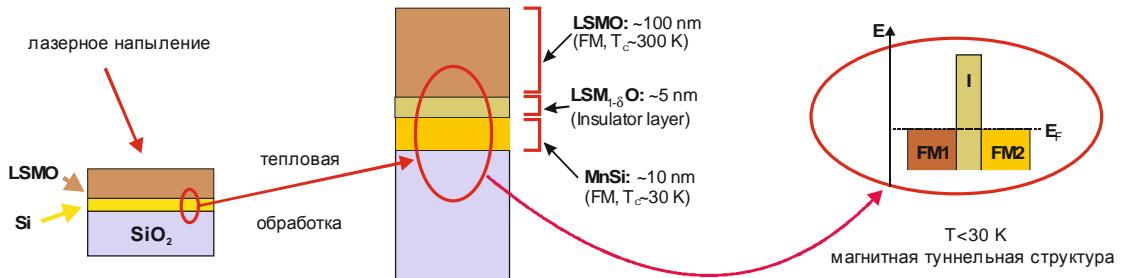


Рисунок 2.6 Процедура получения и состав магнитной туннельной структуры *ферромагнитный металл/диэлектрик/ферромагнитный металл*.

Причиной формирования такого состава структуры является большой коэффициент диффузии Mn в Si [143]. Было показано, что при температурах выше 400°C нанесение Mn на кремниевую подложку приводит к формированию однородной пленки силицида марганца [144]. Обедненный слой манганита в полученной структуре является диэлектриком и играет роль потенциального барьера между двумя электродами MnSi и LSMO. Измерения магнитных и транспортных свойств показывают, что пленка манганита переходит в ферромагнитное состояние при температурах ~ 300 К, имеет проводимость полупроводникового типа с особенностями, характерными для

нестехиометрических составов и для наличия микроструктуры пленки, определяющей туннельный вклад в проводимость и магнитосопротивление.

Структура и микроструктура образцов исследовалась методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Электронная микроскопия не выявила наличие какой-либо микроструктуры на пленке LSMO. Рентгенограмма показала наличие фундаментальных пиков (00l) SiO_2 подложки и пики-спутники от LSMO пленки, чьи позиции соотносятся с её (110) ориентацией. Набор экспериментальных данных позволяет заключить, что верхняя пленка манганита, вероятнее всего, является текстурированной. Каких-либо пиков, соответствующих присутствию в структуре Si или силицидов, обнаружено не было. Это связано, по-видимому, с малой толщиной нижнего слоя в структуре. Возможно, что более интенсивные пики от SiO_2 и LSMO не позволяют разрешить заведомо более слабые пики, соответствующие нижнему слою в структуре (как мы предполагаем, силициду марганца).

Для проведения транспортных и магнитотранспортных исследований в геометрии «ток в плоскости» из структуры вырезались пластинки размером $4 \times 2 \text{ мм}^2$. На поверхности пластинок формировались либо два, либо четыре электрических контакта в зависимости от выбранной схемы измерений. Контакты формировались с использованием токопроводящего двухкомпонентного клея с наполнителем из серебра.

2.2.4. Гибридная структура ферромагнитный металл/диэлектрик/полупроводник

В соответствии с приведенной постановкой задачи – поиск и исследование новых проявлений спин-поляризованного электронного транспорта в гибридных структурах – мы остановили свой выбор на системе *ферромагнитный металл/диэлектрик/полупроводник*. Совместно с лабораторией ФМЯ ИФ СО РАН (С.Н. Варнаковым) были получены гибридные структуры $\text{Fe}/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$. В качестве подложки была взята пластина кремния, легированная бором и, следовательно, обладающая проводимостью р-типа (удельное сопротивление – 5-10 Ohm^*cm).

Для синтеза структуры использовалась полированная грань (100). Предварительно поверхность подложки очищалась путем химического травления и термических обработок, затем создавался искусственный оксидный слой толщиной ~ 1 нм, а после напылялся слой железа методом термического испарения в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [145]. Таким образом были получены структуры с толщинами пленки Fe 5, 8 и 12 нм.

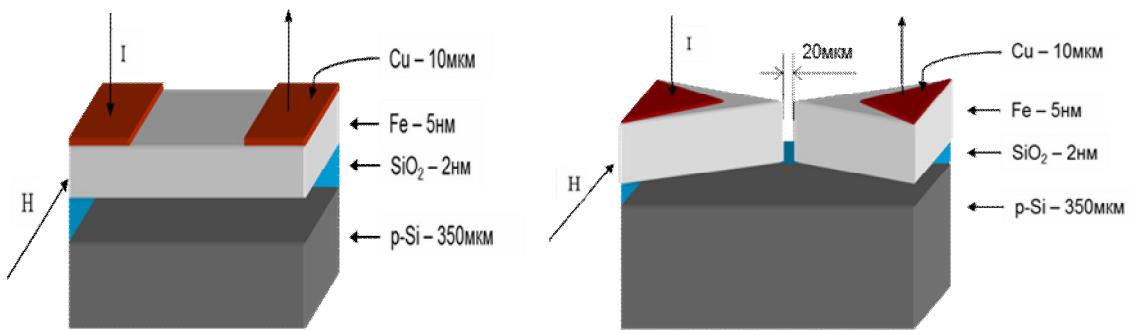


Рисунок 2.7. Экспериментальная геометрия исследования гибридной структуры Fe/SiO₂/p-Si (слева) и планарного устройства (справа).

Для исследования транспортных и магнитотранспортных свойств в геометрии «ток в плоскости» на верхней поверхности структуры (пленке железа) были сформированы омические контакты с использованием двухкомпонентного эпоксидного клея с наполнителем из мелкодисперсного серебра. Расстояние между контактами составляло 4 мм. Образцы для исследований были разрезаны на прямоугольники 3×8 мм². Экспериментальная геометрия представлена на рисунке 2.7. Также нами было подготовлено простейшее планарное устройство, изготовленное на основе структуры. Из сплошной пленки железа на поверхности структуры формировались два электрода, разделенные щелью 20 мкм (рисунок 2.7). Необходимая топология рисунка электродов была получена с использованием координатографа оригинальной конструкции.

2.3. Основные результаты к главе 2

- 1) На базе установки PPMS-9 создана методика для исследования магнитоэлектрических свойств твердых тел. Эта методика позволяет измерять прямой магнитоэлектрический эффект в диапазоне температур 5–350 К и магнитных полях до 90 кЭ.
- 2) Создана установка для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств материалов и структур. Процесс исследований на установке полностью автоматизирован. Основные характеристики установки: диапазон токов ± 1.05 А; диапазон измерительных напряжений ± 100 В; диапазон магнитных полей ± 12 кЭ; температурный диапазон 4.2÷350 К.
- 3) Создана установка для прецизионных исследований транспортных, магнитотранспортных и диэлектрических свойств материалов и структур на переменном токе. Основные характеристики установки: частота 20 Гц – 3 ГГц; диапазон магнитных полей -12÷12 кЭ; температурный диапазон 4.2÷350 К.
- 4) Подготовлены монокристаллы редкоземельных оксиборатов для исследования магнитных, магнитоэлектрических, магнитодиэлектрических и магнитострикционных свойств. Проведена их характеристизация.
- 5) Подготовлены монокристаллы мanganитов для исследования магнитных, магнитотранспортных и магниторезонансных свойств. Проведена их характеристизация.
- 6) Подготовлены магнитные тунNELьные структуры для исследования транспортных и магнитотранспортных свойств в геометрии «ток в плоскости».
- 7) Получены магнитные гибридные структуры Fe/SiO₂/Si с различной толщиной верхней пленки железа и простейшее планарное устройство, изготовленное на основе структуры. Проведена характеристизация структур Fe/SiO₂/Si.

ГЛАВА 3. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИБОРАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА

В этой главе рассмотрим системы с локализованными зарядами и спиновыми моментами. Спин-зависимые эффекты в таких системах проявляются в перераспределении спиновой (зарядовой) плотности при управлении электрическим (магнитным) полем. И основной задачей здесь является поиск механизмов, ответственных за сильное магнитоэлектрическое взаимодействие. Как было продемонстрировано в первой главе, хорошим модельным объектом, на котором можно исследовать такие механизмы, являются редкоземельные оксибораты со структурой хантита $RM_3(BO_3)_4$.

В высоких температурах кристаллы имеют нецентросимметричную пространственную группу $R32$ (D_{3h}^7) (структура минерала хантита $CaMn_3(CO_3)_4$). Элементарная ячейка изображена на рисунке 3.1.

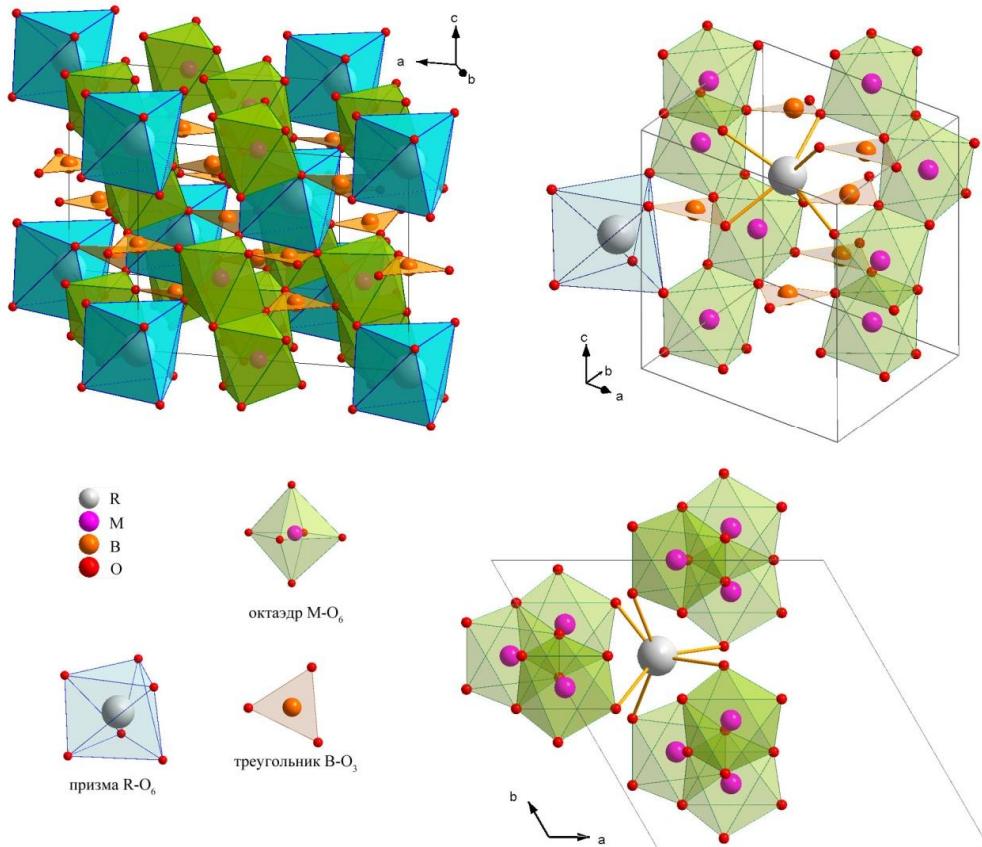


Рисунок 3.1. Элементарная ячейка боратов $RM_3(BO_3)_4$ и ее элементы.

Катионы малого радиуса (ионы металла Me) окружены шестью ионами кислорода, которые формируют слегка искаженный октаэдр. Каждый из октаэдров имеет два общих ребра с соседними по оси с октаэдрами, формируя, таким образом, геликоидальную цепочку вдоль оси с. Катионы большого радиуса (редкоземельный элемент R) заключены в немного скрученную призму с треугольным основанием, сформированную шестью ионами кислорода, которые также принадлежат трем геликоидальным цепочкам. Помимо всего прочего, геликоидальные цепочки связаны друг с другом посредством треугольников B-O₃.

В магнитном отношении ферробораты являются антиферромагнетиками с двумя взаимодействующими магнитными подсистемами (редкоземельной и железной). Железная подсистема упорядочивается при $T_N=30-40$ К. Редкоземельная подсистема подмагничена *f-d* взаимодействием и дает существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов. А от магнитной анизотропии, как было показано в главе 1, существенно зависит магнитоэлектрический эффект.

Поскольку данное соединение содержит две магнитные подсистемы (4-*f* и 3-*d* ионов), то для понимания механизмов магнитоэлектрического взаимодействия может быть полезным исследование оксиборатов с замещением в подсистеме катионов как большого, так и малого радиусов. Ниже представлены исследования магнитоэлектрических свойств двух классов оксиборатов – ферроборатов Sm_{1-x}La_xFe₃(BO₃)₄ и алюмо-галлоборатов HoAl_{3-x}Ga_x(BO₃)₄.

3.1. Магнитные и магнитоэлектрические свойства ферроборатов Sm_{1-x}La_xFe₃(BO₃)₄

Интерес к SmFe₃(BO₃)₄ обусловлен тем, что среди всех однокомпонентных ферроборатов в нем был обнаружен наибольший магнитоэлектрический эффект [31], а также гигантский магнитодиэлектрический эффект [41]. Вся информация о спектроскопических, магнитных, резонансных, магнитоэлектрических и

магнитоупругих свойствах [31, 41, 146-149] свидетельствует о том, что магнитные моменты ионов железа в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитно упорядочиваются при $T_N = 32$ К и лежат в базисной плоскости *ab*. Также в базисной плоскости находятся магнитные моменты ионов самария, подмагниченные обменным полем со стороны железной подсистемы.

Для понимания особенностей, обусловленных ионами Sm^{3+} в формировании магнитной структуры, спонтанной поляризации, магнитоэлектрической поляризации и гигантского магнитодиэлектрического эффекта, может дать полезную информацию последовательное замещение его другим редкоземельным элементом. В частности, удобным замещающим элементом является лантан. Во-первых, он немагнитный, а значит, не будет оказывать влияние на магнитную анизотропию в кристалле $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Во-вторых, он имеет наибольший среди редкоземельных элементов ионный радиус, а это может повлиять на подвижность катионов в локальном анионном окружении, что, в свою очередь, может привести к изменению магнитоэлектрических свойств.

3.1.1. Магнитные свойства $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Для исследования были выбраны кристаллы $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (с $x = 0, 0.5$ и 0.75). Прежде всего остановимся на характеризации образцов. Как было показано в первой главе, при высоких температурах все кристаллы семейства $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе *R32*. В соединениях с большим ионным радиусом ($\text{R} = \text{La-Sm}$) эта структура неизменна вплоть до низких температур, тогда как в соединениях с малым ионным радиусом ($\text{R} = \text{Eu-Er}$) имеет место структурный фазовый переход $\text{R32} \rightarrow \text{P}3_121$, температура которого возрастает с уменьшением ионного радиуса [50]. Очевидно, что легирование ионов La (ионный радиус которых больше радиуса ионов Sm^{3+}) приведет к эффективному увеличению радиуса редкоземельного катиона, а значит, к отсутствию структурного перехода в $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. В связи с этим полученные рентгенограммы были

проанализированы из расчета тригональной структуры *R*32. Для образцов $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ были определены параметры решетки [150], которые представлены в таблице 3.1, в сравнении с параметрами для номинально чистого монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, взятыми из работы [50]. Как видно из таблицы, параметры решетки линейно увеличиваются по мере увеличения концентрации ионов La. Это подтверждает то, что ионы La содержаться в матрице кристалла в соответствии с химической формулой.

Таблица 3.1. Параметры решетки монокристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 293$ К.

	$x=0$ [50]	$x=0.5$ [150]	$x=0.75$ [150]
a (Å)	9.5663	9.5990	9.6077
c (Å)	7.5896	7.6167	7.6276
Volume (Å ³)	601.5	607.78	609.76

На рисунке 3.2 представлены температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $x = 0; 0.5$ и 0.75 . Измерение намагниченности производилось в магнитном поле 1 кЭ, направленном вдоль кристаллографической оси *c* $M_{||}(T)$, и в базисной плоскости, вдоль так называемой кристаллофизической оси *b* $M_{\wedge}(T)$, которая перпендикулярна осям *a* и *c*. В парамагнитной области для всех трех образцов намагниченность изотропна и подчиняется закону Кюри-Вейсса. Экспериментально найденные парамагнитные температуры Кюри оказались равны: $\theta_1 = -135$ К для $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\theta_2 = -125$ К для $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\theta_3 = -118$ К для $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Отрицательный знак говорит о наличии антиферромагнитного обмененного взаимодействия в магнитной системе. Видно, что величина парамагнитной температуры Кюри уменьшается по мере замещения магнитных ионов самария Sm^{3+} немагнитными ионами лантана La^{3+} . Это указывает на антиферромагнитное взаимодействие ионов Sm^{3+} с ближайшими ионами железа Fe^{3+} .

При температурах $T < T_N \approx 35$ К поведение намагниченности для всех составов качественно не отличается от поведения в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [31]. Кривые намагниченности $M^\wedge(T)$ монотонно уменьшаются по мере уменьшения температуры, а кривые $M_{\parallel}(T)$ практически сохраняют свое значение, равное величине в точке Нееля. Такое поведение свидетельствует о том, что магнитные моменты ионов железа Fe^{3+} упорядочиваются в базисной плоскости. Из рисунка видно, что по мере роста концентрации ионов La^{3+} магнитный момент в пересчете на формульную единицу увеличивается. Причем, как видно, увеличение не связано с выходом момента из плоскости, так как увеличение намагниченности имеет место в обоих направлениях.

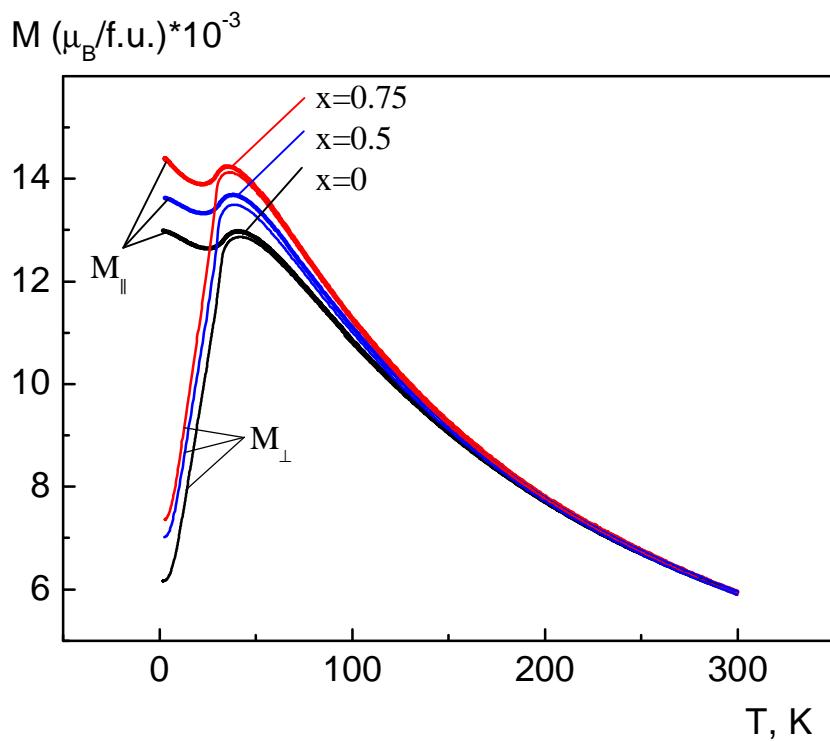


Рисунок 3.2. Температурные зависимости намагниченности для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в магнитном поле 1 кЭ, в геометрии $H/\parallel c$ и $H^\wedge c$.

На рисунке 3.3 представлены экспериментальные кривые намагниченности $M_{\parallel}(H)$, $M^\wedge(H)$ для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в базисной плоскости (а) и вдоль оси c (б) при $T = 2$ К. Вид кривых намагниченностей для всех составов при $H > 20$ кЭ как в базисной плоскости, так и вдоль тригональной оси c мало различаются, что свидетельствует об одинаковом характере процессов намагничивания. Небольшое

различие в величинах $M_{\parallel}(H)$ и $M_{\wedge}(H)$ при одной и той же величине магнитного поля (вставка на рисунке 3.3б) обусловлено влиянием магнитной одноосной анизотропии.

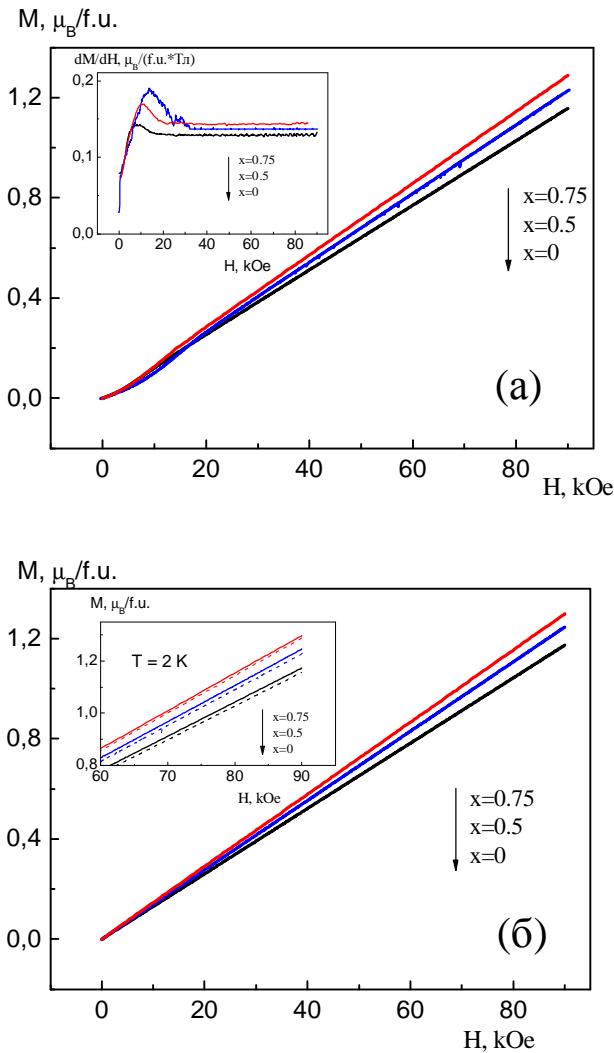


Рисунок 3.3. Полевые зависимости намагниченности $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2 \text{ K}$ в геометрии $H^{\wedge}c$ (а) и $H/\parallel c$ (б); на вставке рисунка (а) производная намагниченности по полю от величины магнитного поля для ориентации $H^{\wedge}c$; на вставке рисунка (б) приведены кривые намагничивания для $H/\parallel c$ (сплошная линия) и $H^{\wedge}c$ (пунктирная линия) при $T = 2 \text{ K}$.

Из рисунка видно, что начальный участок $M_{\wedge}(H)$ для всех составов имеет нелинейный вид. Такое поведение наблюдается для всех легкоплоскостных ферроборатов. Это связывают с тем, что в тригональных кристаллах с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости, возможно существование трех типов доменов. При намагничивании в базисной плоскости в малых полях вклад в величину намагниченности дают все три домена с осями

антиферромагнетизма под углом 120^0 друг к другу. В работе [148] был проведен расчет $M_\wedge(H)$ для $H < 15$ кЭ. В частности, было показано, что процессы намагничивания при различных направлениях поля в базисной плоскости происходят по-разному. При H/a это спин-флоп переход в домене с осью антиферромагнетизма вдоль a -оси. А при H/b (что соответствует нашему случаю) это срыв 30-градусных доменов в некотором критическом поле.

Из рисунка 3.3а видно, что низкополевое поведение намагниченности различно для составов с различным уровнем допирования ионами La^{3+} . Лучше всего это видно на вставке рисунка 3.3а, где приведена dM_\wedge/dH . Все составы имеют различную величину разворота доменов по направлению магнитного поля. Критические поля можно оценить по максимуму на кривых, и, как видно из рисунка 3.3а на вставке, они равны 8 кЭ для состава с $x = 0$; 15 кЭ для $x = 0.5$ и 1 кЭ для $x = 0.75$.

При увеличении температуры поведение полевых зависимостей намагниченности качественно не изменяется: $M_{//}(H)$ имеет линейный вид во всем температурном интервале (рис. 3.4б, 3.4г), $M_\wedge(H)$ становится линейной выше температуры перехода $T_N \approx 35$ К (рис. 3.4а, 3.4в).

Из представленных выше результатов получается интересная ситуация – по мере замещения магнитных ионов Sm^{3+} немагнитными ионами La^{3+} в ферроборатах $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитный момент увеличивается. Это кажется немного странным, ведь если сравнить намагниченность $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (ионы Y^{3+} также, как и ионы La^{3+} , являются немагнитными), то окажется, что величина магнитного момента у последнего меньше во всем измеренном температурном диапазоне и в магнитных полях до 50 кЭ. Например, для ориентации $H \perp c$ при $T = 2$ К и в магнитном поле 50 кЭ – $M_\perp = 0.58 \mu_B$ на формульную единицу [64], тогда как для $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при тех же температурах и магнитном поле $M_\perp = 0.64 \mu_B$ (рис. 3.3). А по мере замещения ионов Sm^{3+} ионами La^{3+} магнитный момент становится еще больше. И, следуя логике, если бы удалось вырастить стабильную тригональную фазу $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$, то магнитный момент такого соединения был бы однозначно больше, чем у $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, хотя

магнитная структура, определяемая только подрешеткой ионов железа, у одного и у второго соединения одинакова. Почему так происходит сказать трудно, вопрос остается открытым. Можно лишь сделать предположение, что в силу различия ионных радиусов La^{3+} и Y^{3+} отличаются обменные взаимодействия, осуществляемые между ионами Fe^{3+} по пути $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ или $\text{Fe}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Fe}$ из-за изменения интегралов перекрытия волновых функций.

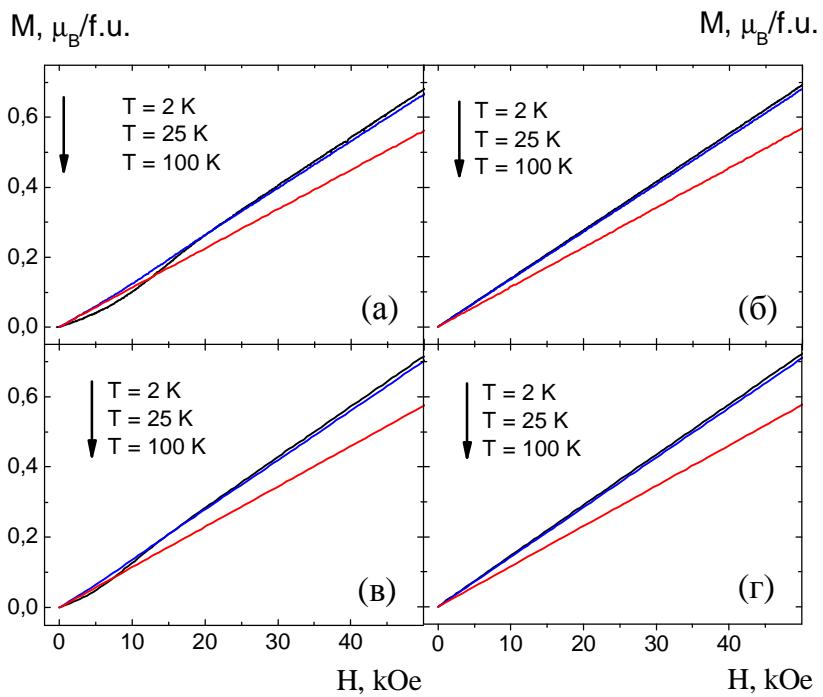


Рисунок 3.4. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а), (б) и $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а), (б); кривые (а) и (в) соответствуют ориентации $H \wedge c$, (б) и (г) ориентации $H // c$.

Скорее всего, описанное выше явление должно объясняться конкуренцией обменных $d-d$ и $d-f$ взаимодействий. Магнитную структуру редкоземельных ферроборатов со структурой хантита можно представить следующим образом [148] (рис. 3.5) – магнитные моменты ионов железа объединяются в две антиферромагнитно взаимодействующие подрешетки, ионы самария не связаны обменным взаимодействием друг с другом, но антиферромагнитно взаимодействуют с соседними ионами железа, которые объединяются в одну из подрешеток.

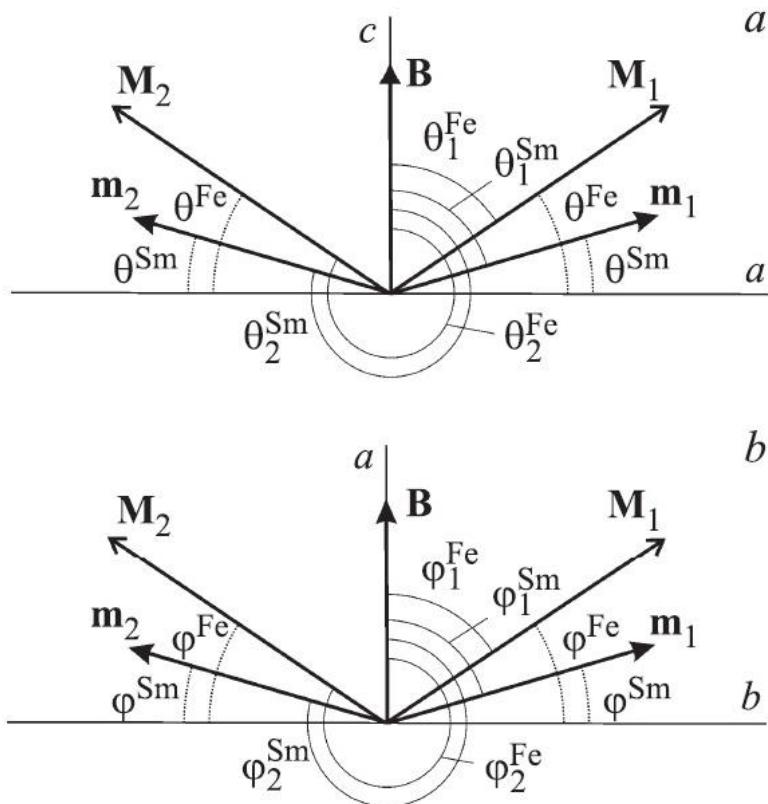


Рисунок. 3.5. Схематическое изображение магнитной структуры $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в случае ориентации магнитного поля вдоль оси c (a) и вдоль оси a (b).

Для описания наблюдаваемых магнитных свойств кристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ запишем термодинамический потенциал при $T = 0$ К, при этом для простоты пренебрежём анизотропией в базисной плоскости:

$$F = F_{d-d} + F_{d-f} + F_{ld} + F_{lf} + F_Z, \quad (3.1)$$

где обозначено $F_{d-d} = \lambda_{d-d} \dot{M}_1 \dot{M}_2$ – энергия обменного взаимодействия подрешеток железа; $F_{d-f} = \lambda_{d-f} (\dot{M}_1 \dot{m}_1 + \dot{M}_2 \dot{m}_2)$ – энергия обменного взаимодействия подрешетки железа с подрешеткой самария; $F_{ld} = K_{ld} [\cos^2(\theta_1^{\text{Fe}}) + \cos^2(\theta_2^{\text{Fe}})]$, $F_{lf} = K_{lf} [\cos^2(\theta_1^{\text{Sm}}) + \cos^2(\theta_2^{\text{Sm}})]$ – энергии магнитной одноосной анизотропии подрешеток железа и самария, соответственно; $F_Z = -H(\dot{M}_1 + \dot{M}_2) - H(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)$ – энергия Зеемановского взаимодействия. Здесь λ_{d-d} , λ_{d-f} – константы обменного взаимодействия, K_{ld} , K_{lf} – константы одноосной анизотропии и анизотропии.

Магнитные моменты i -ой железной \vec{M}_i и самариевой \vec{m}_i подрешеток в расчете на формульную единицу определяются соотношениями:

$$\vec{M}_i = 3g_s\mu_B\langle S_i \rangle, \vec{m}_i = xg_J\mu_B\langle J_i \rangle, \quad (3.2)$$

$g_s = 2$ – g -фактор, учитывающий только спиновый момент, $g_J = 2/7$ – фактор Ланде для иона самария, S_i – оператор спинового момента иона железа, J_i – оператор полного момента иона самария, x – концентрация ионов самария.

Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле \vec{H} направлено вдоль оси c (вставка рис. 3.5а). Тогда, перейдя к записи векторов \vec{M}_i и \vec{m}_i в сферической системе координат и учитывая, что векторы \vec{M}_i , \vec{m}_i и \vec{H} лежат в одной плоскости, получим:

$$\begin{aligned} F = & \lambda_{d-d}M^2 \cos(\theta_1^{Fe} - \theta_2^{Fe}) + \lambda_{d-f}Mm[\cos(\theta_1^{Sm} - \theta_1^{Fe}) + \cos(\theta_2^{Sm} - \theta_2^{Fe})] + \\ & + K_{Id}(\cos^2 \theta_1^{Fe} + \cos^2 \theta_2^{Fe}) + K_{If}(\cos^2 \theta_1^{Sm} + \cos^2 \theta_2^{Sm}) - \\ & - HM(\cos \theta_1^{Fe} + \cos \theta_2^{Fe}) - Hm(\cos \theta_1^{Sm} + \cos \theta_2^{Sm}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Здесь M , m – величины магнитных моментов подрешеток железа и самария, соответственно; H – величина внешнего магнитного поля.

Для отыскания равновесного состояния магнитной структуры минимизируем термодинамический потенциал по углам. Далее введем следующие обозначения: $\theta_1^{Fe} = \frac{\pi}{2} - \theta^{Fe}$, $\theta_2^{Fe} = \frac{3\pi}{2} + \theta^{Fe}$, $\theta_1^{Sm} = \frac{3\pi}{2} + \theta^{Sm}$ и $\theta_2^{Sm} = \frac{\pi}{2} - \theta^{Sm}$ (рис. 3.5а), и получим систему двух независимых уравнений:

$$H_d \sin 2\theta^{Fe} + H_f \frac{m}{M} \sin(\theta^{Fe} + \theta^{Sm}) + \frac{H_{1d}}{2} \sin 2\theta^{Fe} - H \cos \theta^{Fe} = 0, \quad (3.4a)$$

$$H_f \sin(\theta^{Fe} + \theta^{Sm}) + \frac{H_{1f}}{2} \sin 2\theta^{Sm} - H \cos \theta^{Sm} = 0, \quad (3.4b)$$

где $H_d = \lambda_{d-d}M$, $H_f = \lambda_{d-f}M$, $H_{1d} = K_{1d}/2M$, $H_{1f} = K_{1f}/2m$.

К сожалению, система уравнений (3.4a) и (3.4b) не имеет решения в аналитическом виде. Поэтому ограничимся случаем, когда углы θ^{Fe} и θ^{Sm} малы. Такое предположение правомерно, так как, например, в $YFe_3(BO_3)_4$, где имеется только железная магнитная подсистема угол $\theta \approx 2^0$ в поле 50 кЭ и при температуре 2 К [64]. В таком случае, с учетом малости углов θ^{Fe} и θ^{Sm} можно получить следующие выражения (примем, что $H_{1d} \ll H_d$ и $H_{1f} \ll H_f$):

$$\theta^{Fe} = \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{H}{2H_d + \frac{m}{M}H_{1f} + H_{1d}}, \quad (3.5a)$$

$$\theta^{Sm} = \left[\frac{1}{H_f} - \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{1}{2H_d + \frac{m}{M}H_{1f} + H_{1d}} \right] H. \quad (3.5b)$$

Выражения для углов в случае, когда внешнее магнитное поле направлено в базисной плоскости и без учета анизотропии в базисной плоскости, можно получить, проделав аналогичные действия, положив в выражении (3.3) константы одноосной анизотропии $H_{1d} = 0$ и $H_f = 0$.

$$\phi^{Fe} = \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{H}{2H_d}, \quad (3.6a)$$

$$\phi^{Sm} = \left[\frac{1}{H_f} - \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{1}{2H_d} \right] H. \quad (3.6b)$$

ϕ^{Fe} и ϕ^{Sm} – углы между векторами \vec{M}_i и \vec{m}_i , соответственно, и осью x (рис 3.5b).

Полный магнитный момент для $M_{\wedge}(B)$ и $M_{\parallel}(B)$ в расчете на формульную единицу и при выполнении условия малости углов будет равен:

$$M_{\parallel} = M \cdot \theta^{Fe} + m \cdot \theta^{Sm}, \quad M_{\perp} = M \cdot \phi^{Fe} + m \cdot \phi^{Sm}. \quad (3.7)$$

Поскольку разделить вклад в одноосную анизотропию от ионов Fe и Sm не представляется возможным, то введем еще одно упрощение – энергию полной одноосной анизотропии обозначим как $H_{eff} = \frac{m}{M} H_{1f} + H_{1d}$.

Ранее с помощью нейтронографии [149] были определены магнитные моменты ионов железа $m_{Fe} = 4.2 \mu_B$ и самария $m_{Sm} = 0.24 \mu_B$. Положив $M = 3m_{Fe}$ и $m = xm_{Sm}$, и варьируя H_d , H_f и H_{eff} , в данной работе были предприняты попытки подогнать зависимости $M_{\wedge}(H)$ и $M_{\parallel}(H)$ к экспериментальным кривым, используя выражения (3.7), (3.6) и (3.5). Однако никакими разумными H_d , H_f и H_{eff} не удалось удовлетворительно описать кривые намагничивания. Поэтому дополнительно к представленным трем параметрам варьировался еще и магнитный момент иона самария m_{Sm} .

На рисунке 3.6 представлены результаты расчета $M_{\wedge}(H)$ и $M_{\parallel}(H)$ в сравнении с экспериментальными результатами. Наилучшее согласие достигается при следующих значениях подгоночных параметров: $H_d = 43$ Тл, $H_f = 90$ Тл, $H_{eff} = -1.2$ Тл, $m = 1.7 \mu_B$. Полученные параметры несколько отличаются от ранее вычисленных значений, так в работе [31] $H_d = 64$ Тл, $H_f = 30$ Тл, а в работе [148] $H_d = 59$ Тл, $H_f = 53$ Тл. Отметим, что в работе [146] значение поля обменного f - d взаимодействия $H_f = 94$ Тл было определено из расщепления основного дублета иона самария Sm^{3+} , что наиболее точно согласуется с результатами этой работы.

Отрицательное значение константы эффективной одноосной анизотропии указывает на то, что $M_{\parallel}(H)$ имеет большие значения, чем $M_{\wedge}(H)$ при тех же значениях температуры и магнитного поля (вставка на рис. 3.3б). Результат получился неожиданным, так как и температурные зависимости намагниченности (рис. 3.2), и данные нейтронографических исследований [149] указывают на то, что анизотропия $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ типа «легкая плоскость». Данный результат объяснить сложно, можно только предположить, что уменьшение величины намагниченности, когда магнитное поле приложено в базисной плоскости, связано с наличием магнитных доменов с осями антиферромагнетизма, расположенными под углом 120^0 друг к другу.

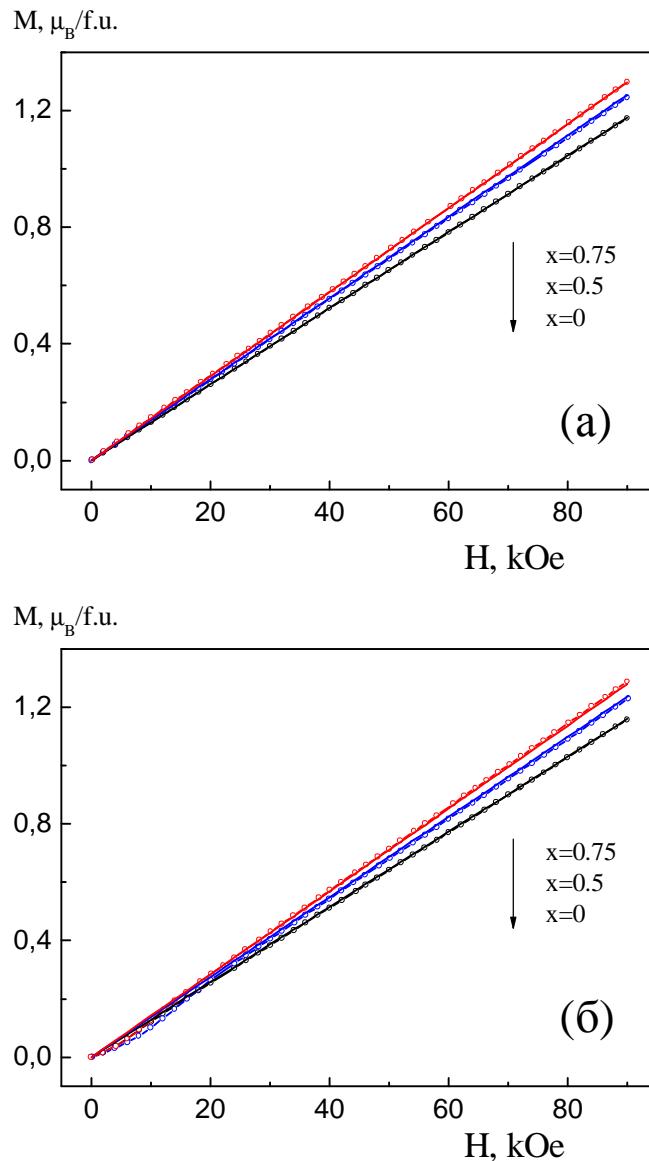


Рисунок 3.6. Кривые намагничивания $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $M_>(H)$ (а) и $M_{//}(H)$ (б)
при $T = 2 \text{ K}$. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет.

3.1.2. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Температурные зависимости магнитоэлектрической поляризации $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, индуцированной вдоль оси a , измеренной в различных полях при различных направлениях магнитного поля, приведены на рисунке 3.7. Из рисунка видно, что ниже температуры Нееля наблюдается отличная от нуля положительная электрическая поляризация. Важно отметить, что величина спонтанной электрической поляризации очень неодинакова для различных

составов. Как известно, отличная от нуля электрическая поляризация должна быть вызвана факторами, которые понижают симметрию кристалла. Предполагается, что таким фактором может быть, например, одноосная анизотропия, наведенная механическими напряжениями за счет магнитоупругих взаимодействий [32]. Если это так, то что наибольшие напряжения должны иметь место, когда ионов самария и лантана примерно поровну.

При увеличении магнитного поля наблюдается увеличение (уменьшение) электрической поляризации для направления магнитного поля вдоль оси a (оси b). В больших полях (> 20 кЭ) величины магнитоэлектрической поляризации P_{aa} и P_{ab} практически равны по модулю для каждого из составов.

Разумно предположить, что при замещении ионов самария Sm^{3+} ионами лантана La^{3+} имеет место два конкурирующих процесса. С одной стороны, уменьшение концентрации ионов самария должно приводить к уменьшению величины магнитоэлектрического эффекта, так как выше показано, что в ферроборатах за магнитоэлектрический эффект преимущественно ответственна редкоземельная подсистема. С другой стороны, ион лантана La^{3+} имеет наибольший среди редкоземельных элементов ионный радиус, а это должно привести к изменению энергетической структуры иона Sm^{3+} за счет локальных искажений, что в итоге может привести к увеличению магнитоэлектрического эффекта.

Как видно из сравнения рисунков 3.7а и 3.7б первый процесс преобладает над вторым. Однако при сравнении рисунков 3.7б и 3.7с можно сделать вывод, что оба эти процессы уже уравновешивают друг друга, в результате чего величины магнитоэлектрической поляризации в больших полях (> 20 кЭ) для составов $x = 0.5$ и $x = 0.75$ практически равны друг другу.

Изменение магнитоупругих свойств в зависимости от содержания ионов Sm^{3+} можно проследить с помощью исследования магнитострикции. Такая работа была проведена А.А. Дубровским на всех составах в магнитных полях до 140 кЭ. Полевые зависимости магнитострикции $\Delta L_a/L_a$ и ориентации магнитного $H \parallel a$ представлены на рисунке 3.8. Из рисунка видно, что кривые магнитострикции

$DL_a(H_a)/L_a(0)$ по своей форме близки к полевым зависимостям магнитоэлектрической поляризации P_{aa} , приведенными на рисунке 3.9. В относительно невысоких полях (10-20 кЭ) обе величины резко возрастают, что связано с установлением однородного антиферромагнитного упорядочения во всем объеме кристалла.

В работе [52] в рамках симметрийного подхода для редкоземельных ферроборатов было объяснено поведение магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств. Было показано, что продольные поляризации и магнитострикция ($u_{xx} - u_{yy}$) складываются из вкладов, связанных как с антиферромагнитным параметром порядка \mathbf{L} , так и с магнитными моментами m_i редкоземельных ионов:

$$P_x = c_1 L_y L_z + c_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + c_4 m_{iz}^2 H_y + c_5 m_{iz} m_{iy} \right\}, \quad (3.8)$$

$$u_{xx} - u_{yy} = b_1 L_y L_z + b_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ b_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + b_5 m_{iz} m_{iy} \right\}, \quad (3.9)$$

здесь суммирование ведется по двум редкоземельным подрешеткам $i = 1, 2$. Из-за того, что все редкоземельные ионы занимают одинаковые кристаллографические позиции и различаются лишь за счет обменного поля, действующего на них, коэффициенты b_i, c_i одинаковы для обеих подрешеток.

В случае анизотропии типа «легкая плоскость», когда магнитные моменты ионов железа и редкой земли лежат в плоскости, запись упрощается:

$$P_x = c_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) \right\}, \quad (3.10)$$

$$u_{xx} - u_{yy} = b_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ b_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) \right\}. \quad (3.11)$$

Как видно из формул (3.10), (3.11), переход в одноосное антиферромагнитное состояние должен сопровождаться скачком поляризации и магнитострикции в легкоплоскостных ферроборатах, что и наблюдается на

рисунках 3.8 и 3.9. В рассматриваемом случае первоначально неоднородное состояние связано с наличием антиферромагнитных доменов.

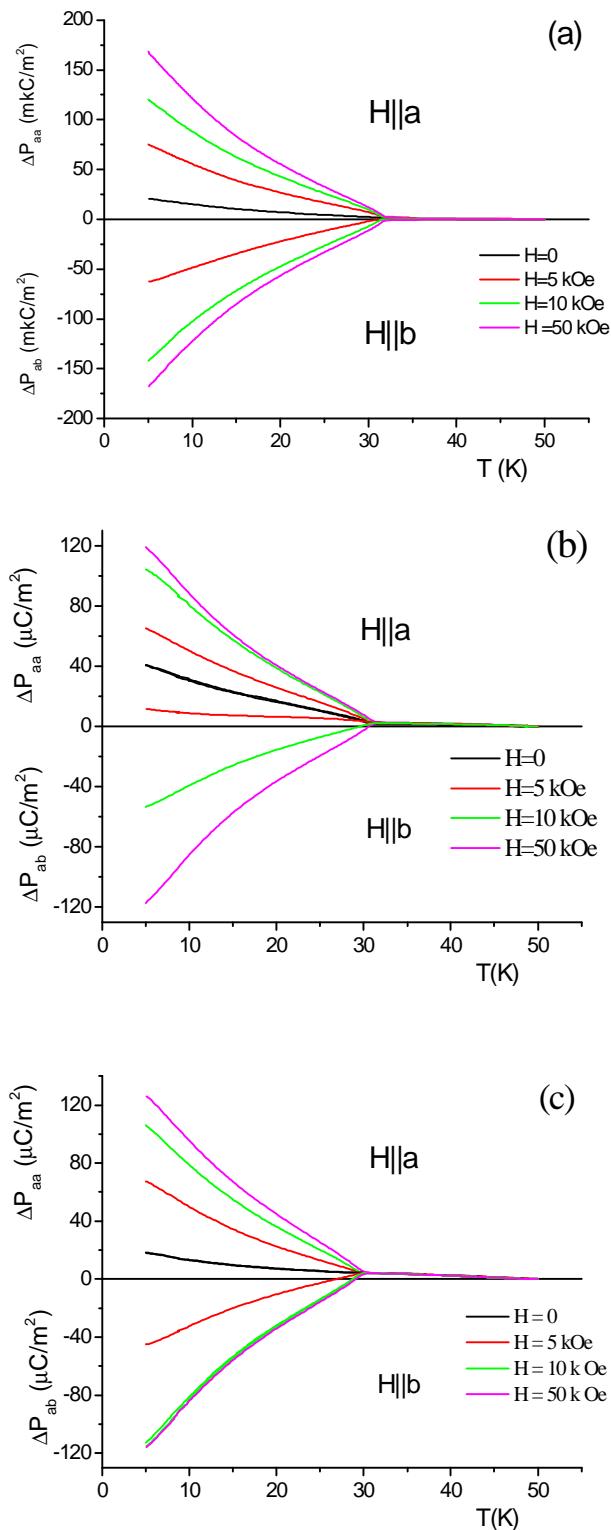


Рисунок 3.7. Температурные зависимости магнитоэлектрической поляризации $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренной в различных полях: а) $x=0$, б) $x=0.5$, в) $x=0.75$.

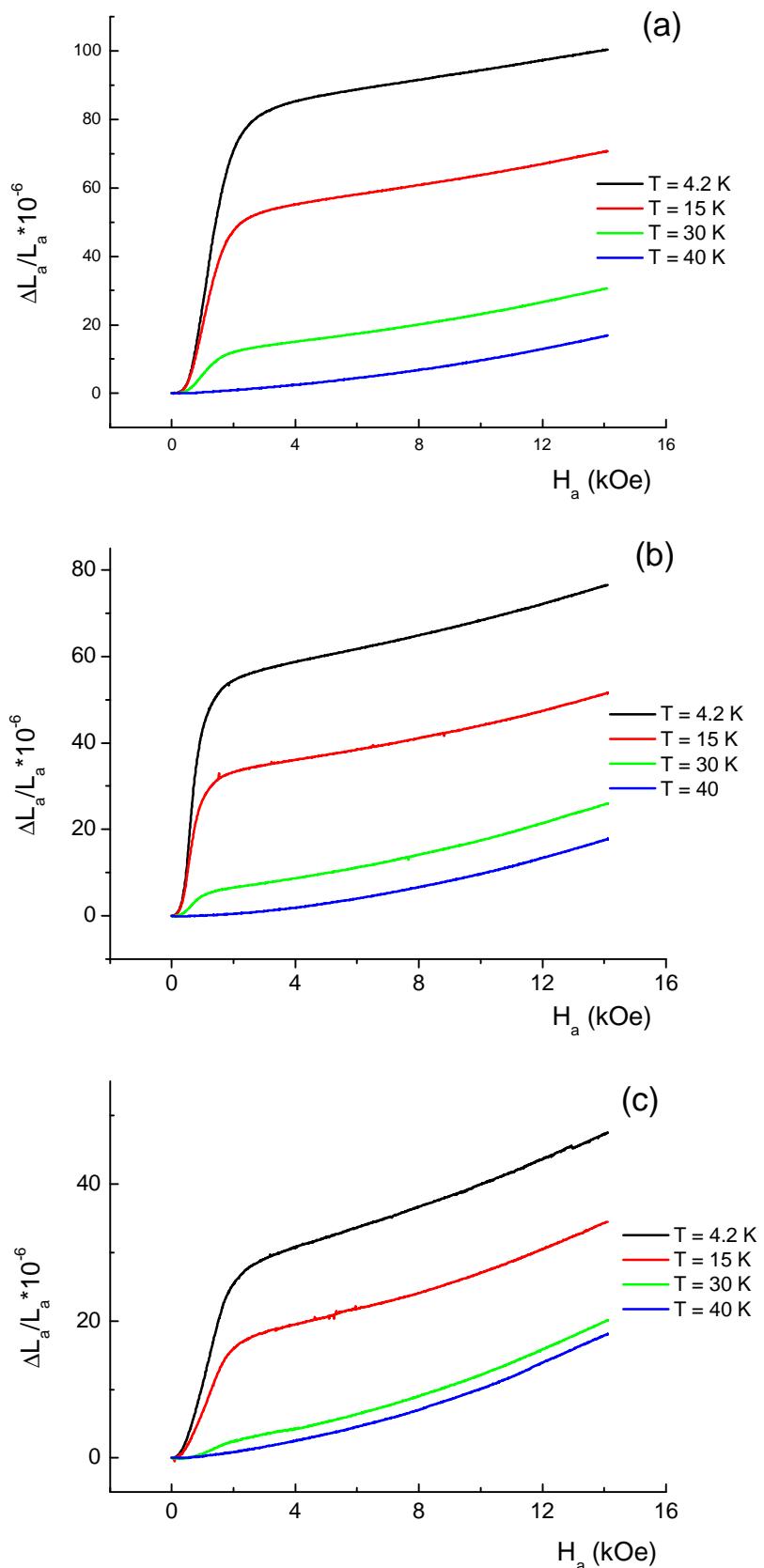


Рисунок 3.8. Полевые зависимости магнитострикции $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренной в различных температурах: а) $x=0$, б) $x=0.5$, в) $x=0.75$.

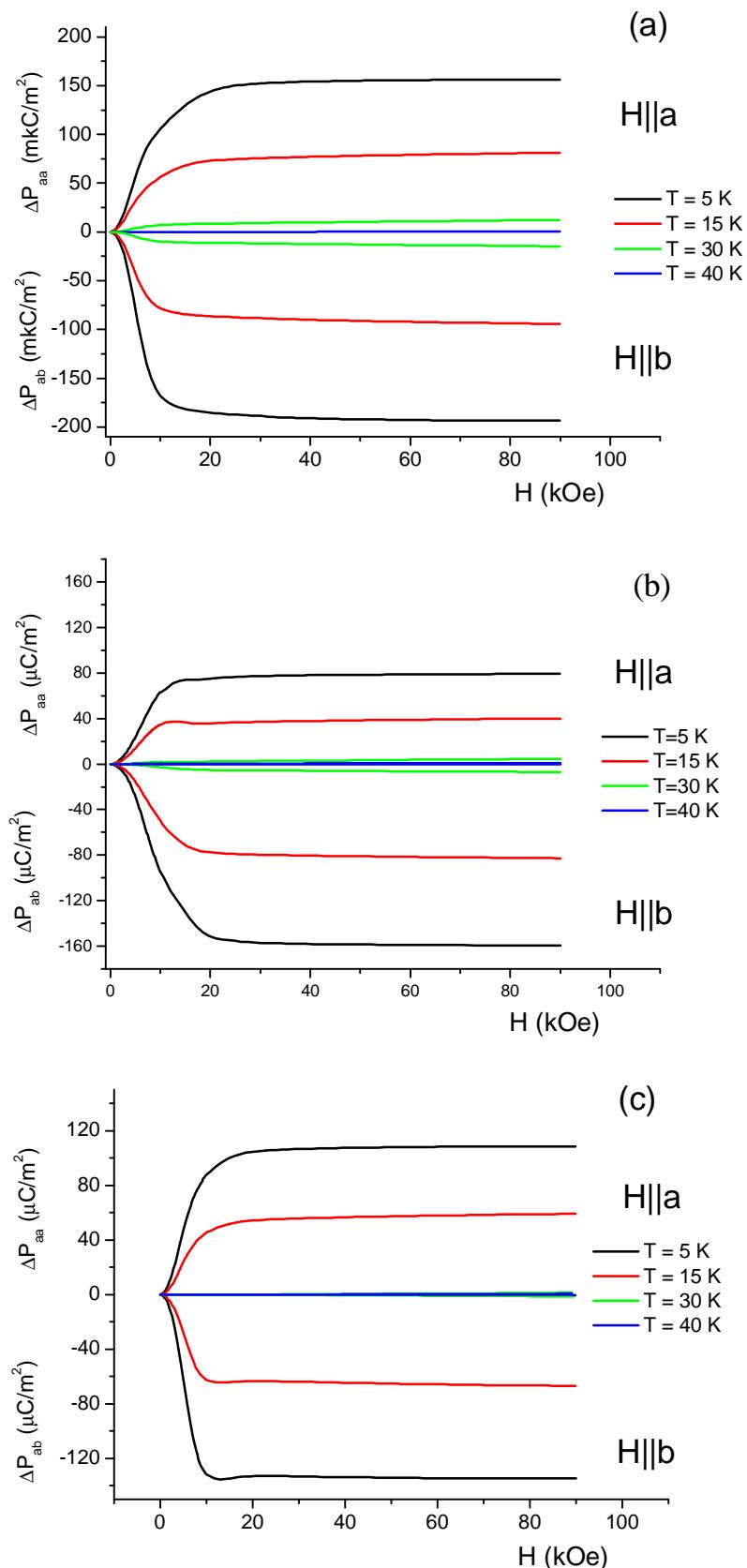


Рисунок 3.9. Полевые зависимости магнитоэлектрической поляризации $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$,
a) $x=0$, b) $x=0.5$, c) $x=0.75$.

Из выражений (3.10) и (3.11) видно, что величины магнитоэлектрической поляризации и магнитострикции должны уменьшаться по мере уменьшения содержания ионов Sm^{3+} . Что и наблюдается для магнитострикции (рис. 3.9). Для магнитоэлектрической поляризации ситуация немного другая. Уменьшение концентрации ионов самария, с одной стороны, приводит к уменьшению эффекта (формула 3.10), с другой стороны, ведет к увеличению подвижности ионов, ответственных за магнитоэлектрическую поляризацию (это видно по увеличению параметра решетки из таблицы 3.1), либо к изменению энергетической структуры иона Sm^{3+} вследствие локальных искажений, вызванных наличием ионов La^{3+} . Последние два аспекта, по-видимому, приводят к увеличению эффекта магнитоэлектрической поляризации.

Таким образом, можно сделать вывод, что на величину магнитоэлектрической поляризации в редкоземельных оксиборатах со структурой хантита влияет изменение кристаллического поля, вызванное локальными искажениями.

3.2. Магнитоэлектрический эффект в парамагнитных оксиборатах со структурой хантита

Как было показано в главе 1, интерес к парамагнитным оксиборатам со структурой хантита связан с обнаружением в алюмоборатах $\text{RAI}_3(\text{BO}_3)_4$ гигантского значения магнитоэлектрической поляризации [151-153]. Например, в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ рекордная для мультиферроиков магнитоэлектрическая поляризация при $T = 5$ К в поле 9 Т составляет $\Delta P_{ab}(B_b) = -5240 \mu\text{C/m}^2$ [154] и в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации, в том числе и в ферроборатах.

3.2.1. Взаимосвязь магнитострикции и магнитоэлектрического эффекта в парамагнитной фазе оксиборатов со структурой хантита

Для понимания вопроса, почему в аллюмоборатах магнитоэлектрический эффект в разы больше, чем в ферроборатах, были проведены исследования магнитоэлектрических свойств $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне температур 40-100 К, т.е. когда ферроборат $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в парамагнитном состоянии. Экспериментальные результаты магнитоэлектрического эффекта приведены на рисунке 3.10. Мы исходили из предположения, что этот эффект определяется магнитострикцией и пьезоэлектричеством, другими словами, при приложении внешнего магнитного поля H (или при возникновении магнитного упорядочения, если оно происходит) возникает деформация кристаллической решетки $u_i = \gamma_{ikl} H_k H_l$ (в обозначениях Фогта), где γ_{ikl} – тензор магнитоупрого взаимодействия. В свою очередь, при возникновении деформации в пьезоэлектрическом кристалле появляется поляризация $P_k = e_{ki} u_i$, где e_{ki} – тензор пьезоэлектрических модулей. Следовательно, при приложении внешнего магнитного поля в парамагнитной фазе кристалла в нем возникает электрическая поляризация $P_k \propto H^2$ (эта зависимость действительно наблюдается в слабых полях, как это видно на рисунке 3.9) для оценки величины индуцируемой внешним магнитным полем поляризации в обсуждаемых здесь кристаллах использовались вычисленные значения пьезоэлектрических модулей в рамках неэмпирической модели [70] и экспериментальные данные о величинах магнитоупругой связи. Для кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ из работы [151] было взято значение магнитострикции, равное $8 \cdot 10^{-5}$. Для кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в литературе отсутствуют экспериментальные измерения величины магнитострикции, поэтому для оценки поляризации в этом кристалле было использовано значение магнитострикции $5 \cdot 10^{-6}$, полученное в работе [155] для кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Вычисленные таким образом значения поляризации кристаллов $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ составили соответственно

140 мкКл/м² и 4.95 мкКл/м², а полученные экспериментально значения поляризации кристаллов HoAl₃(BO₃)₄ и в HoFe₃(BO₃)₄ составили соответственно 1200 мкКл/м² и 40 мкКл/м² (при $H = 90$ кЭ и $T = 40$ К).

Видно, что полученные величины поляризации примерно на порядок меньше экспериментальных значений, однако из этих оценок следует, что в соответствии с экспериментом в соединении HoAl₃(BO₃)₄ величина поляризации примерно в тридцать раз превышает эту величину в HoFe₃(BO₃)₄, и это различие обусловлено, главным образом, различием в величинах магнитострикции в этих соединениях.

Однако данный механизм не может рассматриваться как единственный по двум причинам. Во-первых, для феррборатов в магнитоупорядоченном состоянии корреляция магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств наблюдается только для продольного эффекта (магнитное поле приложено в том же направлении, что и измеряемая величина DP и DL/L). Во-вторых, оценка величины магнитоэлектрической поляризации оказалась на порядок меньше экспериментально определенной величины.

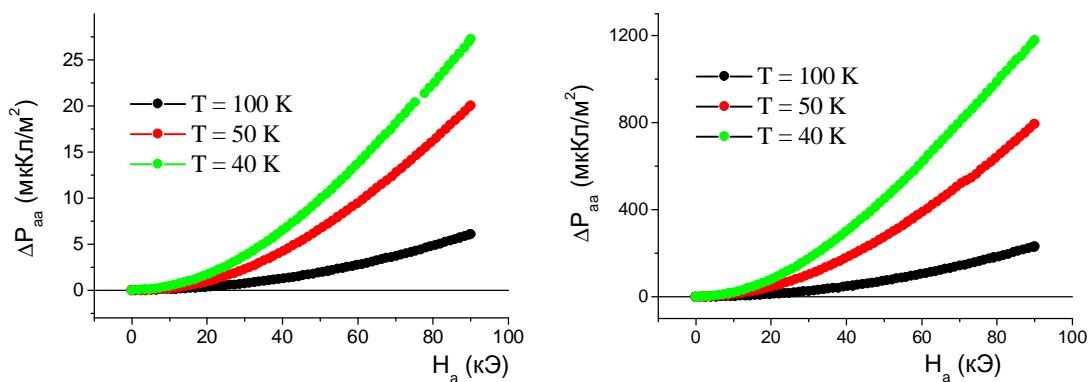


Рисунок 3.10. Зависимость продольной электрической поляризации DP_{aa} от величины приложенного магнитного поля H_a при различных температурах кристаллов HoFe₃(BO₃)₄ (слева) и HoAl₃(BO₃)₄ (справа).

3.2.2. Термодинамические свойства и магнитоэлектрический эффект в галлоборате $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$

В связи с тем, что при замене в $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитных ионов (Fe) на немагнитные (Al) магнитоэлектрический эффект достигает гигантских значений, то вызывает интерес исследовать и другие подклассы боратов с одной магнитной подсистемой, в частности, с ионом гольмия $\text{HoM}_3(\text{BO}_3)_4$, что даст дополнительную информацию в понимании механизмов магнитоэлектрического эффекта в хантитах. В этом разделе представлены экспериментальные результаты термодинамических свойств и магнитоэлектрического эффекта в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и проведено сравнение этих свойств со свойствами $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

На рисунке 3.11а представлены кривые намагничивания $M_c(H)$ и $M_a(H)$ $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 3$ и 295 К. Видно, что с ростом поля кривые $M_c(H)$ и $M_a(H)$ при $T = 3$ К возрастают с разной скоростью, демонстрируя заметную анизотропию. Сравнение $M_c(H)$ и $M_a(H)$ для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 3.11б) показывает, что замена ионов Al^{3+} на ионы Ga^{3+} приводит к небольшому уменьшению анизотропии, при этом $M_c(H)$ слабо возрастает ($\sim 3\%$), а $M_a(H)$ растет заметно быстрее с полем, что приводит к уменьшению на 2.2 Тл поля их сравнивания.

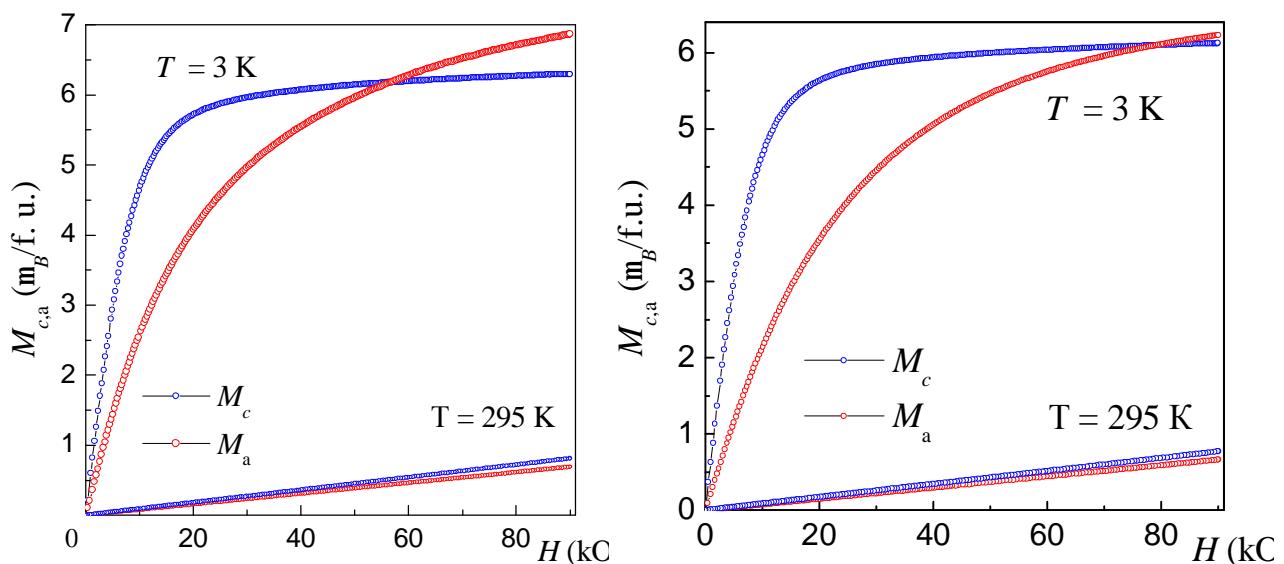


Рисунок 3.11. Полевые зависимости намагниченности $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (б) для $H \parallel c$ и $H \parallel a$ при $T = 3$ и 295 К.

Температурные зависимости намагниченности представлены на рисунке 3.12 для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 3.12a) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис 3.12b). Видно, что при низких температурах анизотропия кривых намагниченности при разных B существенно меняется. Анализ значений M_c/M_a показывает уменьшение магнитной анизотропии $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. При $T = 3$ К (в скобках приведены значения для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$): $M_c/M_a = 2.14$ (2.83), 1.16 (1.32), 0.98 (1.05) и 0.92 (0.98) для $H = 1, 30, 60$ и 90 кЭ, соответственно. При $T = 15$ К: $M_c/M_a = 1.26$ (1.43), 1.19 (1.31), 1.07 (1.14) и 1 (1.04) для $H = 1, 30, 60$ и 90 кЭ, соответственно.

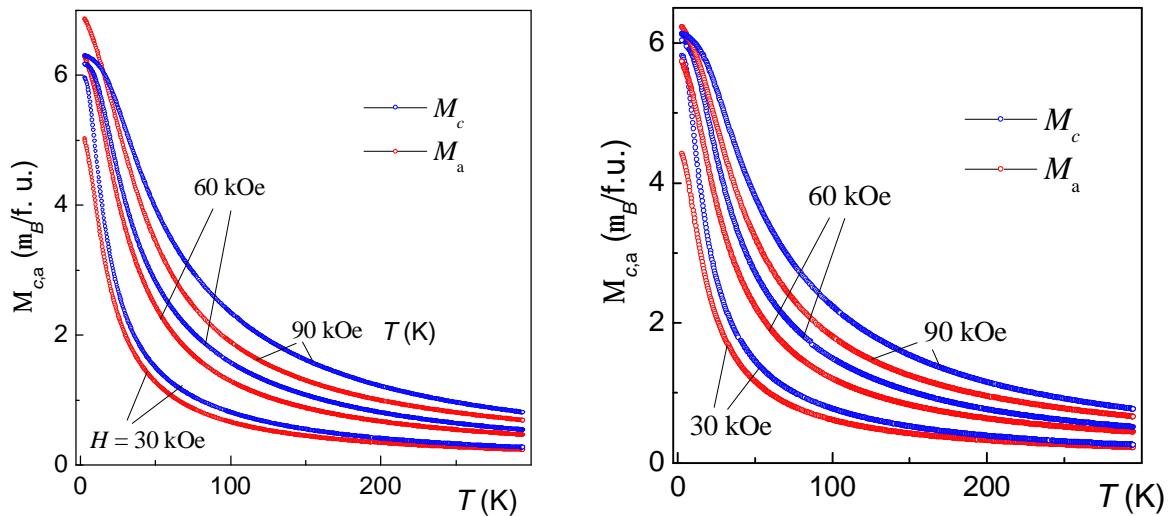


Рисунок 3.12. Температурные зависимости намагниченности $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (a) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (b) для $B \parallel c$ и $B \perp c$ при $T = 3$ и 295 К.

Показанные на рисунке 3.13 экспериментальные зависимости $M_c - M_a$ $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (светлые значки) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (темные значки) при $H = 1, 30, 60$ и 90 кЭ позволяют понять, как зависит магнитная анизотропия от температуры и поля в данных соединениях. Видно, что кривые $M_c - M_a$ для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ идут ниже (анизотропия меньше) соответствующих кривых для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, за исключением высокотемпературных участков для $H = 60$ кЭ (при $T > 120$ К) и $H = 90$ кЭ (при $T > 75$ К). Также в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$, по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, немного расширился диапазон низких температур для $H = 90$ кЭ, при которых $M_c < M_a$, и появился участок где $M_c < M_a$ для $H = 90$ кЭ, причем очень близкий

по значениям к кривой для $H = 90$ кЭ в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В результате при температурах 3-5 К магнитная анизотропия, которая имеет место в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 кЭ, совпадает с анизотропией в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при 60 кЭ. Соответственно совпадают и приведенные выше значения при $T = 3$ К: M_c/M_a .

Отметим, что с повышением температуры для каждого значения H есть температура, начиная с которой отличие в анизотропии $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ сильно уменьшается, а для малых H практически исчезает. Причем с ростом поля H эта температура сравнивания анизотропий меняется немонотонно: $T \approx 40, 140, 120$ и 75 К для $H = 1, 30, 60$ и 90 кЭ, соответственно.

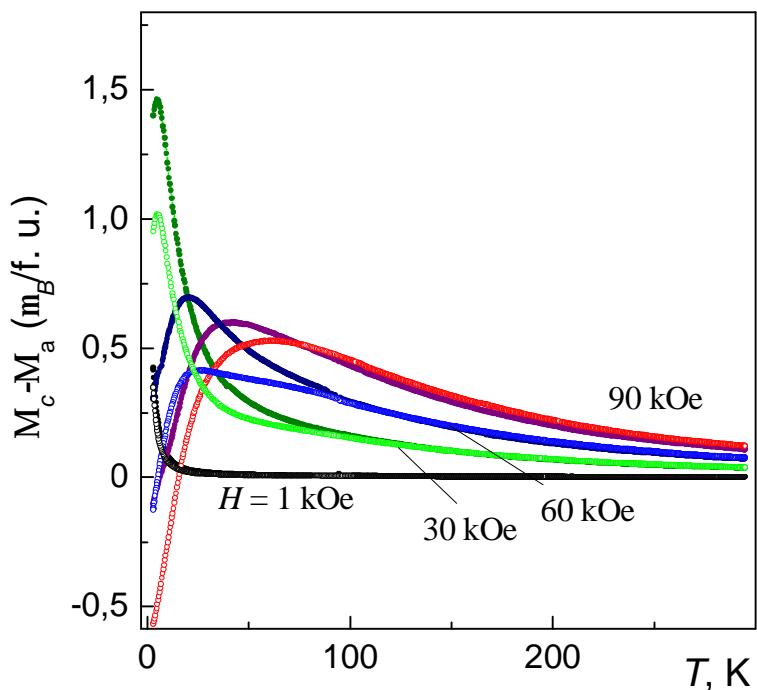


Рисунок 3.13. Экспериментальные температурные зависимости $M_c(T) - M_a(T)$ $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (светлые значки) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (темные значки) при $H = 1, 30, 60$ и 90 кЭ.

Не смотря на то что кристаллическая структура соединений $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ идентична, мы видим различие магнитных свойств иона Ho^{3+} , находящегося в разной парамагнитной матрице. Эту разницу можно объяснить влиянием кристаллического поля, которое формирует электронную структуру иона Ho^{3+} и ответственно за анизотропию магнитных свойств. Как известно, симметричное окружение редкоземельного иона в алюмоборатах (галлоборатах)

описывается точечной группой симметрии D_3 . Редкоземельный ион взаимодействует с кристаллическим полем и внешним магнитным полем:

$$H = H_{CF} + g_J \mu_B \hat{J} B, \quad (3.12)$$

здесь g_J – фактор Ланде, \mathbf{J} – оператор углового момента редкоземельного иона, H_{CF} – гамильтониан кристаллического поля, который можно записать как:

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 - C_6^6), \quad (3.13)$$

где C_q^k – неприводимые тензорные операторы, B_q^k – параметры кристаллического поля.

Параметры B_q^k были определены А.А. Демидовым в наших совместных работах для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [156] и для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [154]. Для этого в целевую функцию закладывалась информация об определенной структуре основного мультиплета (порядок синглетов и дублетов, значения энергий), данные о кривых намагничивания $M_{c,a}(B)$ и температурных зависимостях намагниченности.

Важно отметить, что проведенные К.Б. Болдыревым [156] спектроскопические исследования показывают, что штарковская структура энергетических уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ несколько отличается в нижней части мультиплета от структуры в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, которая совпадает с ранее определенной для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ho}^{3+}$ [157]. При этом значения расстояний между соответствующими уровнями энергий в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ достаточно близки. Для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ анализ измерений спектров пропускания позволил идентифицировать следующие значения энергий основного мультиплета иона Ho^{3+} (d – дублет): $0^d, 10.7, 13.2^d, 30.1, 109, 120.7^d, 152.5, 181.1^d, 209.3^d, 246.2^d, 267 \text{ см}^{-1}$. Видно, что в нижней части мультиплета находятся дублет, синглет, дублет, а не дублет, дублет, синглет, как в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4: 0^d, 8.5^d, 23, 31.7, 116, 160^d, 271^d, 315, 371^d, 429^d, 453 \text{ см}^{-1}$.

В результате расчетов, проведенных А.А. Демидовым [156] для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$, получились следующие значения (в скобках параметры для

$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [154]): $B_0^2 = 125$ (670) cm^{-1} , $B_0^4 = -1740$ (-1693) cm^{-1} , $B_0^6 = 65$ (83) cm^{-1} , $B_3^4 = -206$ (-364) cm^{-1} , $B_3^6 = -323$ (-414) cm^{-1} , $B_6^6 = -269$ (-663) cm^{-1} . Видно, что некоторые параметры значительно отличаются по величине, что, скорее всего, и является причиной различия магнитных свойств кристаллов $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Экспериментальные данные для теплоемкости $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0$ и в магнитном поле вдоль оси c представлены на рисунке 3.14а. Широкий пик на кривых $C_p(T)$ вблизи 7.8 К (для $H = 0$) и 9 К ($H_c = 30$ кЭ) являются аномалиями Шоттки и хорошо видны. Расчеты, проведенные А.А. Демидовым в работе [156], показали, что наблюдаемая аномалия Шоттки связана с перераспределением населенностей двух нижних дублетов, и ее положение по температуре определяется расстоянием между ними.

Поскольку наличие и положение аномалий Шоттки очень чувствительно к конкретным значениям расстояний между нижними уровнями, то вызывает интерес сравнение кривых теплоемкостей для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Данные кривые для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (светлые значки) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (темные значки) в координатах C_p/T (T) для $H = 0, 5, 30, 60, 90$ кЭ ($H \parallel c$) и $T = 2$ -20 К приведены на рисунке 14б (на вставке для $H = 0$ и до 300 К). Видно, что для $H = 0$ и малого поля 5 кЭ отличие теплоемкостей двух соединений наблюдается при низких T , а для больших полей ($H = 60$ и 90 кЭ) отличие проявляется с возрастанием температуры. При этом для $H = 30$ кЭ есть заметные отличия и при низких T , и при приближении к 20 К. Это также говорит об отличающемся поведении энергетических уровней основных мультиплетов иона Ho^{3+} в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем магнитном поле и, как следствие, разном магнитном вкладе в теплоемкость. Обнаруженные отличия $C_p/T(T)$ соответствуют установленному из спектроскопического исследования разному порядку дублетов и синглетов в нижней части основных мультиплетов галлобората и алюмобората гольмия [156]. Измерения до 300 К для $H = 0$ (вставка на рисунке 3.14б)

демонстрируют похожий характер зависимостей $C_p/T(T)$ для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, при этом видно заметное количественное отличие.

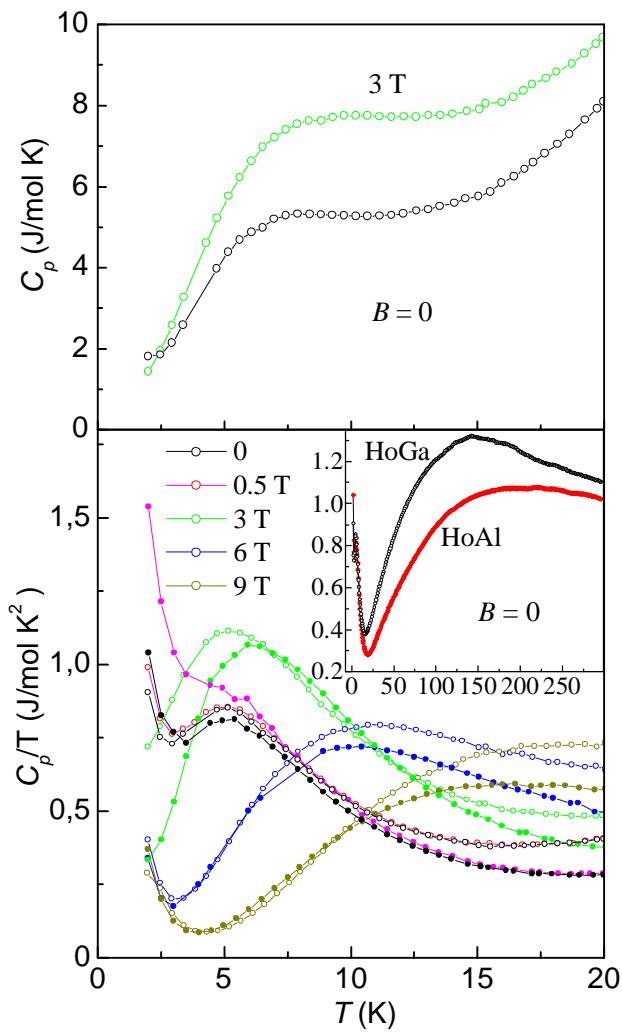


Рисунок 3.14. (а) Теплоемкость $C_p(T)$ $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B_c = 0$ и 3 Тл для $T = 2–20 К; (б) теплоемкость $C_p/T(T)$ $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (светлые значки) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (темные значки) при $H_c = 0$, 5, 30, 60 и 90 кЭ.$

Из рассмотренных выше свойств видно, что $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ демонстрируют достаточно близкие магнитные свойства, но при этом имеют заметные отличия в анизотропии магнитных свойств и вкладе магнитной подсистемы в теплоемкость, что является эффектом изменившегося кристаллического поля и, как следствие, изменившейся структуры основного мультиплета иона Ho^{3+} (порядка следования дублетов и синглетов, расщеплений между уровнями). Важно теперь рассмотреть, как повлияла на магнитоэлектрические свойства $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ замена Al^{3+} на Ga^3 .

На рисунке 3.15 изображены полевые зависимости поперечной $\Delta P_{ab}(H_b)$ и продольной $\Delta P_{aa}(H_a)$ магнитоэлектрической поляризации $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при разных температурах. Вид кривых типичен для наблюдавшихся ранее зависимостей в парамагнитных хантитах. Как и в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, с ростом поля наблюдается сильный рост анизотропных кривых ΔP_a . Обнаруженная поперечная поляризация достигает при $T = 5$ К в поле $H = 9$ Тл значения $\Delta P_{ab}(H_b) \approx -1020$ мкКл/м², что существенно превышает все известные значения для ферроборатов, но значительно меньше, чем магнитоэлектрическая поляризация в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4 \sim 5240$ мкКл/м² [154].

Таким образом, установлено, что в боратах $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ с одной магнитной подсистемой реализуются большие значения магнитоэлектрического эффекта не только при замене Fe-подсистемы на алюминиевую, но и на галлиевую. При этом вызывает дополнительный интерес не только обнаруженное большое значение $\Delta P_{ab}(H_b)$, но и достаточно сильное (~5 раз) уменьшение поляризации по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Важно отметить, что это различие обусловлено прежде всего влиянием на магнитоэлектрические свойства изменившегося (вследствие замены Al^{3+} на Ga^{3+}) кристаллического поля, которое формирует электронную структуру иона Ho^{3+} (его спектр и волновые функции) и также ответственно за анизотропию магнитных свойств.

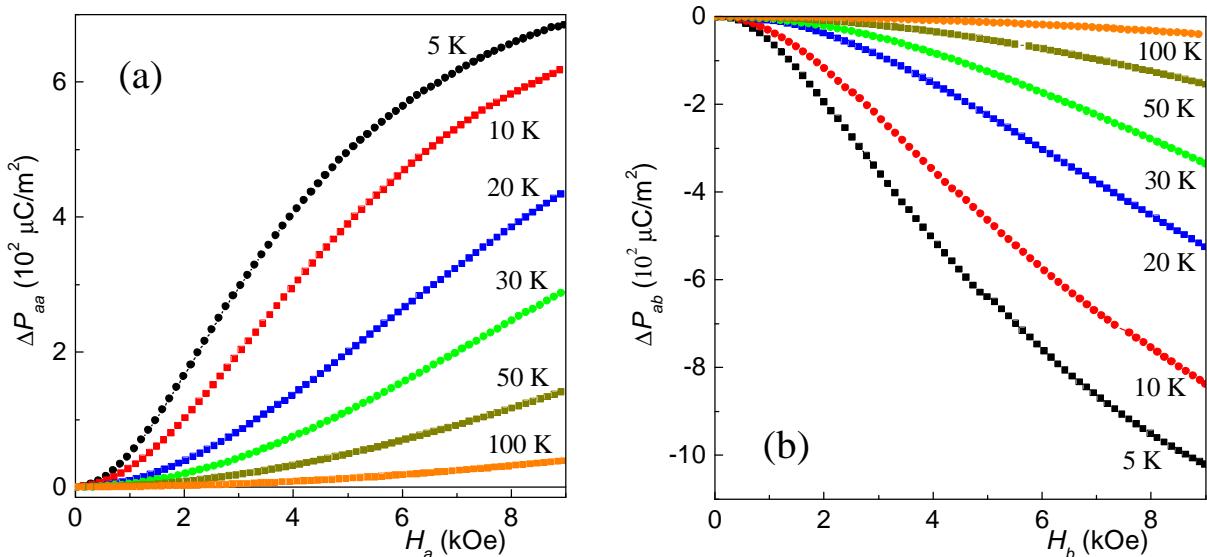


Рисунок 3.15. Экспериментальные полевые зависимости продольной (а) и поперечной (б) магнитоэлектрической поляризации $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при указанных температурах.

Но чем может быть вызвано различие кристаллического поля иона Ho^{3+} , находящегося в различной кристаллической матрице? Одной из причин может быть следующее. Как сказано выше, некоторые редкоземельные ферробораты со структурой хантита имеют структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$, температура которого возрастает с уменьшением ионного радиуса [32]. На рисунке 3.16 приведена зависимость температуры перехода (T_S) от отношения радиуса редкоземельного иона (R_{RE}) и иона железа (R_{Fe}).

Видно, что зависимость имеет практически линейный вид. Если сделать предположение, что переход $R32 \rightarrow P3_121$ зависит только от отношения ионных радиусов большого и малого катионов, и это правило распространяется на все оксибораты со структурой хантита, то структурный переход для галлобората $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ должен быть примерно в районе $T_S = 225$ К (рис. 3.16).

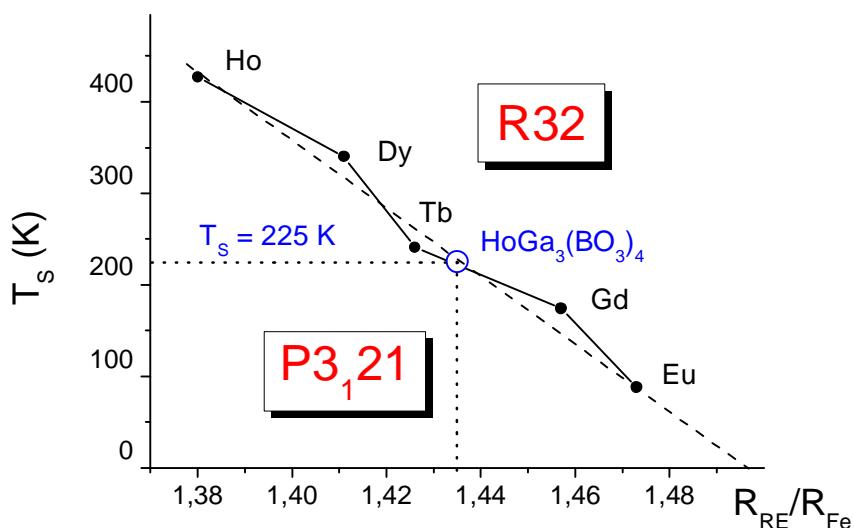


Рисунок 3.16. Зависимость температуры перехода (T_S) для ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от величины соотношения катионов большого радиуса (R_{RE}) и катионов малого радиуса (R_{Fe}). Пустым кружком показано соотношение для $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

В подтверждение этого предполагаемого перехода можно указать на диэлектрическую аномалию, которая имеет место на температурной зависимости при $T_S = 247$ К (рис. 3.17). Таким образом, в галлоборате $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при понижении температуры в районе 225-250 К, по-видимому, имеет место структурный переход от пространственной группы $R32$ к группе $P3_121$, в отличие от алюмобората $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, который во всем температурном диапазоне имеет

пространственную группу $R32$. А при изменении пространственной группы изменяется и симметрия локального окружения иона Ho^{3+} в поле лигандов от D_3 (для $R32$) к C_2 (для $P3_121$).

В итоге можно сделать предположение, что причина отличия величины магнитоэлектрического эффекта для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ является различная симметрия кристаллического поля иона Ho^{3+} , которое формирует его энергетическую структуру в анионном окружении. Что может быть вызвано структурным переходом в $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ из фазы $R32$ в фазу $P3_121$, в результате чего локальная симметрия иона гольмия изменяется от точечной группы D_3 к группе C_2 .

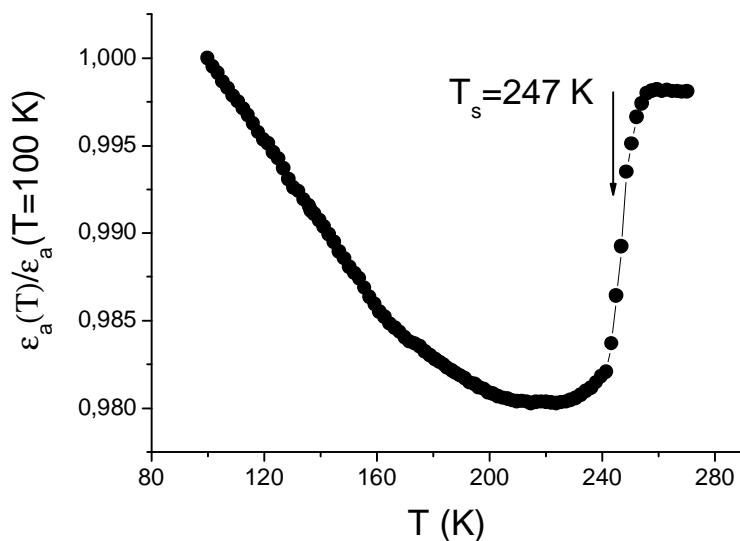


Рисунок 3.17. Температурная зависимость нормированной диэлектрической восприимчивости галлобората $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ на частоте 50 кГц.

3.3. Влияние фактора двойникования на величину магнитоэлектрического эффекта

Кристаллическая структура тригональных редкоземельных оксиборатов со структурой хантита такова, что кислородные октаэдры, в которых находятся ионы Fe^{3+} (Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+}), образуют спиральную цепочку вдоль оси третьего порядка. Причем закручивание спирали, в зависимости от кристалла, может быть, как в правую сторону, так и в левую или же быть смешанным (рацемическое

двойникование или херальность). Другими словами, в хантитах возможно сосуществование областей или доменов с правыми и левыми спиралями. Одновременное наличие «правых» и «левых» доменов в хантитах впервые было обнаружено в работе [60] с помощью поляризованного рентгеновского излучения.

В этой работе было высказано предположение, что «правые» и «левые» домены дают противоположный вклад в магнитоэлектрический эффект. Для проверки этого предположения был исследован магнитоэлектрический эффект в твердом растворе $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$. Выбор такого состава обусловлен следующим: М.С. Молокеевым с помощью рентгеноструктурного анализа было определено, что фактор двойникования в $\text{HoAl}(\text{BO}_3)_4$ 100% левый, а в $\text{HoGa}(\text{BO}_3)_4$ 100% правый. Таким образом, предполагалось путем изменения соотношения Al и Ga изменять соотношение левых и правых спиралей, что в свою очередь должно привести к изменению магнитоэлектрического эффекта в соответствии с количественным соотношением левых и правых изомеров.

На рисунке 3.18 показаны зависимости продольной P_{aa} и поперечной P_{ab} магнитоэлектрических поляризаций при $T = 5$ К и $H = 70$ кЭ и фактора двойникования F , определенного М.С. Молокеевым при $T = 300$ К, для $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

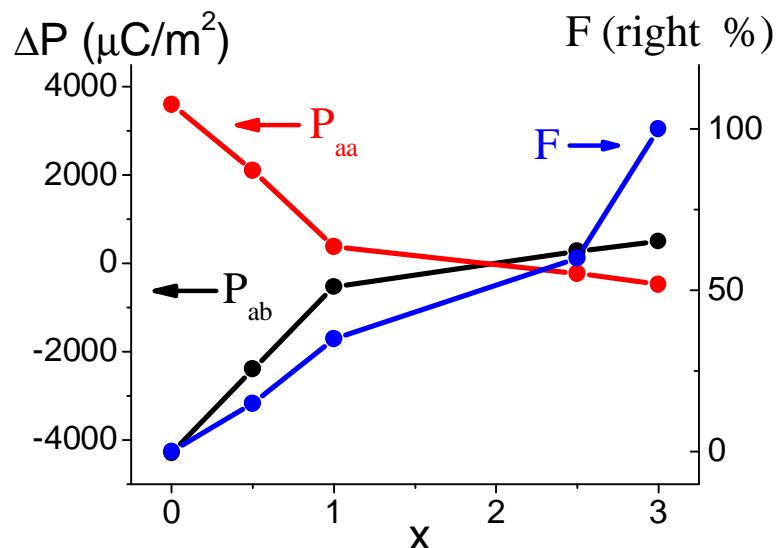


Рисунок 3.18. Зависимости продольной P_{aa} и поперечной P_{ab} поляризаций $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$ от x при $T=5$ К и $H=70$ кЭ и фактора двойникования F .

Видно, что замещение алюминия галлием приводит к резкому падению поперечной поляризации от $P_{ab} = -4350$ мкК/м² при $x = 0$ до $P_{ab} = -500$ мкК/м² при $x = 1$. Затем знак поляризации изменяется на противоположный, и абсолютная величина поляризации уменьшается до $P_{ab} = 275$ мкК/м² при $x = 2.5$ и $P_{ab} = 1025$ мкК/м² при $x = 3$. Продольная поляризация P_{aa} имела немного меньшие значения, чем поперечная, а её зависимость от степени замещения галлием была аналогичной P_{ab} . Характеры температурных и полевых зависимостей магнитоэлектрической поляризации сохраняются практически неизменными за исключением смены знака поляризации.

Исследованные ранее парамагнитные монокристаллы $RAI_3(BO_3)_4$ ($R=Tb, Ho, Er, Tm$) показали, что величина поляризации существенно уменьшается с возрастанием магнитной анизотропии. Но в нашем случае магнитные характеристики кристаллов $HoAl_{3-x}Ga_x(BO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 3$) меняются незначительно, тогда как поляризация существенно уменьшается с увеличением содержания галлия. Кроме уже установленного выше факта зависимости магнитоэлектрической поляризации от размера и электронного строения катиона малого радиуса (Al^{3+}, Ga^{3+}), на ее величину влияет наличие инверсионного двойникования. Если принять тот факт, что поляризация имеет противоположные знаки для левых и правых двойников, то в этом случае измеряемая величина поляризации определяется не скомпенсированной долей левых и правых двойников.

Таким образом показано, что наличие фактора двойникования приводит к уменьшению величины магнитоэлектрической поляризации. В этом случае поляризация определяется как сумма вкладов поляризации подсистемы $HoAl(BO_3)_4$ и $HoGa(BO_3)_4$:

$$DP = xDP\{HoGa_3(BO_3)_4\} - (3-x)DP\{HoAl_3(BO_3)_4\}. \quad (3.14)$$

3.4. Основные результаты к главе 3

- Проведены исследования магнитных, калорических и магнитоэлектрических свойств в ферроборате $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.
- В рамках феноменологической модели качественно объяснены особенности магнитных свойств и проведены оценки параметров обменных d - d и d - f взаимодействий.
- Обнаружена корреляция магнитоэлектрических и магнитострикционных свойств для продольного эффекта. Высказано предположение, что изменение величины магнитоэлектрического эффекта по мере замещении ионов самария Sm^{3+} ионами лантана La^{3+} можно объяснить искажением кристаллического поля, вызванное локальными искажениями анионного окружения редкоземельного иона.
- Экспериментально исследованы термодинамические и магнитоэлектрические свойства $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Проведено сравнение исследованных свойств со свойствами $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Разница магнитных и магнитоэлектрических свойств $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ объясняется влиянием на эти свойства кристаллического поля, которое формирует электронную структуру иона Ho^{3+} .
- Исследование магнитоэлектрического эффекта в парамагнитной фазе в кристаллах $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показало, что величина индуцированной внешним магнитным полем электрической поляризации в соединении с алюминием в тридцать раз превышает величину поляризации в соединении с железом при одной и той же величине внешнего магнитного поля, и это различие обусловлено главным образом различием на два порядка в величинах магнитострикции в этих соединениях.
- На примере твердых растворов $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$ показано, что величина магнитоэлектрического эффекта зависит от фактора двойникования. В этом случае величина магнитоиндукционной поляризации определяется как разность величин магнитоэлектрической поляризации подсистемы правых и левых изомеров.

ГЛАВА 4. ЭФФЕКТ КОЛОССАЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В МАНГАНИТАХ СОСТАВА (La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃

Как было рассмотрено в первой главе, манганиты являются прекрасным примером сред, в которых осуществляется перенос заряда при наличии локализованных спиновых моментов. Необходимым условием такого переноса заряда является наличие в системе областей, обладающих различным типом проводимости и магнитным упорядочением (фазовое расслоение). Напомним, что при магнитном фазовом расслоении в материале образуются неоднородные состояния, не связанные напрямую с химической неоднородностью материалов, а возникающие в результате образования в кристалле либо областей (фаз) с различной электронной плотностью, либо областей с одинаковой электронной плотностью, но отличающихся степенью локализации носителей заряда. Причем, такое неоднородное состояние является термодинамически равновесным.

Важно отметить, что наличие областей, обладающих различным типом проводимости и магнитным упорядочением, в манганитах контролируется различного рода примесями. Так замена в манганите лантана LaMnO₃ (в котором содержатся только ионы Mn³⁺) ионов La³⁺ на двухвалентные ионы (Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и т.п.) приведет к наличию ионов марганца в четырехвалентном состоянии Mn⁴⁺. Можно наблюдать, как при изменении концентрации и варьировании сорта примесных атомов происходит перестройка и кристаллографической структуры, и энергетической электронной структуры материалов, и, как следствие, кардинальное изменение их магнитных и электрических свойств.

Поскольку ключевым моментом в физике манганитов является вопрос об магнитном фазовом расслоении и о его влиянии на транспортные и магнитные свойства, то мы решили остановиться именно на этом вопросе. Ниже будут представлены результаты исследования кристаллов манганитов, подтверждающие наличие в них магнитного фазового расслоения и связанные с ним необычные

магнитные и транспортные свойства этих материалов, главным образом эффект колоссального магнетосопротивления (КМС).

Технологически нам было проще изготовить манганит лантана, замещенный ионами свинца Pb^{2+} , поэтому в качестве основного объекта исследования мы выбрали $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO$. Предполагалось, что допирование манганита $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO$ немагнитным редкоземельным ионом Eu может привести к дополнительным эффектам, так как Eu может находиться в трех- и двухвалентном состоянии, что, в свою очередь, должно привести к изменению соотношения ионов марганца Mn^{3+}/Mn^{4+} .

4.1. Магнитные свойства монокристаллов

манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$

Прежде всего, кратко остановимся на основных свойствах кристаллов манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$. Технология получения кристаллов описана во 2-й главе. Как показал рентгеновский анализ, монокристаллические образцы представляют собой в структурном отношении однофазные перовскиты (тип структуры для разных составов представлен в таблице 4.1). И если результаты исследований материала с составом $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ были представлены ранее в литературе [158], то кристаллы манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ с $y \neq 0$ получены и исследованы впервые.

Для кристаллов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ были выполнены измерения температурных зависимостей намагниченности. Для образцов с $y = 0, 0.2, 0.4$ и 0.6 измерения были проведены как при охлаждении в поле $H = 50$ Э (FC), так и при охлаждении без поля (ZFC), отогрев происходил в поле $H = 50$ Э, результаты магнитных исследований представлены на рисунке 4.1. Температура магнитного перехода (T_c) для каждого образца определялась как температура, при которой $|dM(T)/dT|$ принимает максимальное значение (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Средний ионный радиус $\langle r_A \rangle$, дисперсия ионного радиуса s^2 , температура Кюри T_C , температура перехода металл-диэлектрик T_{MI} и максимум магнитосопротивления $(\Delta r/r_0)_{max}$, эффективный магнитный момент μ_{eff}/μ_B .

y	Structure	$\langle r_A \rangle (\text{\AA})$	$s^2 (\text{\AA}^2)$	T_C (K)	T_{MI} (K)	$(\Delta r/r_0)_{max}$ (50 kOe)	μ_{eff}/μ_B
0	Rhombohedral	1.399	0.0035	353	349	0.39	4.37
0.2	Rhombohedral	1.380	0.0070	320	316	0.56	4.39
0.4	Orthorombic	1.354	0.0098	242	232	0.77	4.41
0.6	Tetra-gonal	1.344	0.0119	119	—	0.96	4.45

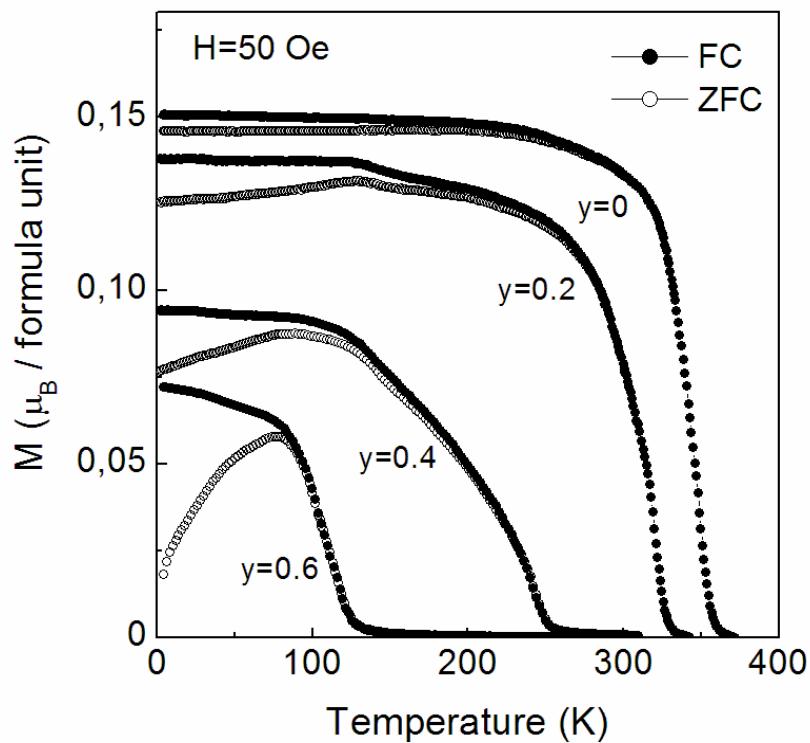


Рисунок 4.1. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H=50$ Э (FC) и без поля (ZFC).

Из рисунка 4.1 видно, что кривые FC выходят на насыщение, в то время как кривые ZFC демонстрируют более сложное поведение при низких температурах, величина намагниченности заметно ниже значения насыщения. Такое поведение

намагниченности указывает на неоднородность магнитного состояния, в частности, на то, что реализуется состояние, подобное спин-стекольному.

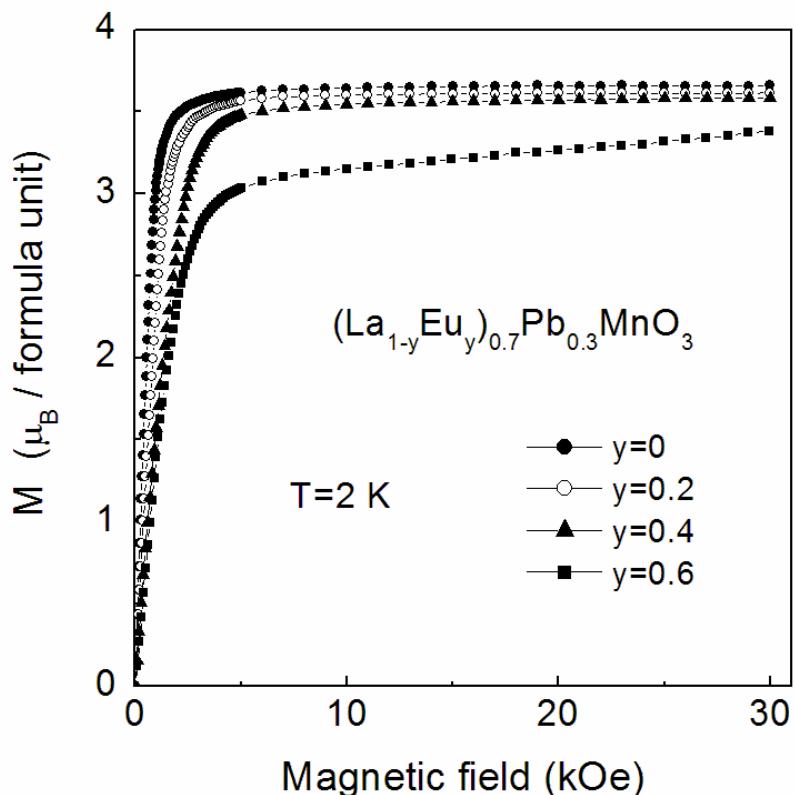


Рисунок 4.2. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Из полевых зависимостей намагниченности видно, что для образца с $y = 0$ насыщение достигается в поле $H = 10$ кОе. С увеличением концентрации ионов Eu для достижения насыщения требуются все большие и большие поля, так для образца с $y = 0.6$ поле $H = 30$ кОе еще не является достаточным для достижения насыщения намагниченности (рис. 4.2).

Проанализируем качественно собственный вклад примесных ионов Eu в формирование магнитных свойств системы. Если предположить, что ионы европия входят в трехвалентном состоянии, то, как известно [159], они находятся в состоянии $^7\text{F}_0$, в котором полный магнитный момент $\mathbf{J} = 0$, а следующим уровнем, отделенным от основного на энергию порядка $\Delta \sim 300$ K, является $^7\text{F}_1$ ($\mathbf{J} = 1$). В кристаллическом поле в результате перемешивания состояний

различных термов имеется ненулевой магнитный момент, обусловленный парамагнетизмом Ван-Флека.

Из рисунков 4.1 и 4.2 видно, что общий характер поведения намагниченности кристаллов $(\text{LaEu})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ является ферромагнитным. Высокотемпературное поведение обратной восприимчивости удовлетворяет закону Кюри-Вейса: $\chi^{-1} = (T - T_C)/C$, где $C \sim \mu_{\text{ef}}^2$ (μ_{ef} – эффективный момент, приходящийся на магнитоактивный атом), а $T_C \sim \Lambda$ (Λ – константа обменного взаимодействия) определяет величину обменного взаимодействия. Обычно предполагается, что магнитные свойства кристаллов $\text{RE}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (RE – редкоземельный ион) определяются магнитным состоянием ионов марганца, а вкладом редкоземельных ионов пренебрегают. Однако, если обратиться к зависимостям $\chi(T)^{-1}$ (рис. 4.3), то, оставаясь в рамках такого приближения, получаем, что тангенс угла наклона уменьшается с увеличением содержания европия y , а это означает, что $C_0 < C_{0.2} < C_{0.4} < C_{0.6}$, и, как следствие, имеет место увеличение эффективного магнитного момента при увеличении содержания европия (таблица 4.1). Т.е. при высоких температурах подсистема ионов европия дает вклад в увеличение эффективного магнитного момента, при этом происходит уменьшение обменного взаимодействия.

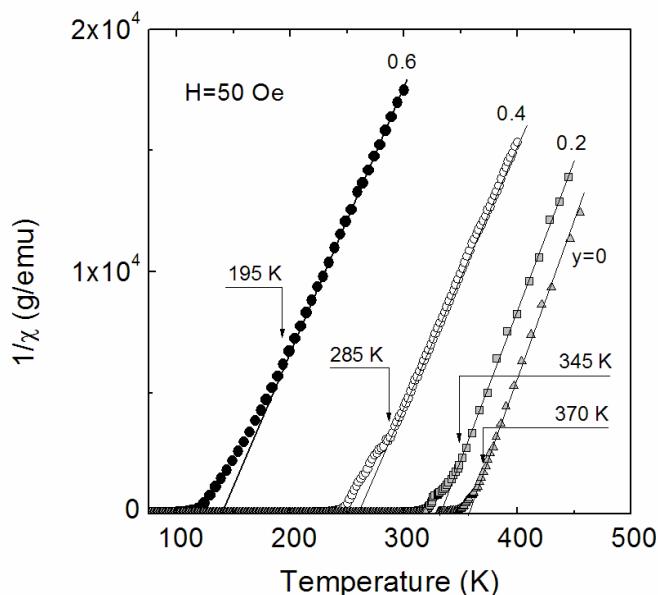


Рисунок 4.3. Температурные зависимости обратной величины восприимчивости монокристаллов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Известно, что для данных соединений [160] основным фактором, определяющим электрическое и магнитное поведение в манганитах, при фиксированной концентрации является средний ионный радиус катиона, находящегося в додэкаэдрическом окружении ионов кислорода (позиция A) $\langle r_A \rangle$. В тоже время необходимо учитывать размеров различных катионов, расположенных в A позиции, что вызывает локальные структурные искажения, случайно распределенные в объеме образца и приводит к значительному изменению длины и угла Mn-O-Mn связей (рис. 4.4).

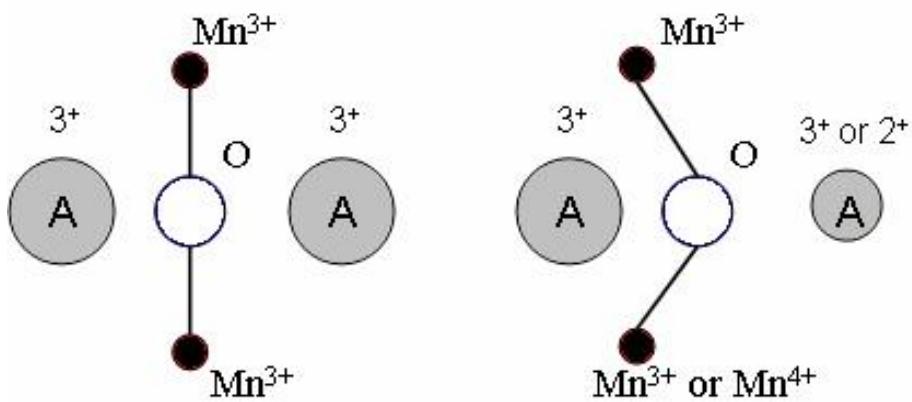


Рисунок 4.4. Нормальная и искаженная структура Mn-O-Mn связей.

В основном, различия в размере катионов в A позиции определяются изменением катионных радиусов $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$ (таблица 4.1). Увеличение σ^2 ведет к значительным изменениям магнитных, транспортных и магнитотранспортных свойств системы. К примеру, если σ^2 достаточно велико, то соответствующее ферромагнитное металлическое состояние может перейти в спин-стекольное диэлектрическое [161]. Более того, случайные искажения, возникающие при замещении катионов в A позиции, могут служить причиной магнитного фазового расслоения в микрометровом масштабе, что и наблюдается в манганитах из-за случайного распределения конкурирующих ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФМ) обменных взаимодействий [162]. Также известно [163], что в оксидных соединениях обмен между редкоземельными и 3d-ионами имеет антиферромагнитный характер, а это значит, что в системе могут

иметь место геометрические фрустрации обменного взаимодействия. В любом случае, или из-за разброса локальных полей анизотропии, или конкуренции обменов, возможна реализация состояния, подобного спин-стекольному. В больших магнитных полях эти вклады подавляются, и система ведет себя как классический ферромагнетик.

4.2. Транспортные свойства монокристаллов



Поскольку столь значительное внимание к манганитам обусловлено эффектом КМС, то было решено проследить тенденцию изменения электросопротивления как при варьировании температуры и поля, так и при изменении уровня допирования состава $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ ионами Eu.

Температурные зависимости для $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ представлены на рисунке 4.5а. Видно, что при замещении ионов La ионами Eu транспортные свойства меняются очень значительно. При $y = 0-0.4$ в кристаллах $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ имеет место переход металл-диэлектрик при температуре очень близкой к температуре магнитного фазового перехода T_c . Минимальное значение сопротивления наблюдается при $y = 0$, в этом же случае наблюдается и максимальная температура магнитного фазового перехода T_c . Для $y = 0.6$ сопротивление растет с понижением температуры, что указывает на полупроводниковый тип проводимости. Для данного состава не наблюдается переход металл-диэлектрик, но, тем не менее, эффект КМС появляется в нем в полной мере (рис. 4.5б). Таким образом, по мере замещения ионов La ионами Eu в соединении $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ при низких температурах имеет место подавление основного металлического состояния, в результате чего при концентрациях начиная с $y = 0.6$ система стремится к основному диэлектрическому состоянию.

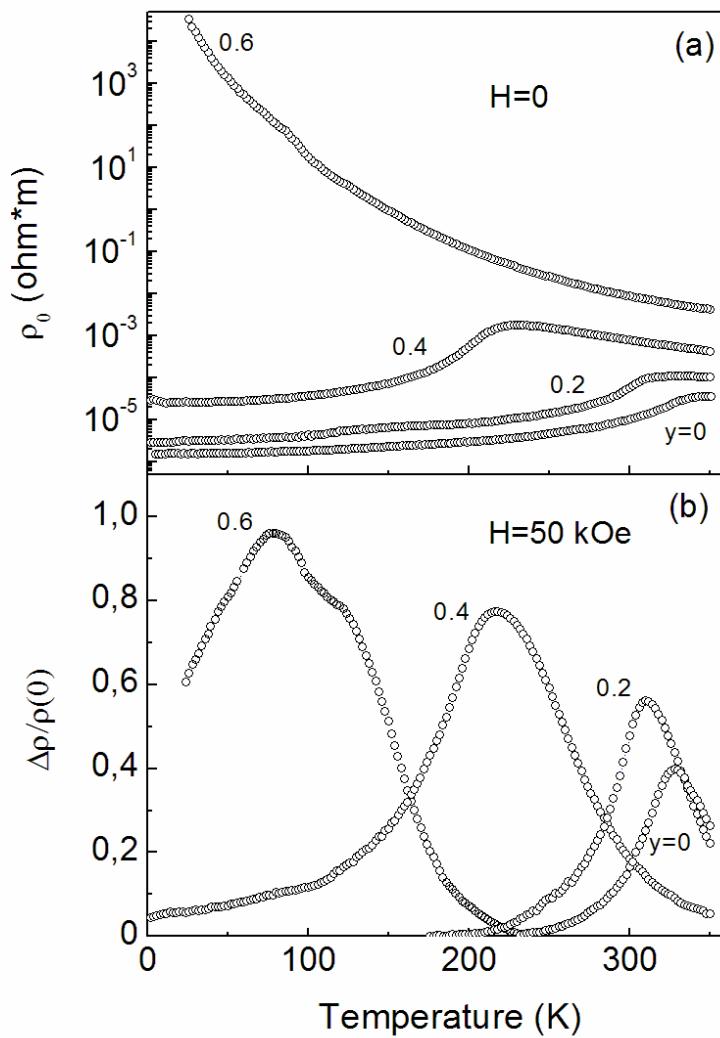


Рисунок 4.5. Температурные зависимости удельного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) монокристаллов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$.

Как правило, в допированных манганитах переход металл-диэлектрик проявляется при довольно высоких температурах и носит полярный характер. В рассматриваемых образцах при высокой температуре поведение $r(T)$ хорошо согласуется с моделью малых поляронов с прыжком по соседним катионам [164]. Эта модель предсказывает, что поведение проводимости описывается следующей зависимостью $r = BT \exp(E_g/k_B T)$, где B - температурно независимый коэффициент, E_g - энергии активации и k_B - постоянная Больцмана. Для состава с $y = 0.6$ отклонение в поведении от этой модели начинает проявляться при той температуре, где магнитная восприимчивость начинает отклоняться от закона

Кюри-Вейса (рис. 4.5b). Величина магнитосопротивления $\Delta r/r_0$ растет с увеличением y и достигает своего максимума 96% при $y = 0.6$ в магнитном поле $H = 50$ кОе. Для этого образца максимум магнитосопротивления $(\Delta r/r_0)_{\max}$ наблюдается при температуре $T_f = 80$ К, которая ниже T_c (рис. 4.6), в то время как остальные образцы достигают максимума $(\Delta r/r_0)_{\max}$ при температуре магнитного фазового перехода T_c . Интересным является тот факт, что с увеличением y расширяется температурный диапазон, в котором наблюдается эффект КМС.

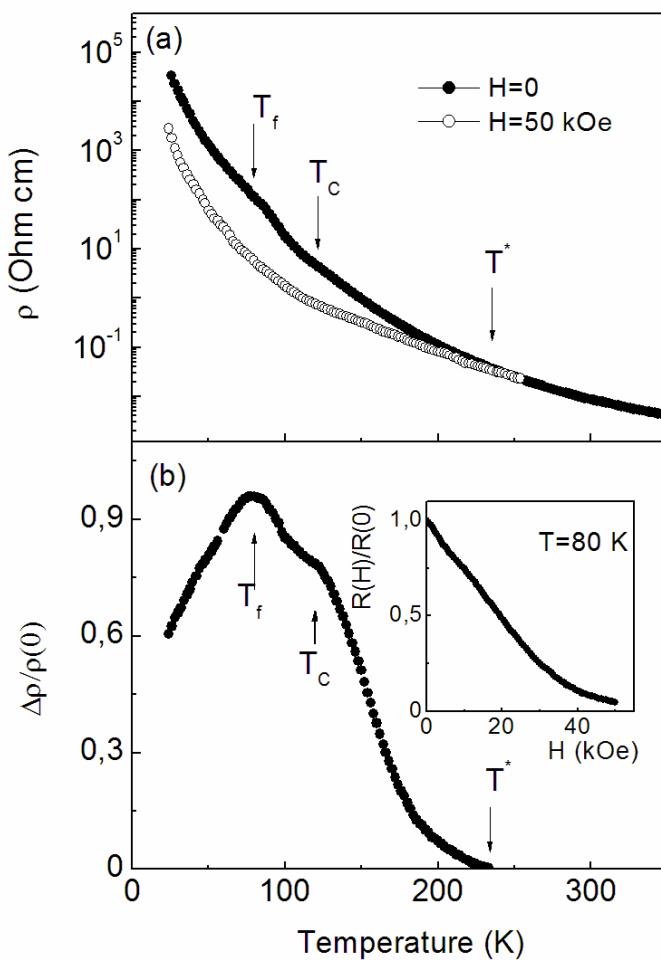


Рисунок 4.6. Температурная зависимость удельного электросопротивления в поле $H = 50$ кЭ и $H = 0$ (а) и магнитосопротивления $\Delta r/r(0)$ (б) монокристалла $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$. Вставка: зависимость нормированного сопротивления от магнитного поля $r(H)/r_0$ при $T=80$ К.

Для объяснения особенности в поведении магнитосопротивления образца с $y = 0.6$ была построена зависимость $\ln(r/T)$ от $1/T$ (рис. 4.7). Видно (см. вставку

рис. 4.7), что кривые $\ln(r/T)$ испытывают наиболее сильное изменение в области температур близких к T_c . Можно предположить, что увеличение ферромагнитного порядка связано с перестройкой электронной системы. Анализ кривых $\ln(r/T)$ показывает, что при $T_f = 80$ К меняется механизм проводимости относительно комнатных температур. На самом деле, поведение проводимости в температурном диапазоне $T < T_f$ хорошо описывается моделью Мотта (поляронный тип проводимости с переменной длинной прыжка). Исходя из этой модели, поведение проводимости должно иметь следующую зависимость: $r(T) = r_0 \exp\left[\left(T_0/T\right)^{1/4}\right]$, где r_0 - предэкспоненциальная константа, T_0 связана с плотностью состояний у уровня Ферми. Такое поведение сопротивления является типичным для разупорядоченных и топологически неоднородных сред.

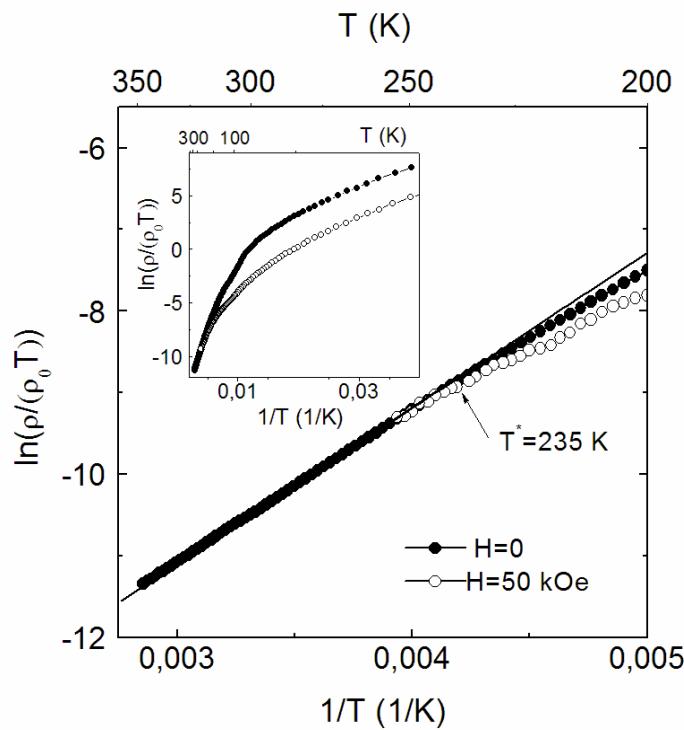


Рисунок 4.7. Логарифм r/T , как функция $1/T$ в магнитном поле $H = 50$ кЭ и без поля для $(\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$. Сплошная линия показывает подгонку моделью малых поляронов. Вставка: логарифм r/T , как функция $1/T$ во всем температурном диапазоне.

Еще одним фактом, указывающим на неоднородность этих объектов, является нелинейное поведение транспортных свойств. Заметим, что нелинейное поведение электрических характеристик в мanganитах со смешанной

валентностью может быть вызвано изменением многофазного состояния при воздействии током.

На рисунке 4.8 показана вольтамперная зависимость для $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ в различных магнитных полях при температуре $T_f = 80$ К, где наблюдается максимум эффекта КМС и нелинейных свойств. Видно, что наложение магнитного поля очень сильно влияет на вольтамперную зависимость, и её нелинейный характер наблюдается вплоть до полей $H = 30$ кЭ, и лишь в больших полях зависимость приобретает линейный характер. Поэтому с увеличением поля не только меняется величина проводимости, но и характер нелинейности, что является очередным подтверждением неоднородности этого образца.

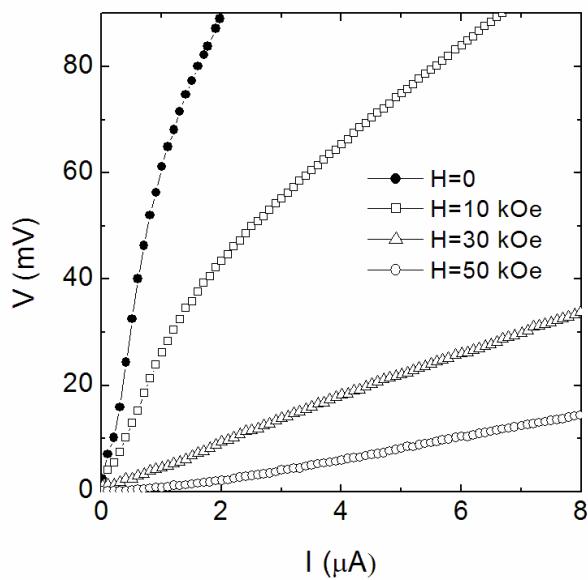


Рисунок 4.8. Вольтамперные зависимости в различных полях при температуре $T = 80$ К.

4.3. Фазовая диаграмма $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$

Поведение магнитных и транспортных свойств мanganита $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ хорошо описывается в рамках модели, предполагающей наличие двух магнитных фаз, которые также отличаются электрическими свойствами. На рисунке 4.9 схематически представлена фазовая диаграмма,

которая показывает температурную эволюцию неоднородного двухфазного состояния. При высокой температуре образец находится в однофазном парамагнитном состоянии с поляронным типом проводимости (PMP). С понижением температуры при $T > T^*$ в парамагнитной фазе появляется проводящая ферромагнитная фаза, которую назовем «minority» фазой (FMC). Эта фаза представляет собой совокупность замкнутых областей, которые увеличивают свой объем при понижении температуры. Затем при достижении температуры Кюри T_c парамагнитная фаза трансформируется в ферромагнитную электронно-колебательную фазу, эту фазу назовем «majority» (FMV) [165]. А эта фаза, в свою очередь, переходит в ферромагнитную диэлектрическую фазу (FMI) ниже температуры перехода металл-диэлектрик T_f .

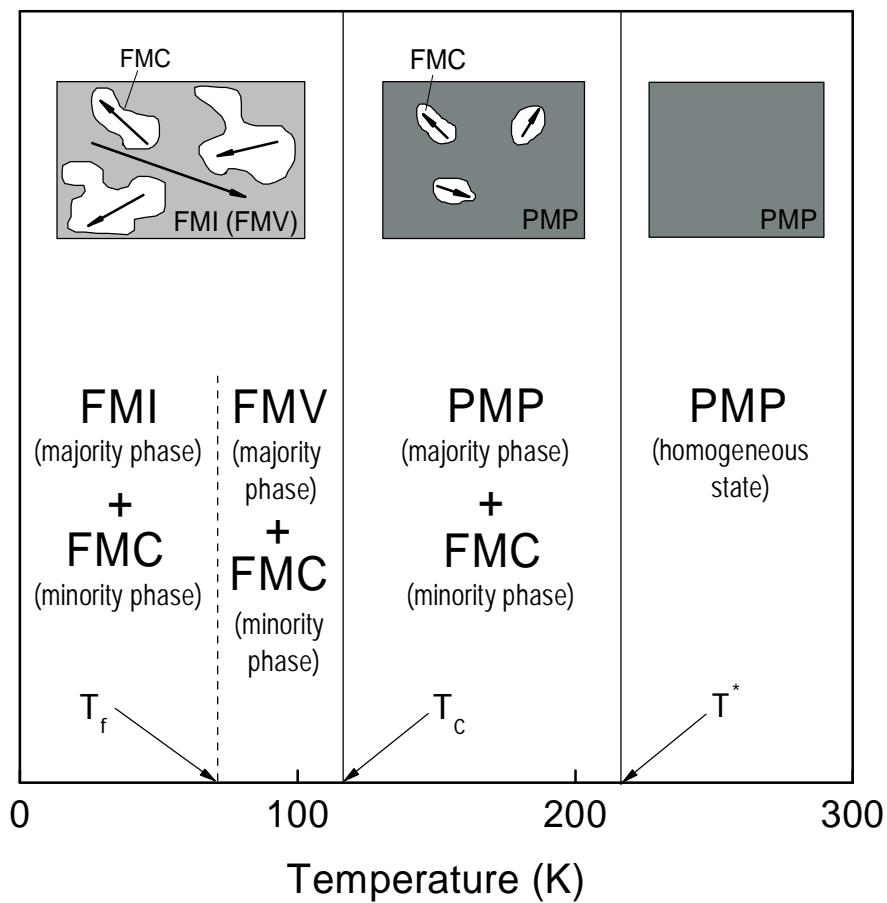


Рисунок 4.9. Схематичная температурная фазовая диаграмма $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ системы. PMP парамагнитная фаза с поляронным типом проводимости, FMC, FMV и FMI ферромагнитная проводящая, электронно-колебательная и диэлектрическая фазы, соответственно.

4.4. Исследование фазового расслоения в $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ методом магнитного резонанса

Предлагаемая выше модель двухфазного состояния нуждается в подтверждении. Таким методом, который позволяет наблюдать сосуществование областей с различным типом магнитного упорядочения, является метод магнитного резонанса. Как известно, спектры магнитного резонанса очень чувствительны к магнитной неоднородности образцов, что позволяет наблюдать весьма тонкие эффекты.

Различные группы авторов (см., например, [166-169]) изучали спектры магнитного резонанса в манганитах, но в основном работы посвящены изучению манганитов, находящихся в парамагнитном состоянии, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Как правило, эти работы были выполнены с использованием традиционной техники детектирования магнитного резонанса. Преимущество нашего подхода в том, что в дополнение к традиционным схемам (с СВЧ-резонатором) мы использовали спектрометр с перестраиваемой в широком диапазоне частотой СВЧ излучения и импульсным магнитным полем, а также спектрометр с комбинированным воздействием СВЧ излучения и транспортного тока.

Для анализа экспериментальных спектров кристалла $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$, полученных на частоте 9, 26 и 54 ГГц, использовалась процедура подгонки Лоренцевскими линиями. Рисунок 4.10 демонстрирует типичный спектр магнитного резонанса кристалла, записанный при температуре 80 К. В спектре при понижении температуры уверенно регистрируются две линии поглощения, начиная с $T \sim 220$ К, что близко к температуре, где возникают аномалии в поведении магнитной восприимчивости и транспортных свойств кристалла. На рисунке 4.11 представлены температурные зависимости резонансных полей и ширин двух линий поглощения, наблюдаемых в спектре, а также интегральных интенсивностей этих двух линий A_2/A_1 . Мы предполагаем, что эти две линии

соответствуют магнитному резонансному поглощению в двух различных фазах, существующих в объеме образца.

Обратим внимание на рисунок 4.11с. Поскольку каждая линия в спектре поглощения соответствует своей фазе в объеме образца, то отношение A_2/A_1 показывает эволюцию смешанного двухфазного состояния в образце. Заметим, что основной вклад в интенсивность вносит намагниченность и объем соответствующей фазы [170], но, конечно, не стоит забывать, что и другие факторы дают свой вклад в интенсивность линий поглощения [171].

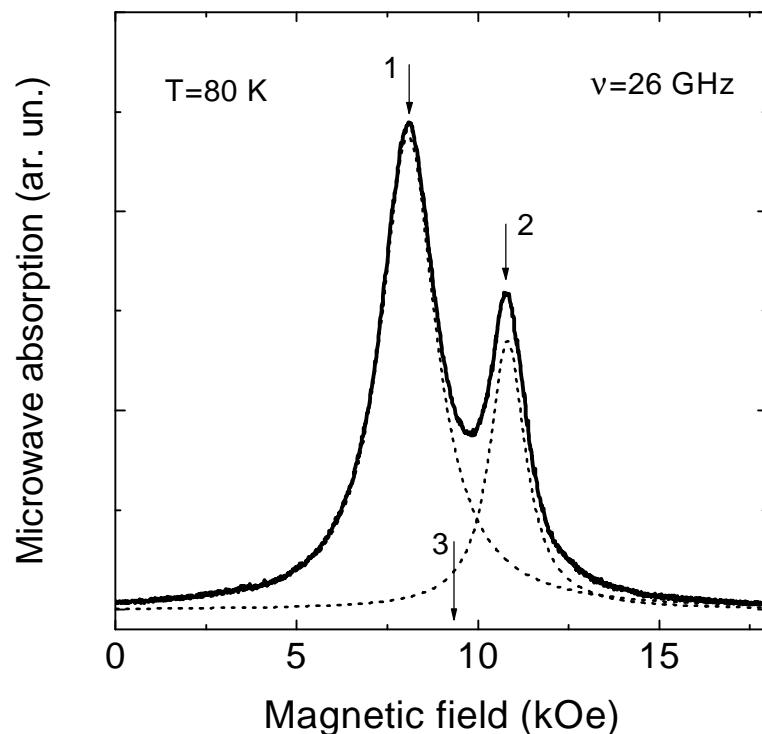


Рисунок 4.10. Спектр магнитного резонанса, полученный на частоте $\nu=26$ ГГц, и наилучшая его подгонка Лоренцевскими (1 и 2) линиями поглощения; 3 - позиция линии, ожидаемая для однородного изотропного ферромагнетика.

Анализируя поведение резонансных линий в зависимости от температуры и частоты, а также сопоставляя их с магнитными и транспортными данными, можно получить информацию, как о магнитном состоянии и фазовом существовании, так и магнитных взаимодействиях между различными фазами. Когда $T > T^*$ (T^* - температура возникновения эффекта КМС) образец находится в однофазном парамагнитном состоянии (РМР), то в спектре магнитного резонанса наблюдается только одна линия поглощения. Ниже T^* в объеме основной парамагнитной фазы

должны появляться проводящие ферромагнитные области «minority» фазы (FMC) и дополнительная линия в спектре магниторезонансного поглощения, которая появляется в больших магнитных полях, чем парамагнитная линия, и соответствует ферромагнитной фазе. При дальнейшем понижении температуры интенсивность данной линии A_2 возрастает, из-за увеличения объема проводящей ферромагнитной фазы, с сопутствующим ростом намагниченности. При дальнейшем понижении температуры в образце наблюдается трансформация основного парамагнитного состояния в ферромагнитное диэлектрическое (FMV). То есть ниже T_c в образце наблюдается два ферромагнитных (ФМ) состояния с различными типами проводимости. ФМ области двух различных фаз имеют различные направления магнитных моментов, которые замораживаются таким образом из-за антиферромагнитного взаимодействия через границу раздела фаз.

Необходимо обратить особое внимание на некоторые особенности спектра магнитного резонанса. Во-первых, при понижении температуры ниже T_c резонансное поле линии поглощения для «minority» фазы H_r^2 сдвигается в более высокие магнитные поля, в то время как резонансное поле H_r^1 , относящееся к «majority» фазе, уменьшается. Во-вторых, отношение интенсивностей линий поглощения A_2/A_1 зависит от частоты (как видно из рисунка 4.12) и, как следствие, от внешнего магнитного поля. Поведение резонансного поля H_r^1 и других резонансных параметров, ниже T_c , является типичным для исследованных ранее мanganитов, имеющих ферромагнитный порядок [170]. Величина H_r^1 в основном зависит от намагниченности основной фазы M_1 , которая меняется как с температурой, так и при изменении внешнего магнитного поля. Поведение H_r^2 может быть объяснено следующим образом: «minority» фаза в образце состоит из разъединенных ФМ областей с намагниченностью M_2 , находящихся в «majority» ФМ фазе с намагниченностью M_1 , и на границе эти фазы связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием. Зависимость A_2/A_1 от СВЧ частоты можно объяснить изменением объема сосуществующих фаз в объеме образца.

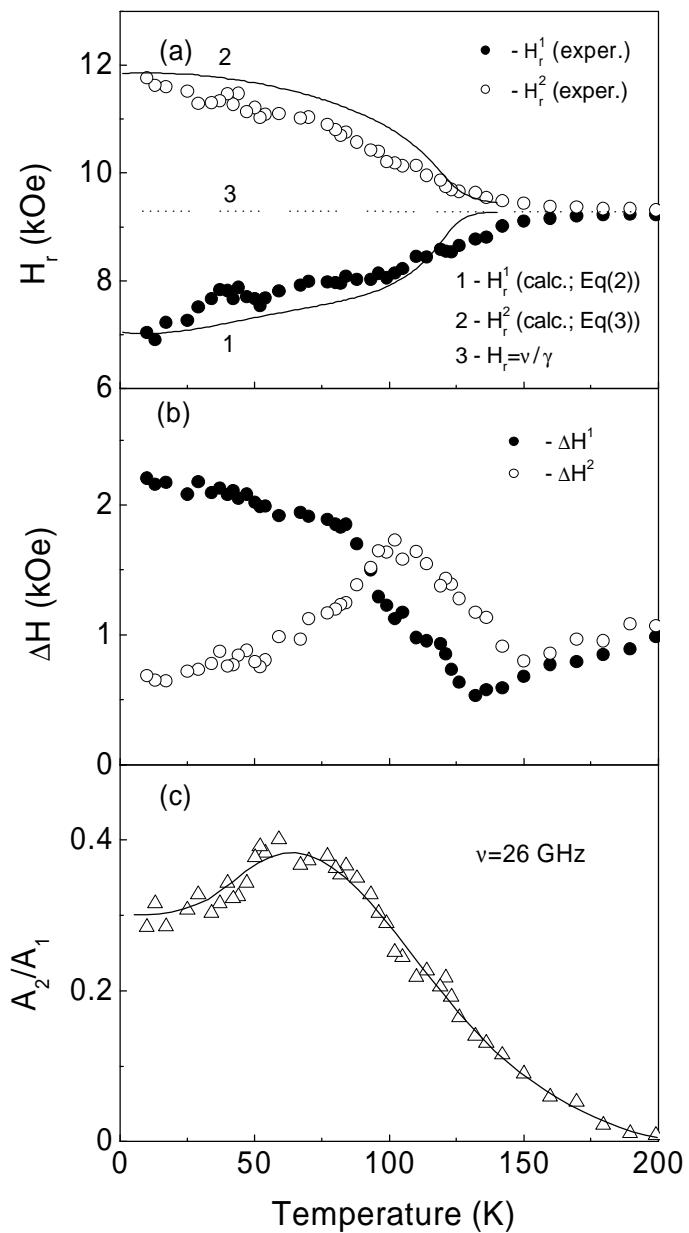


Рисунок 4.11. Температурные зависимости параметров резонансных линий 1 и 2 в спектре:
 а) резонансного поля; б) ширины линии; в) отношения интегральных интенсивностей линий.
 Символы - эксперимент, линии - модельный расчет. 3 - зависимость, ожидаемая для изотропного однородного ферромагнетика.

Для объяснения резонансных данных была предложена упрощенная модель, которая позволяет проанализировать полученные экспериментальные данные. В экспериментах образец имеет форму тонкой пластиинки, и магнитное поле прикладывается в плоскости пластиинки. Несвязанные между собой области «minority» ферромагнитной фазы объемом V_2 включены в объем V_1 «majority» ферромагнитной фазы. Общая энергия системы на единицу объема может быть записана как:

$$E = \frac{1}{1+x} \left\{ -\bar{M}_1 \bar{H} + K_{A1} + K_{S1} \right\} + \frac{x}{1+x} \left\{ -\bar{M}_2 \bar{H} + K_{A2} + K_{S2} \right\} - J_{\text{eff}} \bar{M}_1 \bar{M}_2, \quad (4.1)$$

где $x = V_2/V_1$, а K_{A1} и K_{A2} - энергии магнитокристаллической анизотропии, K_{S1} и K_{S2} - энергии размагничивания, возникающие из-за формы образца и топологии неоднородности, индексы 1 и 2 указывают на принадлежность к «majority» и «minority» фазам, соответственно. Знак и величина параметра обмена J_{eff} описывает характер (ФМ или АФМ) и силу связи между фазами. Если константа J_{eff} отрицательная, то минимум энергии соответствует АФМ связи. Ясно, что J_{eff} является функцией площади раздела различных фаз. Эти области больше зависят от формы «minority» фазы, чем от ее объема. Известно, что состояние с фазовым расслоением в манганитах может приводить к очень необычной пространственной геометрии, которая сильно зависит от температуры и магнитного поля, что также усложняет функциональную зависимость между J_{eff} и x . Более того, сложная топология магнитного неоднородного состояния очень усложняет расчет энергии размагничивающих полей.

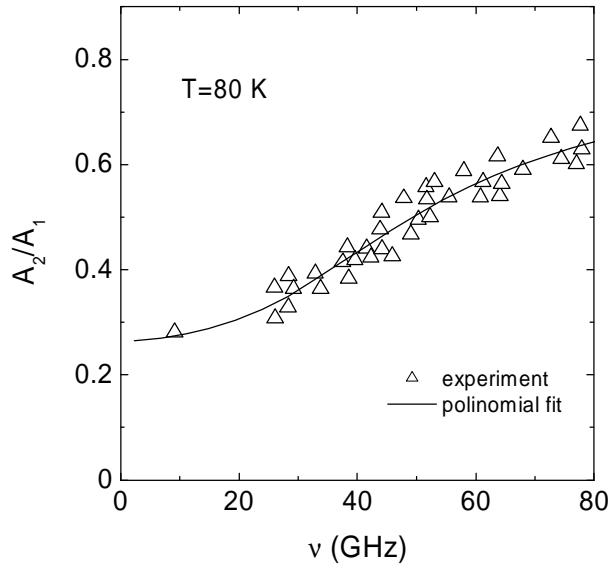


Рисунок 4.12. Зависимость отношения интегральных интенсивностей двух линий поглощения от частоты СВЧ излучения.

Чтобы упростить модель, было рассмотрено только сильное размагничивающее поле для «majority» фазы, возникающее из-за дискообразной

формы образца. Мы пренебрегли размагничивающим эффектом, относящимся к топологии магнитной неоднородности. Более того, не была учтена энергия магнитной кристаллографической анизотропии K_{A1} и K_{A2} . Известно, что магнитная анизотропия в трехмерных перовскитоподобных мanganитах обычно очень мала. Для рассматриваемого кристалла изменение направления магнитного поля по отношению к кристаллографической оси сдвигает обе линии поглощения меньше, чем на 100 Э при $T = 80$ К, что существенно не влияет на поведение спектра магнитного резонанса.

Учитывая все выше сказанное, найдем равновесные состояния для \bar{M}_1 и \bar{M}_2 и, решая линеаризованное уравнение движения, получим дисперсионную связь для двух пиков поглощения, наблюдаемых в спектре магнитного резонанса. В линейном приближении резонансные условия для обеих фаз приблизительно даются следующими соотношениями:

$$\left(\frac{n_1}{g}\right)^2 \approx (H_r^1 + (1+x)J_{eff}M_2)(H_r^1 + (1+x)J_{eff}M_2 + 4pM_1), \quad (4.2)$$

$$\frac{n_2}{g} \approx H_r^2 + \left(\frac{1+x}{x}\right)J_{eff}M_1, \quad (4.3)$$

где g - гиromагнитное отношение, H_r^1 и H_r^2 - резонансные поля линий поглощения «majority» и «minority» фаз. Уравнения (4.2) и (4.3) были выведены в предположении, что \bar{M}_1 и \bar{M}_2 параллельны и, таким образом, $H > H_{sat}$, где H_{sat} - поле насыщения. В результате получим соответствующие зависимости для H_r^1 и H_r^2 от температуры и СВЧ частоты, результаты представлены на рисунке 4.13 сплошными линиями. Параметры, используемые в вычислениях, были взяты из экспериментальных данных. \bar{M}_1 и \bar{M}_2 были аппроксимированы, используя функции Бриллюэна при температурах Кюри 119 К и 200 К, соответственно:

$$M = M_0 B_s \left(\frac{3T_c S}{k_B T} \left(\frac{g m_B (S+1)}{3k_B T_c} H + \frac{M}{M_0} \right) \right) \quad (4.4)$$

где M_0 - намагниченность насыщения ферромагнитного состояния, $S = 2(1 - y) + 3y/2$. Основным параметром подгонки в модели является J_{eff} . Поскольку наши экспериментальные методы не дают никаких представлений о геометрии двухфазного состояния, то было использовано простое состояние с $J_{eff} = C \cdot x^{2/3}$, которое соответствует сферической форме областей «minority» фазы. Чтобы получить зависимости, которые могут воспроизвести особенности в поведении H_r^1 и H_r^2 (рис. 4.12 и 4.13), пришлось принять отрицательное значение для константы C , что соответствует АФМ обменной связи между существующими фазами. Более того, мы предположили, что x меняется с температурой и магнитным полем. При вычислениях параметр x был заменен отношением A_2/A_1 , взятым из эксперимента, поскольку логично предположить, что изменение в интенсивности линий в основном вызвано изменением объема фаз как с температурой, так и СВЧ частотой. Вычисления, представленные на рисунках 4.11 и 4.13, выполнены для $C = -2.1$. Пунктирные линии на рисунке 4.13 соответствуют интервалу магнитного поля, где $H < H_{sat}$ и где уравнения (4.2) и (4.3) не могут описать ситуацию в полной мере.

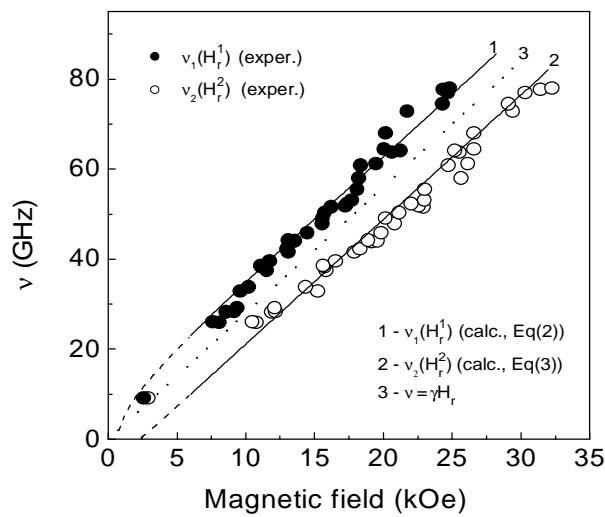


Рисунок 4.13. Частотно-полевые зависимости для двух линий поглощения. Символы - эксперимент, линии - модельный расчет.

Сравнение экспериментальных данных с вычислениями показывает, что предложенная модель качественно подтверждает предположения, основанные на

транспортных, магнитных и магниторезонансных измерениях. Однако полная картина явлений далека от понимания. Действительно, необходимо учесть вклады от формы меньшей фазы в значение J_{eff} , что может привести к дополнительному уширению линии резонансного поглощения. Также это, возможно, сможет объяснить различия экспериментальных данных с вычислениями при низких полях (рис. 4.13). На самом деле, H_{sat} отличается для разных областей меньшей фазы, и необходимо рассмотреть случай, когда \bar{M}_1 и \bar{M}_2 не параллельны, но в этом случае уравнения (4.2) и (4.3) не пригодны.

4.5. Изменение проводимости монокристалла $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$, индуцированное приложением постоянного тока

Обсудим теперь нелинейные электрические транспортные свойства исследуемых мanganитов. Двухфазная модель, обсуждаемая выше, не позволяет напрямую вычислить проводимость. Тем не менее ясно, что наблюдаемые транспортные и магнитотранспортные особенности связаны с чувствительностью неоднородного состояния к изменениям температуры и магнитного поля. Эффект КМС является следствием роста объема проводящей фазы при увеличении внешнего магнитного поля.

Простой сценарий, который позволяет объяснить нелинейность проводимости, вытекает из чувствительности неоднородного состояния к электрическому току. Транспортный ток может повлиять на соотношение объема существующих фаз и (или) на их геометрию. Оба варианта должны привести к нелинейности вольтамперных характеристик. Для выяснения того, какой из механизмов наиболее вероятен, был проведен следующий эксперимент. Мы исследовали спектр магнитного резонанса при пропускании постоянного тока через образец. Выбор частоты СВЧ излучения равный 9 ГГц обусловлен тем, что в этом случае спектр поглощения наблюдается в низких полях ($H_r^1, H_r^2 < 3$ кОе) и здесь же проявляются нелинейные электрические свойства мanganита

$(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$. Рисунок 4.14 демонстрирует влияние постоянного тока на спектр магнитного резонанса. Из рисунка видно, что увеличение тока приводит к увеличению интенсивности «minority» фазы A_2 , в то время как интенсивность «majority» фазы A_1 уменьшается. Такое поведение указывает на то, что ток вызывает увеличение объема проводящей фазы в образце.

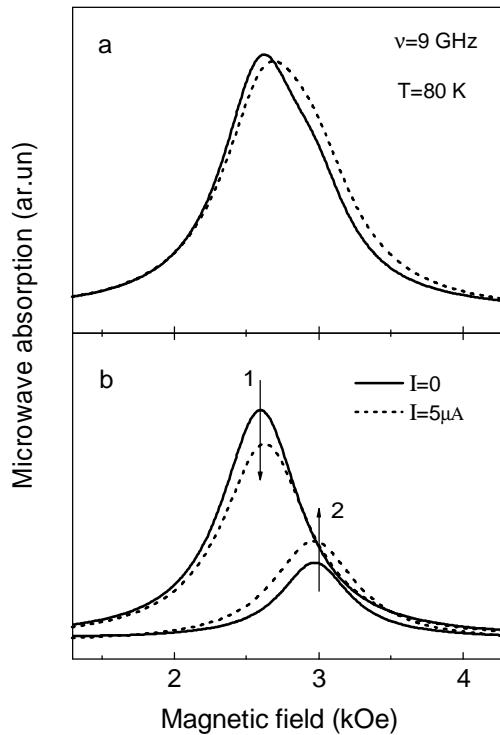


Рисунок 4.14. Спектр магнитного резонанса, записанный при пропускании постоянного тока (пунктирная линия) и без тока (а), соответствующие изменения линий поглощения для обеих фаз, стрелками указано уменьшение и увеличение интенсивностей линий поглощения для «majority» и «minority» фаз (б).

В этой работе не ставилась задача обсуждения возможных механизмов влияния тока на фазовое расслоение в этом случае. В малых магнитных полях увеличение тока приводит к уменьшению dV/dI , что указывает на рост объема проводящей фазы с током и магнитным полем. Следовательно, эффекты влияния тока и магнитного поля имеют один и тот же знак. В противоположном случае, когда магнитные поля большие, dV/dI увеличивается (рис. 4.8), что указывает на то, что пропускание тока ведет к уменьшению проводящей фазы, то есть эффект магнитного поля и тока противоположны. Таким образом, не смотря на тот факт, что эти два эффекта фундаментально отличны по природе (магнитное поле

влияет на спиновую подсистему, в то время как электрическое поле взаимодействует с индуцированной поляризацией), они неразрывно связаны друг с другом.

4.6. Основные результаты к главе 4

- Впервые проведены исследования магнитных и транспортных свойств монокристаллов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$. Обнаружено, что введение ионов европия существенно влияет на температуру магнитного перехода (от $T_C = 370\text{ K}$ для $y = 0$ до $T_C = 119\text{ K}$ при $y = 0.6$), а характер электрической проводимости меняется от металлического при $y = 0$ до полупроводникового при $y = 0.6$.
- Установлено, что в области магнитного перехода $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ имеет место эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Его величина и температурная область существования увеличиваются при увеличении содержания ионов европия. В интервале температур, где наблюдается эффект КМС, регистрируются нелинейные вольтамперные характеристики, причем характер нелинейности зависит от величины магнитного поля и наблюдается при $H < 30\text{ кЭ}$. Все эти факты являются косвенным указанием на существование магнитного фазового расслоения.
- Для мanganита $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ методом электронного магнитного резонанса получено прямое доказательство существования эффекта магнитного фазового расслоения. В области магнитного перехода, там же, где имеет место эффект магнитосопротивления и наблюдаются нелинейные электрические свойства, одновременно наблюдаются сигналы магнитного резонанса, присущие различным магнитным фазам.
- Для анализа эволюции двухфазного состояния использовалось изучение частотно-полевых зависимостей линий поглощения магнитного резонанса. По изменению отношения интенсивностей линий магнитного резонанса показано,

что в системе происходит изменение объема фаз как в зависимости от температуры, так и от величины магнитного поля.

- При пропускании постоянного тока через образец $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ обнаружено его влияние на спектр магнитного резонанса. Установлено, что увеличение тока приводит к увеличению объема более проводящей фазы в объеме образца. Все это дает возможность управлять электрическими свойствами кристаллов мanganитов посредствам внешних воздействий, в частности, транспортным током.

ГЛАВА 5. ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДСИСТЕМ В МАНГАНИТЕ $Pb_3Mn_7O_{15}$

Как было показано в первой главе, установление новых механизмов возникновения мультиферроичных свойств вступает в противоречие с известным до недавнего времени классическим представлением о плохой совместимости магнетизма и ферроэлектричества. Одним из возможных механизмов, обусловливающих возникновение мультиферроичных свойств, является наличие в соединениях кроме 3-d ионов также ионов с необычной стереохимией. Это, например, ионы Bi^{3+} и Pb^{2+} с несвязанными валентными s-электронными парами, так называемые «lone pairs». Такие ионы характеризуются высокой поляризумостью, предпочтением к необычной стереохимии, ассиметричным окружением. В результате свободно связанные пары электронов приводят к сильным искажениям полиздротов, в которых находятся ионы Bi или Pb , а также соседних октаэдров, содержащих 3-d ионы. С микроскопической точки зрения пространственная ориентация «lone pairs» будет создавать локальные диполи, которые могут приводить к ферроэлектрическому порядку.

Недавно обнаружено, что «lone pairs» влияет также на зарядово-упорядоченное состояние в соединении $Bi_{1-x}Sr_xMnO_3$, где ионы марганца находятся в смешанной валентности [172]. Высокая температура фазового перехода в зарядово-упорядоченное состояние этого соединения обусловлена структурными искажениями, вызванными наличием ионов Bi^{3+} . Причем, наблюдается прямая корреляция между содержанием ионов Bi^{3+} и величиной температуры перехода.

В связи с вышесказанным представляет интерес исследование взаимосвязи магнитной и электрической подсистем соединения $Pb_3Mn_7O_{15}$. Это соединение интересно по нескольким причинам. Во-первых, наличие ионов Pb^{3+} может создавать необходимые предпосылки для возникновения ферроэлектричества за счет наличия «lone pairs». Во-вторых, наличие ионов Mn , которые могут создавать

магнитный порядок в системе. В-третьих, это соединение содержит смешанную валентность ионов марганца Mn^{3+}/Mn^{4+} , что в классических перовскитоподобных манганитах приводит к интересным магнитным и электронным свойствам, таким как, зарядовое и орбитальное упорядочение, переход металл-диэлектрик, эффект колоссального магнитосопротивления, магнитное фазовое расслоение. В-четвертых, $Pb_3Mn_7O_{15}$ обладает ярко выраженной слоистой структурой, в которой чередуются слои марганца и свинца, что является предпосылкой для анизотропного поведения электрических и магнитных свойств. Кроме того, кристаллохимия $Pb_3Mn_7O_{15}$ позволяет легко производить замещение ионов марганца другими ионами переходных металлов, например, железом, а также замещение ионов Pb другими ионами, например, Ba, Sr и др. с целью управления магнитными и электрическими свойствами кристалла $Pb_3Mn_7O_{15}$, а возможно и их взаимосвязью.

5.1. Структурные свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$

Анализируя работы, посвященные определению и описанию структуры $Pb_3Mn_7O_{15}$, приходится иметь дело с противоречивыми данными. Так, *Darriet* [173] описывает структуру $Pb_3Mn_7O_{15}$ как орторомбическую нецентросимметричную с пространственной группой *Cmc2*. В дальнейшем *March* [174] определил структуру этого соединения как центросимметричную *Cmst*. Более позднее уточнение структуры, проведенное *Le Page* [175], показало, что гексагональная пространственная группа *P6₃/mcm* существенно улучшает структурную модель. В работе *Holstman* [176] подтверждена симметрия *P6₃/mcm* как на порошковых, так и на монокристальных рентгеновских измерениях. Все измерения в упомянутых работах проведены при комнатной температуре.

Сравнительно недавно были проведены структурные исследования кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, выращенных по технологии, используемой в данной работе, на синхротроне высокого разрешения в интервале температур 15-295 K [177]. Результаты однозначно описываются орторомбической структурой с

пространственной группой $Pnma$ во всем температурном интервале. Термогравиметрический анализ позволил определить содержание кислорода в этих образцах, оно незначительно отличается от стехиометричного состава $Pb_3Mn_7O_{15}$ и равняется 14.93 ± 0.05 [177].

Прежде чем приступить к описанию магнитных и электрических свойств, необходимо разобраться, в связи с чем имеется такая трудность в определении структуры этого соединения. Для понимания этого вопроса была поставлена задача исследовать структурные свойства в высокотемпературной области.

Кристаллическая структура была определена Л.А. Соловьевым на порошковом дифрактометре при температурах 298 К, 573 К и 1073 К [178]. Кристаллографические данные представлены в таблице 5.1. Исследования показали, что при комнатных температурах и выше структура является орторомбической с пространственной группой $Pnma$ (рис. 5.1). Затем по мере нагревания в температурном диапазоне порядка 400-560 К возникает какая-то промежуточная структура, в которой почти все наблюдаемые рефлексы согласуются с гексагональной симметрией, за исключением некоторых незначительных пиков, которые не могут быть однозначно интерпретированы. Эта структура была определена как пространственно-модулированная структура [178]. По мере дальнейшего нагревания при $T = 560$ К дополнительные рефлексы исчезают, и структура становится гексагональной $P6_3/mcm$ (рис. 5.1). Температуры перехода из орторомбической в пространственно-модулированную и далее в гексагональную структуру определяются по пикам на кривых DSC (кривые получены А.И. Зайцевым [178]) (рис. 5.2).

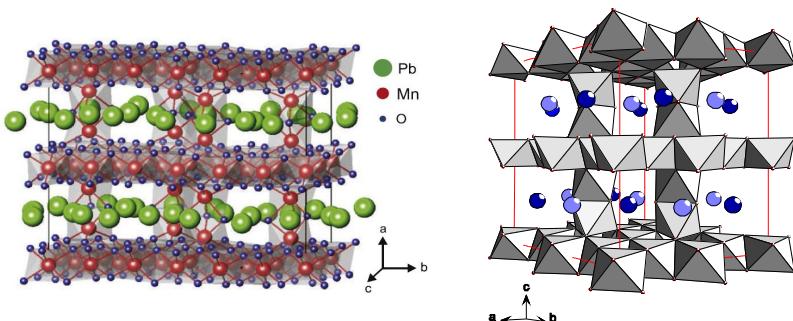


Рисунок 5.1. Структура $Pb_3Mn_7O_{15}$ в орторомбической фазе $Pnma$ (слева) и в гексагональной фазе $P6_3/mcm$ (справа).

Таблица 5.1. Кристаллографические данные для $Pb_3Mn_7O_{15}$, Z - число формульных единиц в элементарной ячейке.

Temperature (K)	298	573	1073
Кристаллическая система	Орторомбическая	Гексагональная	Гексагональная
Пространственная группа	$Pnma$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mcm$
Z	8	4	4
Параметры ячейки			
a (Å)	13.59385(4)	10.03367(4)	10.09387(3)
b (Å)	17.30268(8)	10.03367(4)	10.09387(3)
c (Å)	10.03054(4)	13.62879(7)	13.68964(5)
Объем (Å ³)	2359.28(2)	1188.25(1)	1207.92(1)
R-DDM (%)	7.39	9.26	6.95
R _{Bragg} (%)	2.83	2.96	2.31

Из приведенных данных становится понятна трудность в определении структуры $Pb_3Mn_7O_{15}$. Гексагональная и орторомбическая фазы отличаются друг от друга незначительными смещениями ионов, и наличие неконтролируемых примесей либо изменение условий технологического роста может легко приводить к изменению структурных свойств $Pb_3Mn_7O_{15}$.

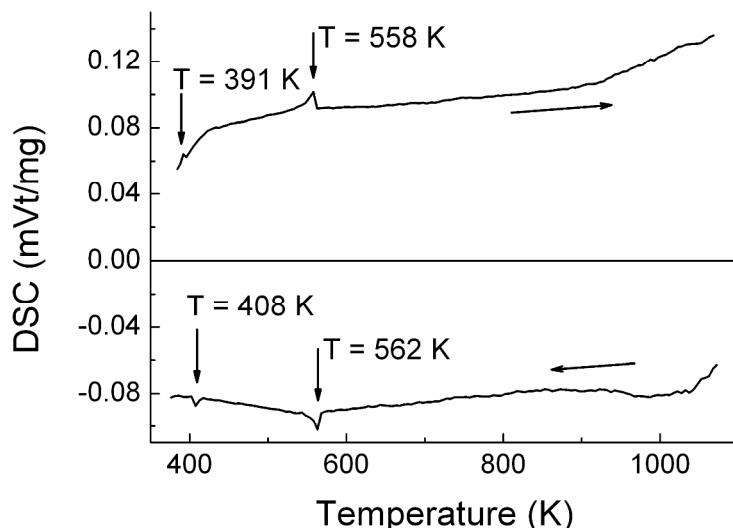


Рисунок 5.2. Кривые DSC для $Pb_3Mn_7O_{15}$, полученные при нагревании (вверху) и охлаждении (внизу).

5.2. Магнитные свойства $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$

На рисунке 5.3 представлена температурная зависимость магнитной АС восприимчивости. Острый пик при $T_2 = 72$ К очевидно указывает на магнитный фазовый переход. Кроме того, на зависимости наблюдаются два слабо выраженных пика $T_1 = 160$ К и $T_3 = 20$ К, которые также могут быть связаны с изменением магнитного состояния. Измерения были выполнены для различных частот в диапазоне от 10 Гц до 10 кГц при амплитуде переменного поля 10 Э. Кривые действительной и мнимой частей восприимчивости не показывают частотной зависимости во всем температурном диапазоне.

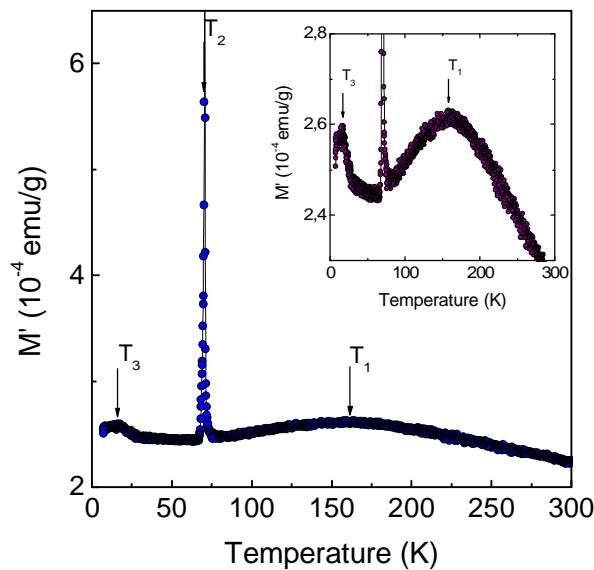


Рисунок 5.3. Действительная часть магнитной АС восприимчивости от температуры $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, измеренная в ориентации $H \parallel b$ (в ромбической $Pnma$ установке) на частоте 1 кГц, в переменном магнитном поле 10 Э и постоянном магнитном поле $H = 0$, на вставке та же самая кривая в увеличенном масштабе.

Исследования магнитной DC восприимчивости проводились в диапазоне температур 2-900 К. На рисунке 5.4 показана температурная зависимость обратной восприимчивости, которая имеет линейный вид до температур порядка 250 К. Это указывает на то, что магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса и имеет парамагнитную температуру $\theta = -520$ К. Определенное из обратной зависимости восприимчивости значение эффективного магнитного

момента равно $m_{eff}^{exp} = 13.3m_B$ на формульную единицу. Это значение близко к теоретическому значению, равному $m_{eff}^{th} = 11.9m_B$, найденному при условии, что ионы марганца содержатся только в валентности Mn^{3+} и Mn^{4+} .

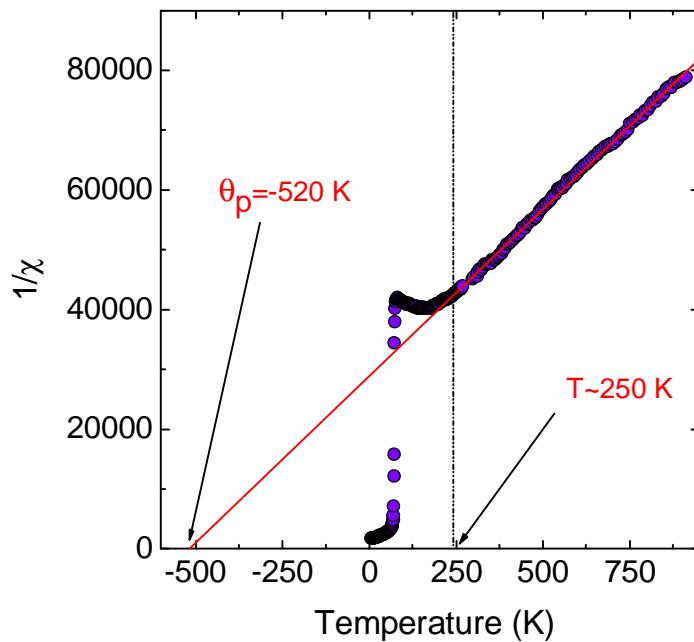


Рисунок 5.4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $Pb_3Mn_7O_{15}$, полученной при $H = 500$ Э, сплошная линия - подгонка под закон Кюри-Вейса.

На рисунке 5.5 приведены температурные зависимости DC намагниченности, полученные при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в постоянном поле (FC). Измерения приводились вдоль оси b и оси a (в терминах орторомбической структуры $Pnma$), т.е. вдоль слоистой структуры и перпендикулярно ей. На температурной зависимости виден широкий, ярко выраженный максимум при $T_1 \approx 160$ К, что указывает на начало кооперативного эффекта в магнитной подсистеме кристалла. Такое поведение намагниченности характерно для перехода из парамагнитного состояния (ПМ) в антиферромагнитное (АФМ). Однако есть два момента, на которые необходимо обратить внимание, – это большая ширина этого максимума и отсутствие анизотропии для продольного и поперечного направления магнитного поля относительно кристаллографических осей.

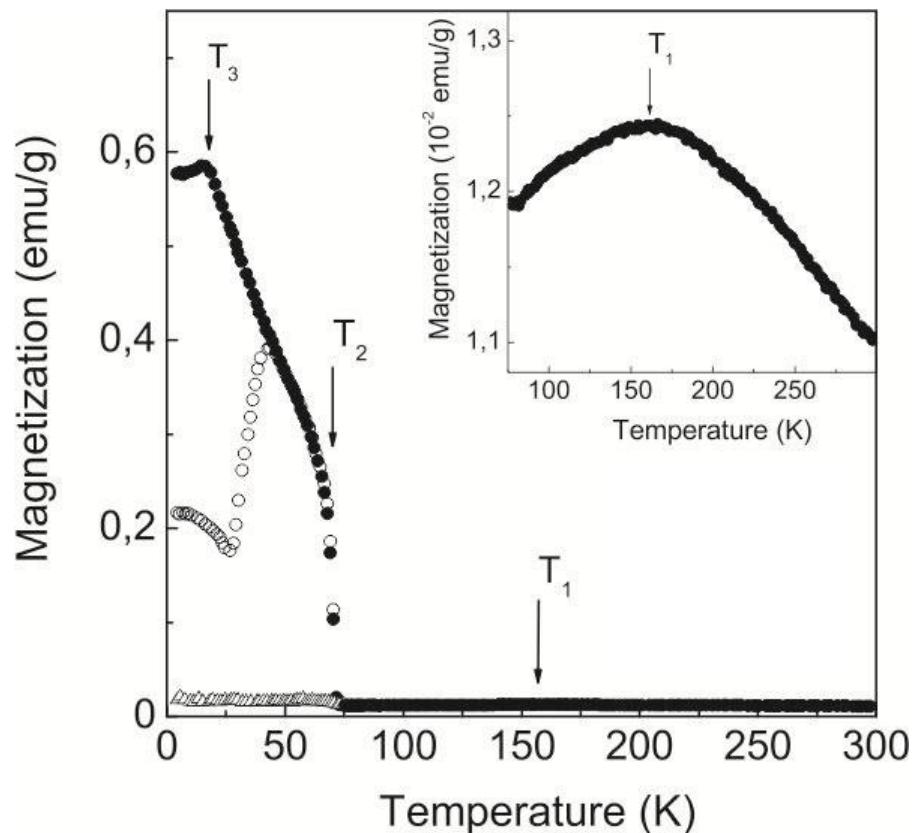


Рисунок 5.5. Температурная зависимость DC намагниченности $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ для направления магнитного поля вдоль оси a (треугольные значки) и оси b (круглые значки), полученная при охлаждении в нулевом магнитном поле ZFC (пустые значки) и в магнитном поле 500 Э (сплошные значки); на вставке та же самая кривая в увеличенном масштабе.

Далее при понижении температуры ниже $T_2 = 72$ К, где имеет место резкий пик АС восприимчивости (рис. 5.3), DC намагниченность претерпевает резкий рост при $H//b$. И при дальнейшем охлаждении при температурах порядка 45 К появляется разница между намагниченностью, измеренной в условиях ZFC и FC. В условия ZFC намагниченность достигает максимального значения при 45 К и уменьшается при понижении температуры, в то время как в условиях FC намагниченность возрастает до $T_3 = 16$ К, слабо меняясь при дальнейшем понижении температуры. Стоит отметить, что низкотемпературная особенность при $T_3 = 16$ К имеет излом также и на зависимости АС восприимчивости (рис. 5.3). Скорее эта особенность связана с изменением магнитных анизотропных взаимодействий, результатом чего является спин-переориентационный переход.

Изотермы кривых намагниченности для направления $H//a$ и $H//b$ представлены на рисунке 5.6. Полевые зависимости намагниченности подтверждают, что ниже T_2 возникает спонтанный слабоферромагнитный момент,

лежащий в плоскости $b-c$. При понижении температуры величина спонтанной намагниченности достигает значений $0.13 \mu_B$ на формульную единицу, которая мала по сравнению с теоретическим значением насыщения $25 \mu_B/f.u.$ Интересно, что кривые намагниченности для $H//b$ показывают гистерезис при низких температурах, Коэрцитивная сила уменьшается с 15 кЭ (при $T = 4.2 \text{ К}$) до нуля (при $T = 45 \text{ К}$). А в случае $H//a$ гистерезис вовсе не наблюдается и кривые намагниченности имеют линейный вид.

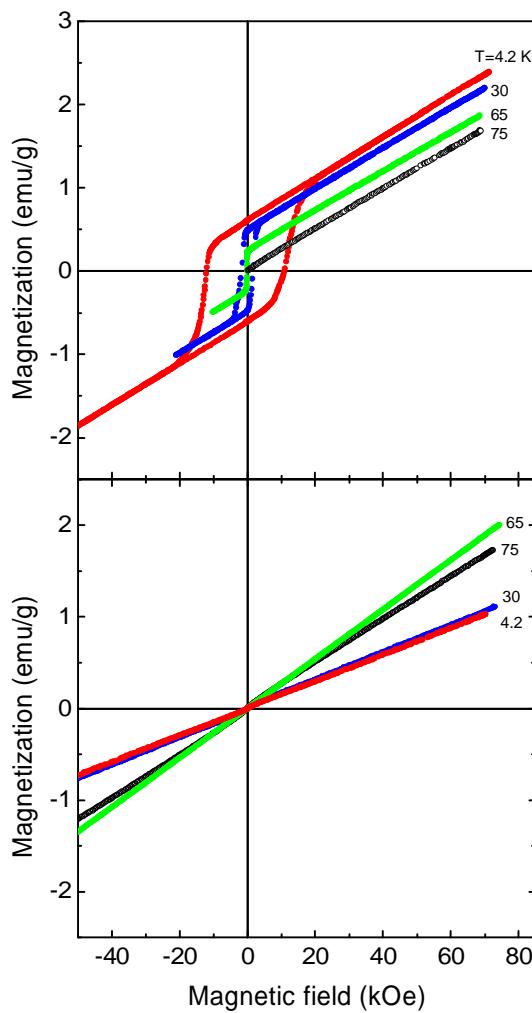


Рисунок 5.6. Полевые зависимости намагниченности $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ для разных температур, полученные для случая $H//b$ (вверху) и $H//a$ (внизу).

Стоит обратить внимание, что определенная из обратной зависимости восприимчивости парамагнитная температура Кюри дает неожиданно высокую температуры $\theta = -520 \text{ К}$ по сравнению с температурой Нееля $T_N = 72 \text{ К}.$ Наличие

сильных обменных взаимодействий также подтверждается тем фактом, что отклонение магнитной восприимчивости от поведения Кюри-Вейсса начинается при достаточно высоких температурах (~ 250 К). Следовательно, было бы вполне разумно интерпретировать температурные максимум на АС и DC намагниченностями вблизи 160 К, как переход из ПМ в АФМ состояние. Тем не менее, этот максимум оказался слишком широким для обычной температуры Нееля. Это обстоятельство и, кроме того, отсутствие анизотропии в температурном поведении DC намагниченности ниже T_1 , ожидаемой для АФМ, дает нам право предположить, что ниже T_1 все еще не возникает дальний магнитный порядок. Скорее всего здесь имеет место частичное упорядочение кластерного типа. Столь высокая парамагнитная температура Кюри по сравнению с температурой магнитного упорядочения T_N указывает на то, что в системе имеют место сильные геометрические фruстрации.

Наличие петли гистерезиса с большой коэрцитивной силой 15 кЭ ($T = 4.2$ К) является неожиданным. Хорошо известно, что высокие коэрцитивные силы могут возникать из-за относительно большой концентрации дефектов, которые препятствуют движению магнитных стенок или очень высокой магнитной кристаллической анизотропии образца в однодоменном состоянии. Сильная магнитокристаллическая анизотропия кажется довольно вероятной причиной большой коэрцитивной силы в $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$. Действительно, для одноосного (или ромбического, с выделенной магнитной осью) кристалла (для $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ это ось a) к большой коэрцитивности может привести невозможность размагничивания без вращения намагниченности в сторону трудного направления. В то же время, для исследуемого кристалла петли гистерезиса наблюдаются только в направлении $H//b$, хотя анизотропия в базисной плоскости для антиферромагнетика типа «легкая плоскость» не должна быть высокой.

Более ясное понимание природы магнитных фазовых переходов может дать исследование теплоемкости $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$. Результаты измерения теплоемкости C_p представлены на рисунке 5.7 в виде зависимостей $C_p(T)$ и $C_p/T(T)$. Кривые полученные как в нулевом магнитном поле, так и в поле 70 кЭ совпадают друг с

другом в пределах погрешности эксперимента во всем температурном диапазоне. На температурной зависимости C_p в районе $T_2 = 72$ К четко виден лямбда-образный пик, связанный с установлением дальнего антиферромагнитного упорядочения. Температура, при которой наблюдается этот пик, находится в согласии с магнитными измерениями DC и AC намагниченности.

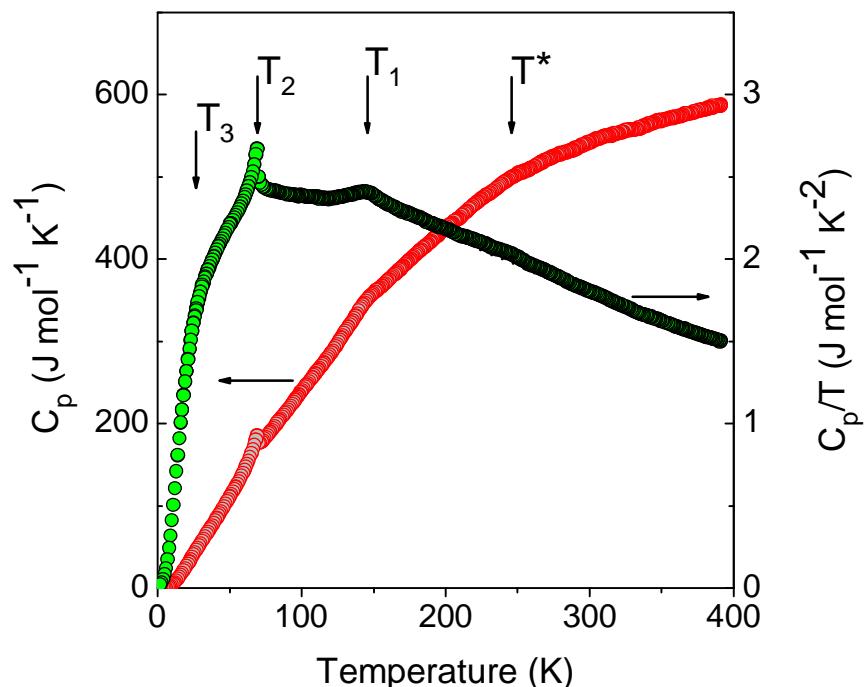


Рисунок 5.7. Температурная зависимость теплоемкости C_p и C_p/T $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$.

Сильно уширенный пик при температуре $T_1 = 150$ К наблюдается в том же самом месте, где, как предполагается, возникает упорядочение кластерного типа. А это значит, что наблюдаемая особенность имеет магнитную природу и соответствует, по-видимому, началу кооперативного эффекта в магнитной подсистеме кристалла. При температуре $T_3 \approx 20$ К наблюдается еще один слабовыраженный пик, который выше был связан со спин-переориентационным переходом.

При более высоких температурах экспериментальная $C_p(T)$ не является гладкой функцией, т.е. ее нельзя описать только решеточным вкладом. Если вычесть гладкий фон в качестве вклада решетки, то можно увидеть широкий диффузионный горб вблизи $T^* \approx 250$ К (рис. 5.8). Решеточный вклад был оценен

А.В. Карташевым и И.Н. Флеровым подгонкой полиномной функцией в диапазоне температур 180-300 К.

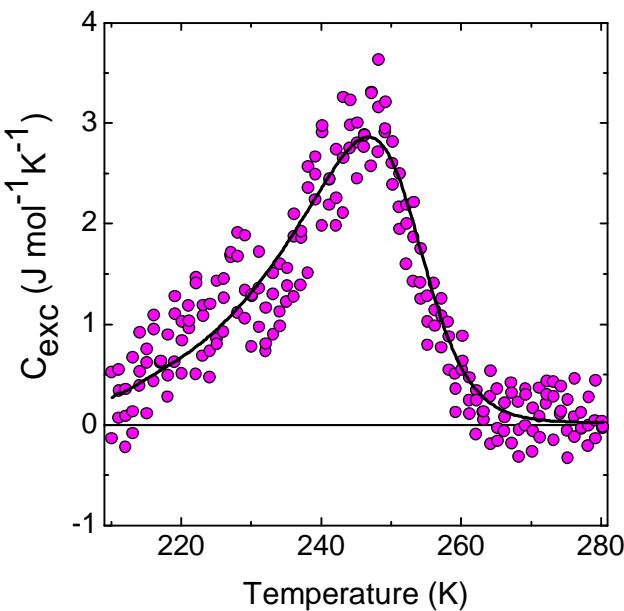


Рисунок 5.8. Температурная зависимость теплоемкости C_p $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ после вычитания решеточного вклада.

Напомним, что на температурной зависимости намагниченности в районе 250 К имеет место отклонение от закона Кюри-Вейса, т.е. в магнитной подсистеме начинаются флуктуации ближнего порядка. Но данные по измерению теплоемкости на большинстве других магнитных объектах не обнаруживают аномалию в аналогичной области. Поэтому разумно отнести эту аномалию теплоемкости к изменению не в магнитной подсистеме $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, а в электрической.

5.3. Влияние примесей на магнитную подсистему $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$

Из предыдущего раздела следует, что при исследовании магнитных свойств мы столкнулись с рядом трудностей в понимании магнитного состояния $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$. Частично преодолеть эти трудности можно исследовав $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ с различного рода добавками. Предполагая, что $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ соединение содержит ионы марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} , и вводя, например, немагнитные примеси разной

валентности можно получить ценную информацию для анализа магнитной структуры. А легирование ионов железа Fe^{3+} позволяет определить (с помощью эффекта Мессбауэра), в каких позициях находятся трехвалентные ионы. Но самое главное, как видно из предыдущей главы, при легировании манганитов со структурой перовскита и магнитными и немагнитными ионами могут получиться новые материалы с уникальными свойствами.

5.3.1. Допирование $Pb_3Mn_7O_{15}$ немагнитными ионами Ga^{3+} и Ge^{4+}

Рассмотрим, прежде всего, влияние немагнитных ионов Ga^{3+} и Ge^{4+} на магнитные свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$. Для исследования были выбраны монокристаллы составов $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$ и $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что структура обеих соединений не изменилась относительно номинально чистого $Pb_3Mn_7O_{15}$ (ромбическая сингония с пространственной группой $Pnma$).

Как следует из рентгеновских исследований, добавление в $Pb_3Mn_7O_{15}$ ионов Ga^{3+} и Ge^{4+} не приводит к изменениям структуры. Поэтому можно предположить, что при замещениях все ионы марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} останутся в тех же позициях, что и до замещения, за исключением ионов, вытесненных ионами галлия и германия.

На рисунке 5.9 представлены температурные зависимости намагниченности, измеренные на монокристаллах $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$ и $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$ в сравнении с $Pb_3Mn_7O_{15}$. Измерения проводились в режиме охлаждения в магнитном поле $H = 500$ Э в направлении магнитного поля перпендикулярно слоистой структуре – вдоль оси a и параллельно – вдоль оси c .

Из рисунка видно, что замещение ионов марганца Mn^{4+} ионами германия Ge^{4+} в небольших концентрациях не приводят к характерному изменению магнитных свойств. Немного уменьшаются эффективный магнитный момент и температура Нееля (рис. 5.9b), при этом парамагнитная температура Кюри уменьшается почти в два раза (таблица 5.2).

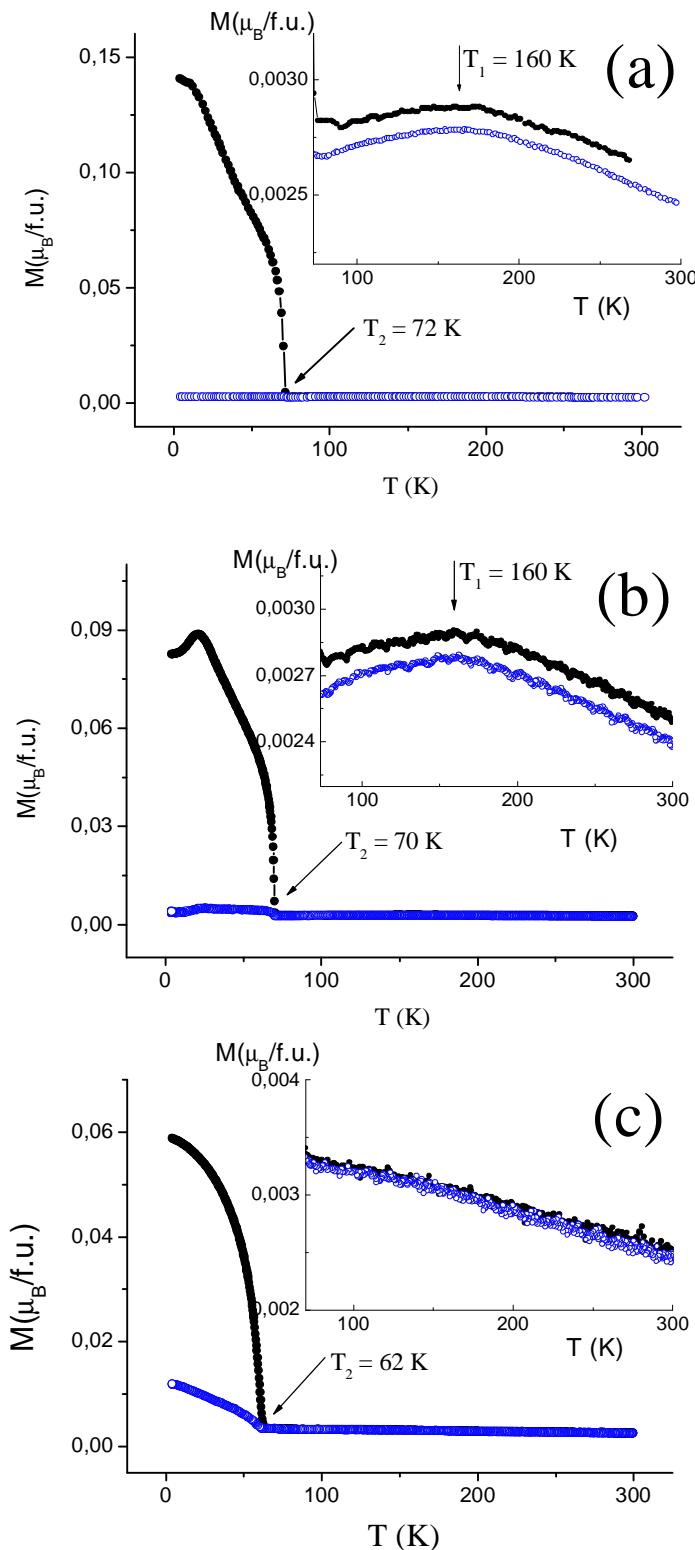


Рисунок 5.9. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в режиме охлаждения в магнитном поле 500 Э для $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ (а), $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ (б) и $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ (с).

Черные кружки для направления магнитного поля вдоль оси c , синие для направления магнитного поля вдоль оси a .

Сильно уширенный пик на температурной зависимости намагниченности при $T_1 = 160$ К также наблюдается (вставка на рис. 5.9б). Изотермические кривые

намагниченности для $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ в направлении $H//c$ при разных температурах представлены на рисунке 5.10. Сравнивая с ними полевые зависимости намагниченности $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$, видим (рис. 5.11), что вторые мало отличаются от первых. Небольшие отличия заключаются в том, что полевые зависимости намагниченности для направления $H//a$ уже не носят линейный характер, а для направления $H//c$ гистерезис уже имеет место вплоть до температуры магнитного упорядочения.

Таблица 5.2. Магнитные параметры мanganитов замещенных составов.

Состав	T_N (К)	θ (К)	$\mu_{\text{эфф}}$ (μ_B)	$\mu_{\text{теор}}$ (μ_B)
$\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$	72	-590	13.3	11.9
$\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$	70	-380	12	11.7
$\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$	62	-290	11.3	11.5

Магнитные свойства $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ изменяются более сильно при замещении ионов марганца Mn^{3+} ионами галлия Ga^{3+} даже в малых дозах. Температура Нееля уменьшается на 10 К, а парамагнитная температура Кюри почти в два раза по сравнению с номинально чистым $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ (таблица 5.2). На температурной зависимости намагниченности исчезает широкий пик при $T_1 = 160$ К (вставка на рис. 5.9с). В слабых магнитных полях составляющая магнитного поля вдоль оси a становится на порядок больше по сравнению с $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, и теперь уже нельзя утверждать однозначно, что магнитный момент лежит в плоскости $b-c$.

Форма гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности в том виде, в котором она наблюдалась для $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$, отсутствует в $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ (рис. 5.12). При этом полевые зависимости, измеренные в направлении $H//c$ и $H//a$, стали близки по форме и по значению. Таким образом, легирование $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ всего 5% ат. ионов Ga^{3+} приводит к значительной трансформации магнитных свойств.

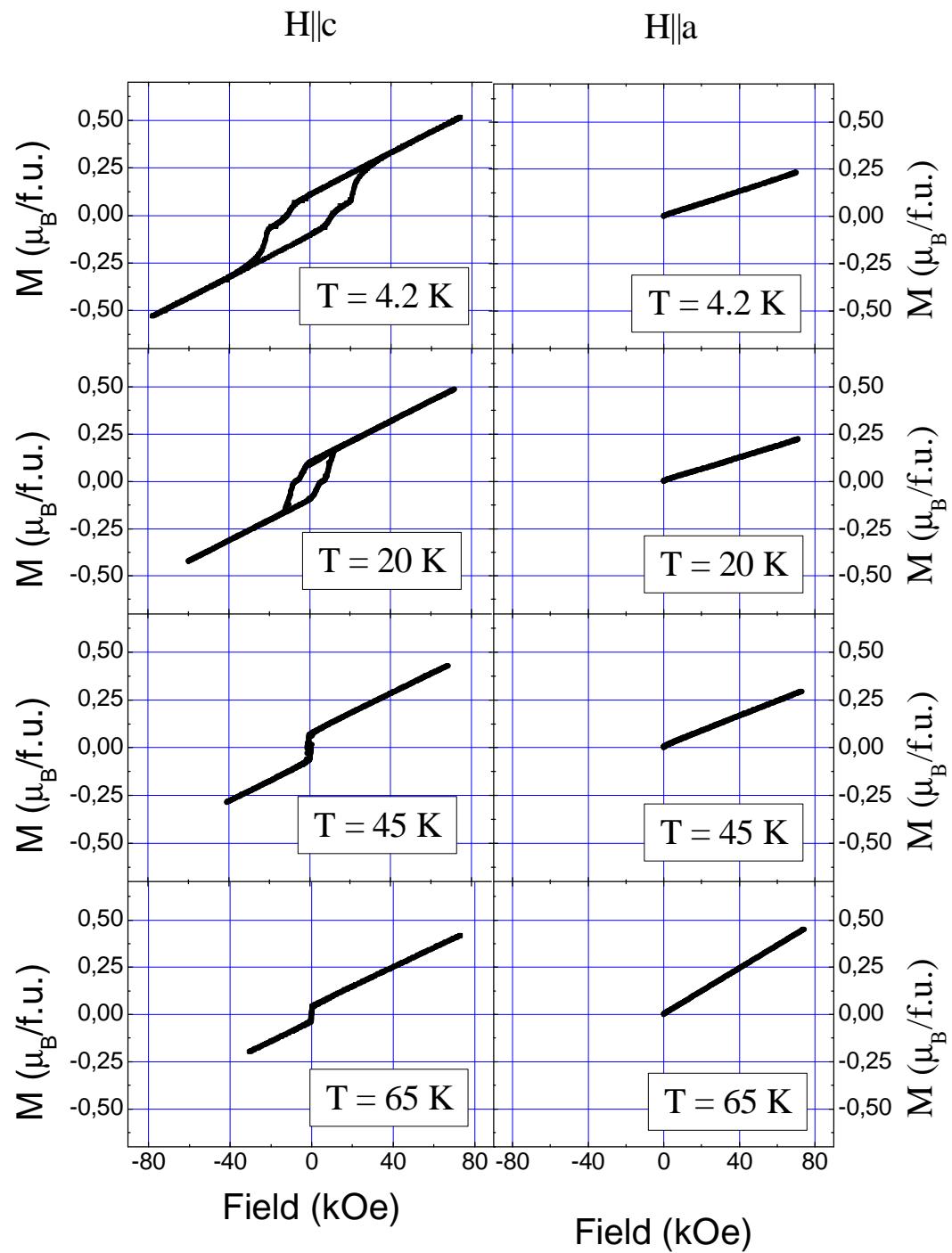


Рисунок 5.10. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ в ориентации $H//c$ и $H//a$ при различных температурах.

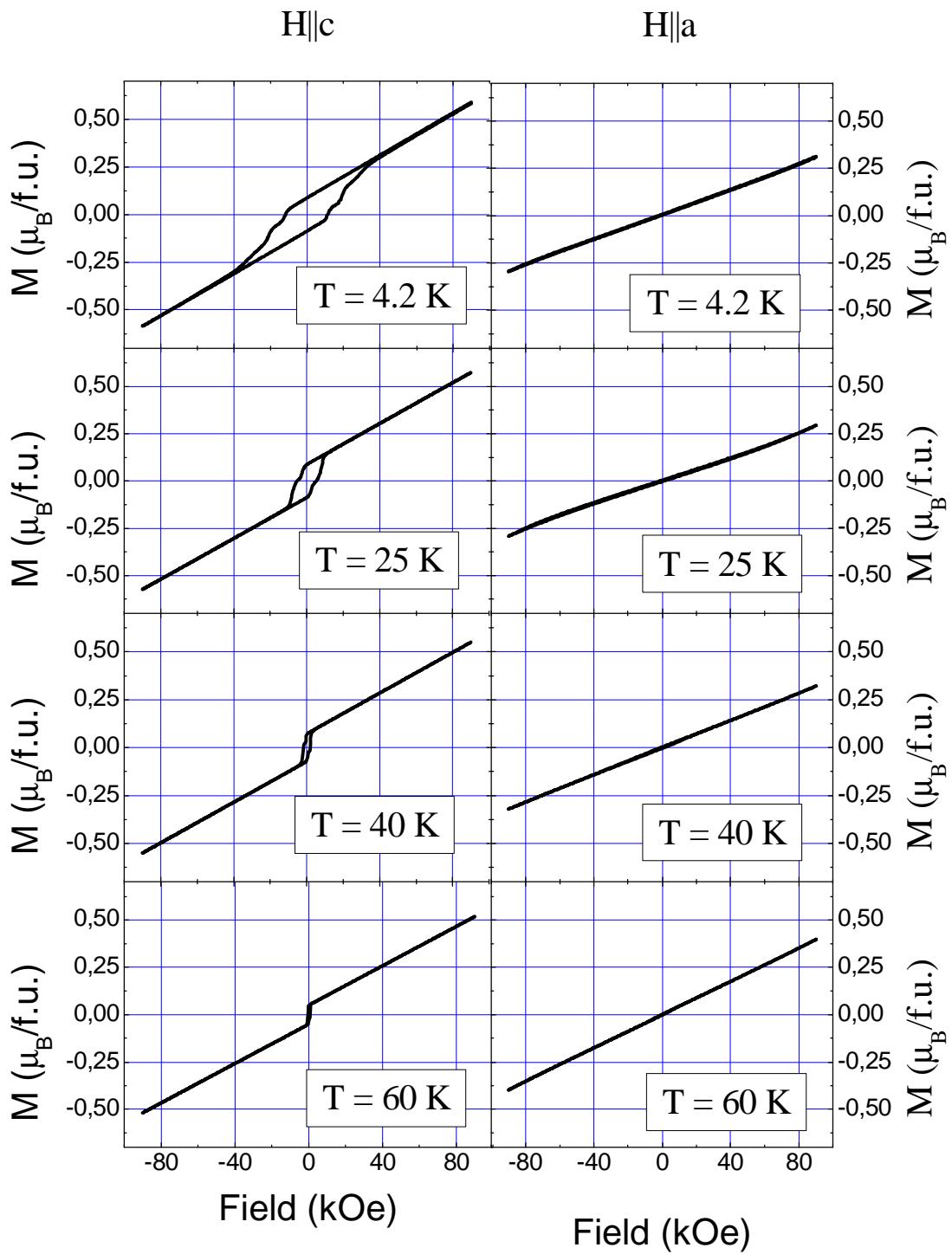


Рисунок 5.11. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ в ориентации $H \parallel c$ и $H \parallel a$ при различных температурах.

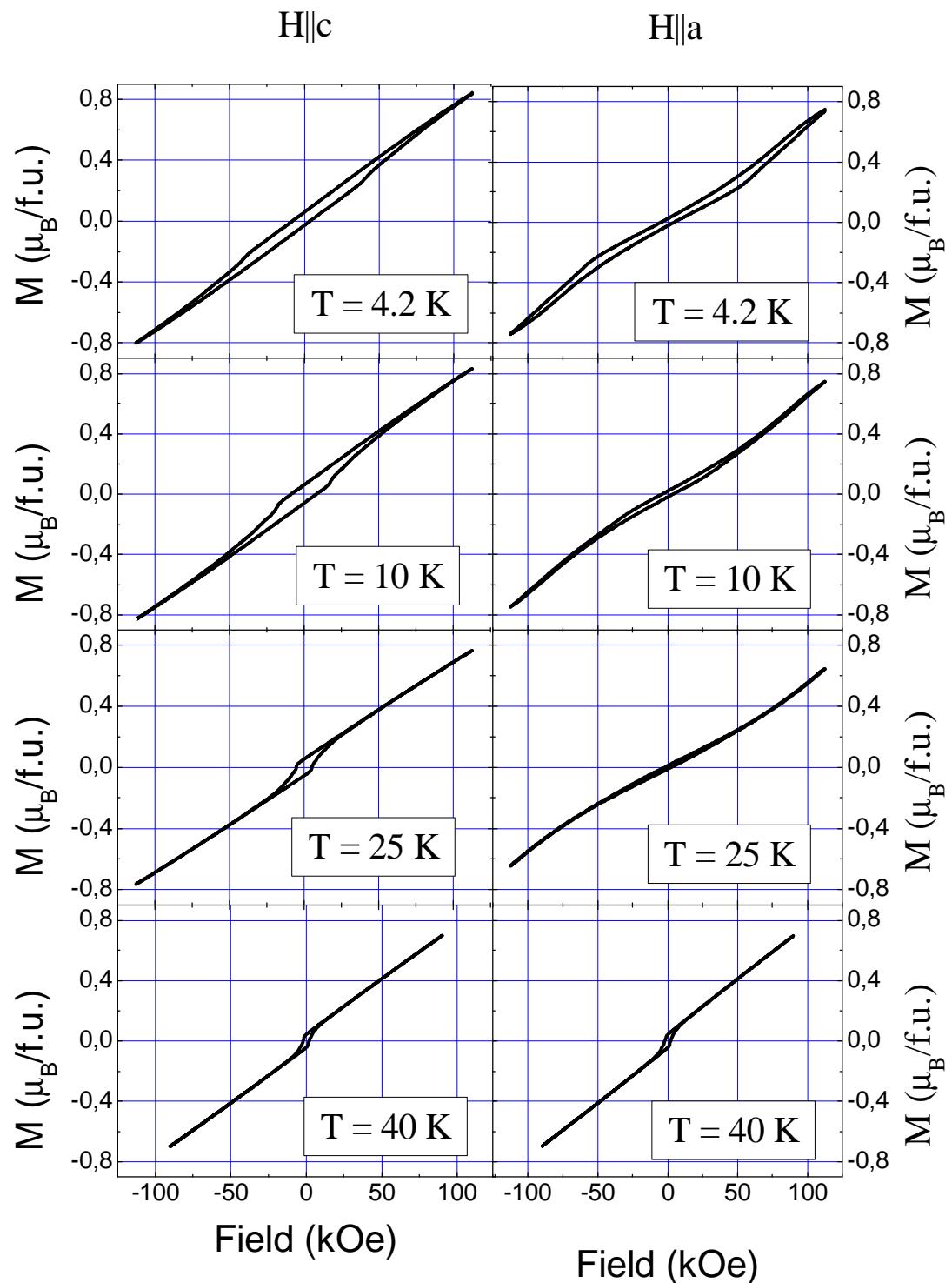


Рисунок 5.12. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ в ориентации $H||c$ и $H||a$ при различных температурах.

Для того чтобы понять полученные результаты, необходимо учесть, что кристаллическая структура $Pb_3Mn_7O_{15}$ имеет ярко выраженный слоистый характер (рис. 5.1). Ионы марганца, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении, образуют слои в плоскости $b-c$, которые соединяются между собою «мостиками», состоящими из двух кислородных октаэдров. И если теперь немагнитный ион попадает вместо иона марганца в такой столбик, то обменная связь между слоями разрывается, что в свою очередь должно привести к уменьшению магнитного параметра порядка (эквивалентно уменьшению T_N), величины обменного взаимодействия (определенного параметромагнитной температурой Кюри θ) и изменению величины магнитной анизотропии. Конечно, все это должно проявляться и при расположении немагнитного иона в плоскости $b-c$, но именно разрыв обменной связи в «столбиках» приведет к большему эффекту.

Из представленных выше данных можно сделать однозначный вывод, что в «столбиках» находятся только ионы марганца в трехвалентном состоянии Mn^{3+} , которые замещаются ионами галлия Ga^{3+} . Ионы Ge^{4+} замещают ионы Mn^{4+} , располагающиеся в слоях $b-c$.

5.3.2. Допирение $Pb_3Mn_7O_{15}$ магнитными ионами Fe^{3+}

Рассмотрим теперь влияние ионов Fe^{3+} на магнитные свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$. Исследования проводились на $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ с уровнем допиривания $x = 0.05; 0.1; 0.15$ и 0.2 . Рентгеноструктурные исследования показали, что все монокристаллы $Pb_3Mn_7O_{15}$, допированные ионами железа, принадлежат к гексагональной пространственной группе $P6_3/mcm$. Т.е. даже малое допирование ионами Fe^{3+} приводит к изменению кристаллической структуры.

Ионы железа хороши тем, что появляется возможность с помощью эффекта Мессбауэра определить, в какой валентности и в каких кристаллографических позициях они находятся в твердом растворе. Такая работа была проведена О.А. Баюковым [179] на составах с уровнем допиривания $x = 0.05$ и $x = 0.15$. Было

установлено, что ионы железа присутствуют только в трехвалентном состоянии Fe^{3+} . Кроме того, была определена заселенность позиций ионами железа (таблица 5.3).

Как видно из таблицы 5.3, при малом уровне допирования ($x = 0.05$) ионы железа занимают две кристаллографические позиции, 8h и 6f, с предпочтением к позициям 6f. При увеличении уровня допирования ($x = 0.15$) железо начинает заселять третью позицию 12i, отдавая при этом предпочтение к позициям 8h и 6f, которые заселены ионами железа уже равновероятно.

Определить заселенность позиций ионами Mn и Fe можно также методами рентгеноструктурного анализа, с использованием излучателей $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CoK}\alpha$, для которых атомы Mn и Fe имеют заметно различающиеся аномальные коэффициенты дисперсии. Определенные таким образом заселенности при $x = 0.15$ сведены в таблицу 5.3. Как видно, заселенности, определенные обоими методиками, показывают примерно одинаковые значения.

Таблица 5.3. Заселенность позиций ионами железа в $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$, определенная с помощью эффекта Мессбауэра A(R) и рентгеноструктурным методом A(Э.М.)

x	A(Э.М.)	A(R)	Позиция
0.05	0.06		8h
	0.15		6f
0.15	0.06	0.06	12i
	0.26	0.28	8h
	0.25	0.28	6f

Прежде чем перейти к описанию магнитных свойств $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$, необходимо учесть изменение структуры от $Pnma$ ($x = 0$) к $P6_3/mcm$ ($x \geq 0$). Поэтому здесь и в дальнейшем под направлением «вдоль оси» будем иметь в виду направление вдоль оси a для ромбической структуры $Pnma$ или направление вдоль оси c для гексагональной структуры $P6_3/mcm$ (рис. 5.1). Соответственно для

направления «в плоскости» направление в плоскости *b-c* для *Pnma* или в плоскости *a-b* для *P6₃/mcm* структуры.

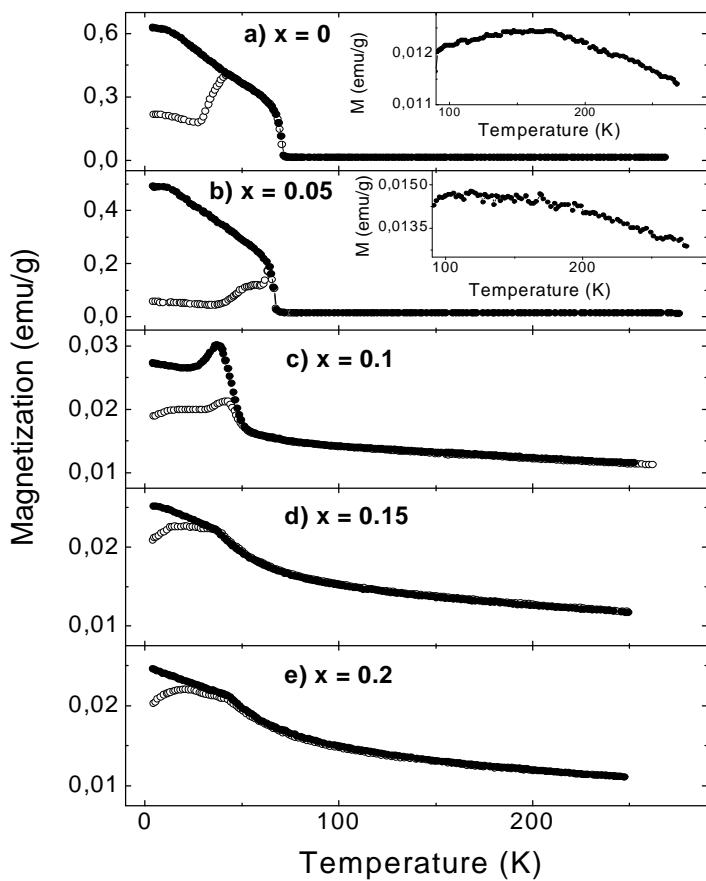


Рисунок 5.13. Температурные зависимости намагниченности $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ в поле 500 Э, приложенном в направлении «в плоскости».

На рисунке 5.13 представлены температурные зависимости намагниченности, измеренные на монокристаллах $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ при направлении магнитного поля «в плоскости». Допиравание $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ ионами Fe^{3+} в малых концентрациях ($x = 0.05$) приводит к тому, что величина намагниченности и температура Нееля T_N уменьшаются незначительно, при этом широкий пик при $T_I = 160$ К становится более размытым и менее четким (вставка на рис. 5.13b). При дальнейшем увеличении x кардинальным образом изменяется вид кривых намагниченности (рис. 6c, 6d и 6e), а именно, исчезает широкий пик при $T_I = 160$ К, дальний магнитный порядок не возникает, и температурные зависимости намагниченности с $x \geq 0.1$ проявляют при низких температурах

признаки спинового стекла, с характерной дивергенцией намагниченности при различных режимах охлаждения образца (в магнитном поле или без поля).

На рисунке 5.14 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для всех образцов. Видно, что выше температур $T \sim 200$ К обратная восприимчивость имеет линейную зависимость, т.е. описывается законом Кюри-Вейса с парамагнитной температурой θ_p^{exp} , зависящей от содержания железа в образцах. На вставке рисунка 5.14 показана зависимость θ_p^{exp} от уровня допирования x . Видна общая тенденция уменьшения модуля величины θ при увеличении содержания ионов железа.

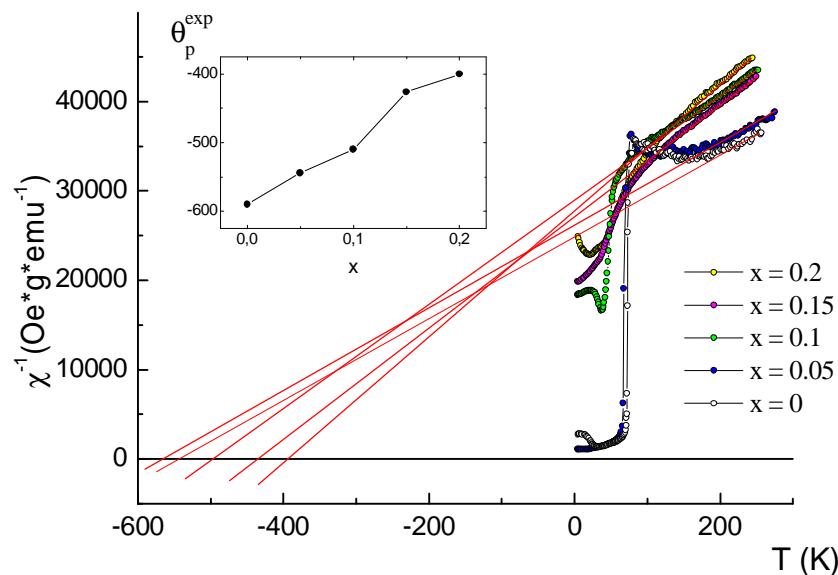


Рисунок 5.14. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$. На вставке – зависимость парамагнитной температуры Кюри θ_p^{exp} от концентрации x ионов Fe.

Сравнивая полевые зависимости $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ для $x = 0.05$ (рис. 5.15) с полевыми зависимостями $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ (рис. 5.10), видим, что первые демонстрируют очень похожие петли гистерезиса со вторыми, при этом температура Нееля становится немного меньше ($T_N = 68$ К). Можно сказать, что малое допирание оказалось такое же влияние, как и диамагнитное разбавление (например, ионами Ge), сопровождающееся, как правило, снижением температуры перехода и величиной намагниченности. При $T = 4.2$ К и $H = 500$ Э максимальные значения намагниченности для $x = 0$ $\sigma = 0.6$ emu/g, а для образцов с $x = 0.05$ $\sigma = 0.5$ emu/g.

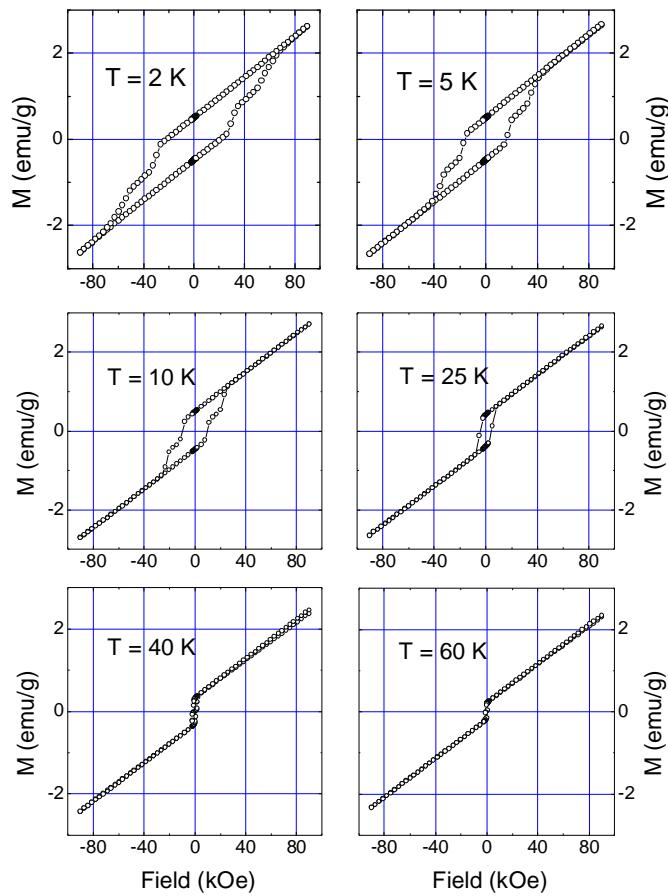


Рисунок 5.15. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ с $x = 0.05$ в геометрии «в плоскости».

Гистерезис в том виде, который наблюдается для образцов с $x = 0$ и $x = 0.05$ отсутствует в составах с $x \geq 0.1$. На рисунке 5.16 приведены полевые зависимости намагниченности для образца с $x = 0.1$, полученные при разных температурах. «Остатки» гистерезиса наблюдаются вплоть до $T = 25$ К. При этом величина намагниченности, измеренная в поле $H = 500$ Э, уменьшается более чем на порядок по сравнению с номинально чистыми образцами $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$. При $T = 40$ К гистерезис не проявляется вовсе, а наблюдается линейная зависимость намагниченности от поля, характерная для парамагнетиков или антиферромагнетиков.

Надо заметить, что если в образцах с $x = 0$ и $x = 0.05$ гистерезисные явления наблюдаются только для направления магнитного поля, лежащего в плоскости, то в образцах с $x \geq 0.1$ полевые зависимости имеют один и тот же вид независимо от направления приложенного магнитного поля, т.е. в этих образцах магнитные характеристики носят изотропный характер.

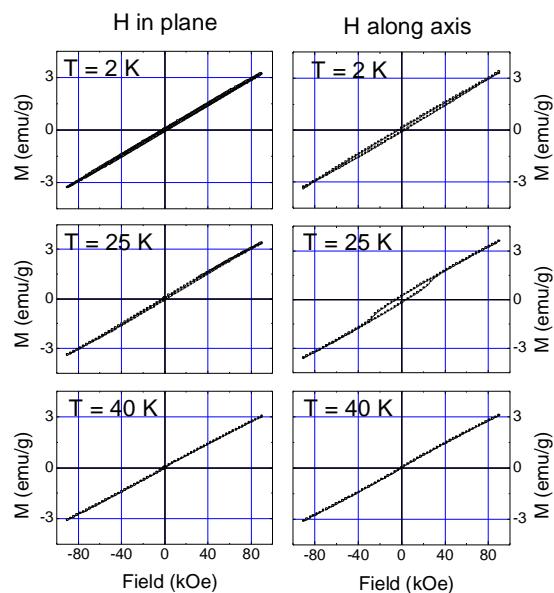


Рисунок 5.16. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ с $x = 0.1$ в геометрии «вдоль оси» и «в плоскости».

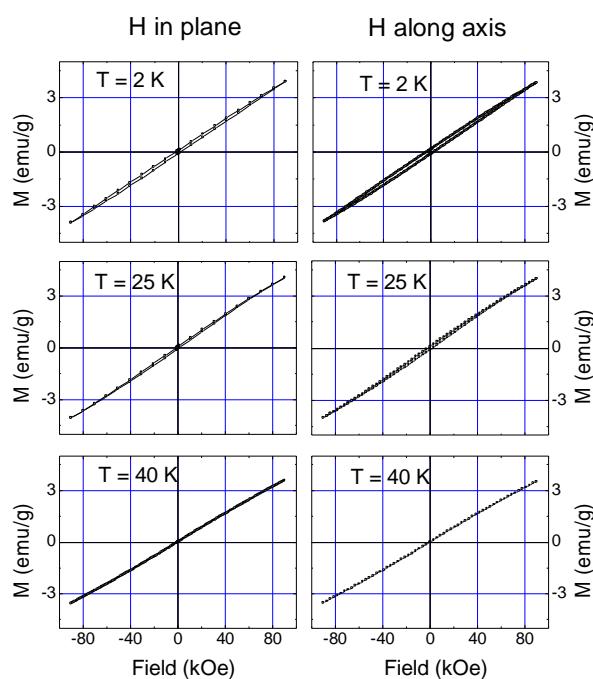


Рисунок 5.17. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ с $x = 0.15$ в геометрии «вдоль оси» и «в плоскости».

Объяснение неожиданного поведения магнитных свойств $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ с $x \geq 0.1$ будет дано ниже при анализе магнитной структуры $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$.

5.4. Анализ обменной магнитной структуры $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$

Прежде чем перейти к анализу обменной магнитной структуры $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, примем следующие упрощения. Как было отмечено выше, при комнатной температуре и ниже кристалл $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ имеет ромбическую симметрию, ионы марганца находятся в девяти неэквивалентных позициях, элементарная ячейка содержит 56 ионов марганца [177]. Эта структура отличается от гексагональной $P6_3/mcm$ лишь малыми сдвигами катионов и анионов [178]. Интеграл межкатионного обменного взаимодействия (его знак и величина) в первую очередь определяются заселенностью индивидуальных орбиталей. Межионные расстояния и углы связей играют при этом второстепенную роль, лишь в малой степени изменения величину интеграла, при этом не изменения определяемую магнитную структуру. Поэтому для соединения $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ был проведен анализ магнитного состояния, исходя из более простой для анализа гексагональной структуры $P6_3/mcm$ (4 формульные единицы), которую это соединение имеет при температурах больше 560 К. В этом случае ионы Mn, расположенные в октаэдрическом кислородном окружении, занимают четыре неэквивалентные позиции 12i, 8h, 6f и 2b. Октаэдр 12i слегка сжат, позиция 8h представляет собой тригонально искаженный октаэдр, 6f – тетрагонально сплюснутый октаэдр и 2b – практически идеальный неискаженный октаэдр. Вдоль оси *c* структура состоит из слоев, соединяющихся ребрами октаэдров позиции 12i, 6f и 2b (рис. 5.1). Слои соединяются через «мостики», направленные вдоль оси *c*, которые представляют собой два соединенных октаэдра позиции 8h. Атомы свинца Pb расположены на половине расстояния между слоями и занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции 6g. Отметим, что выделенной осью теперь является ось *c* (вместо оси *a* в пространственной группе $Pnma$), а плоскостью легкого намагничивания – плоскость *a-b*.

Для корректного расчета мы должны, прежде всего, определить, ионы Mn какой валентности находятся в каждой неэквивалентной позиции. Задача не представляется тривиальной, так как теоретически в любой неэквивалентной

позиции могут находиться ионы Mn как в состоянии Mn^{3+} , так и в Mn^{4+} , или же иметь смешанную валентность.

Используя данные предыдущего раздела, где показано, что ионы трехвалентного железа Fe^{3+} могут занимать позиции 12i, 8h и 6f, мы предположили, что ионы Mn^{3+} занимают эти же места. Наличие ян-тейлеровских ионов Mn^{3+} в этих позициях должно приводить к искажению кислородных октаэдров, в которых находятся эти ионы, что, в принципе, и наблюдается из кристаллографических данных [178]. И, напротив, ионы Mn^{4+} должны формировать вокруг себя практически идеальный кислородный октаэдр. Такие октаэдры имеют позиции 2b. Распределение ионов Mn разной валентности по различным неэквивалентным позициям попытался дать *Kimber* [180], используя эмпирический метод «сумм валентностей связей». Принимая в расчет вышеприведенные данные, а также данные работ [179] и [180], была выбрана следующая модель – позиции Mn1(12i) и Mn3(6f) содержат как ионы Mn^{3+} , так и ионы Mn^{4+} ; позиция Mn4(2b), обладающая идеальным кислородным октаэдром, целиком содержит ионы Mn^{4+} ; и наиболее сильно искаженный кислородный октаэдр позиции Mn2(8h) целиком содержит ионы Mn^{3+} . Последнее предположение полностью согласуется с приведенными выше результатами магнитных исследований. В итоге, окончательную формулу для $Pb_3Mn_7O_{15}$ в гексагональном представлении в расчете на формульную единицу можно записать в следующем виде:



где, учитывая электронейтральность формулы, x и y связаны соотношением $x = 2 - y$. Из таблицы 5.3 следует, что в позиции 6f количество ионов Mn^{3+} должно быть, по крайней мере, больше, чем 1/4 от общего количества ионов Mn (так как не менее четверти в этой позиции занимают ионы Fe^{3+} в соединении $Pb_3(Mn_{0.85}Fe_{0.15})_7O_{15}$) или $y > 0.375$. Тогда получается, что значение y может меняться в пределах {0.375; 1.5}, откуда следует, что отношение Mn^{4+}/Mn^{3+} в позиции 6f может меняться в пределах {3; 0}. Значение x может изменяться в

пределах $\{1.625; 0.5\}$, т.е. отношение Mn^{4+}/Mn^{3+} может варьироваться в диапазоне $\{11/13; 5\}$ в позиции 12i.

Оценка величин обменных взаимодействий была проведена в рамках модели косвенной связи [181-183]. Данная модель позволяет оценить весь набор катион-катионных взаимодействий в кристалле. Знание обменных взаимодействий в свою очередь позволяет предсказать магнитную структуру и температуру магнитного упорядочения. Учтем взаимодействие только с ближайшими соседями, т. е. короткие связи $Mn-O-Mn$. Протяженными связями через катионы бора типа $Mn-O-B-O-Mn$ пренебрегаем. В этом приближении магнитная система $Pb_3Mn_7O_{15}$ описывается следующим набором параметров косвенного обмена.

Параметры, характеризующие внутрислоевые обменные взаимодействия:

$$J_{4d-4d}^{12i-12i}(90) = -\frac{1}{8}c \left[2(b+c)U_4 - \frac{5}{3}bJ_4 \right] = -5.9K;$$

$$J_{4d-3d}^{12i-12i}(90) = -\frac{1}{12}c \left[(b+2c)(U_3 + U_4) - \frac{1}{3}b(8J_3 + 5J_4) \right] = -4.7K;$$

$$J_{3d-3d}^{12i-12i}(90) = -\frac{4}{9}c \left[cU_3 - \frac{4}{3}bJ_3 \right] = -1.6K;$$

$$J_{4d-4d}^{12i-6f}(90) = -\frac{1}{4}c \left[\left(\frac{4}{3}b + c \right)U_4 - \frac{2}{3}bJ_4 \right] = -7.9K;$$

$$J_{4d-3d}^{12i-6f}(90) = -\frac{1}{12}c \left[2 \left(\frac{4}{3}b + c \right) (U_3 + U_4) - b \left(J_3 + \frac{5}{3}J_4 \right) \right] = -11K;$$

$$J_{3d-4d}^{12i-6f}(90) = -\frac{1}{12}c \left[\left(\frac{5}{3}b + 2c \right) (U_3 + U_4) - b \left(\frac{8}{3}J_3 + J_4 \right) \right] = -7.3K;$$

$$J_{3d-3d}^{12i-6f}(90) = -\frac{1}{9}c \left[2 \left(\frac{5}{3}b + 2c \right) U_3 - \frac{11}{3}bJ_3 \right] = -10.3K;$$

$$J_{4d-3d}^{12i-2b}(90) = -\frac{1}{6}c \left[(b+c)(U_3 + U_4) - \frac{1}{3}b(4J_3 + J_4) \right] = -8.6K;$$

$$J_{3d-3d}^{12i-2b}(90) = -\frac{4}{9}c \left[cU_3 - \frac{4}{3}bJ_3 \right] = -1.6K.$$

Параметры, характеризующие межслоевые обменные взаимодействия:

$$J_{4d-4d}^{12i-8h}(128) = -\frac{1}{16} \left(4c^2 U_4 - \frac{4}{3}b^2 J_4 \right) \cos 128^\circ = -0.8K;$$

$$J_{3d-4d}^{12i-8h}(128) = -\frac{1}{6} \left(c^2 (U_3 + U_4) - \frac{2}{3}b^2 J_3 \right) \cos 128^\circ = -1.4K;$$

$$J_{4d-4d}^{8h-8h}(135) = -\frac{1}{16}c((8c + 14b)U_4 - bJ_4) \cos 135^\circ = -15.4K;$$

$$J_{4d-4d}^{8h-6f}(125) = -\frac{1}{4} \left((c^2 + \frac{2}{9}b^2)U_4 - \frac{1}{3}b^2 J_4 \right) \cos 125^\circ = -2K;$$

$$J_{4d-3d}^{8h-6f}(125) = -\frac{1}{6} \left(c^2 (U_3 + U_4) - \frac{8}{9}b^2 J_3 \right) \cos 125^\circ = -1.1K.$$

В этих формулах нижние индексы у интегралов обменного взаимодействия означают состояние электронной оболочки взаимодействующих катионов (4d для Mn^{3+} , 3d для Mn^{4+}), а верхние – позиции, которые они занимают. В скобках рядом с интегралами обмена указан угол косвенной связи $Mn-O-Mn$; b и c – параметры электронного переноса по σ - и π -связям, соответственно, U_3 и U_4 – энергии электронного возбуждения лиганд–катион, J_3 и J_4 – интегралы внутриатомного обмена. В качестве базисных параметров мы приняли параметры, характерные для многоподрешеточных оксидных соединений типа шпинели [183]:

$$b \sim 0.02, U_3 \sim 9 \text{ eV}, J_3 \sim 2.2 \text{ eV},$$

$$c \sim 0.01, U_4 \sim 8.5 \text{ eV}, J_4 \sim 3 \text{ eV}.$$

В принципе, зная значения межподрешеточных взаимодействий, можно вычислить температуру Нееля. При оценке межподрешеточных взаимодействий необходимо знание распределения разновалентных катионов по кристаллографическим позициям, т.е. x или y в выражении (5.1). Варьируя параметр y , мы определили, что согласие теоретически вычисленной температуры Нееля с экспериментально найденной $T_N = 72$ К достигается при $y = 1$. При этом для упрощения расчета мы свели число магнитных подрешеток к числу

кристаллографических подрешеток. В результате, формулу (5.1) для $Pb_3Mn_7O_{15}$ в гексагональном представлении в расчете на формульную единицу можно записать в следующем виде:



Видно, что в позиции $Mn1(12i)$ соотношение Mn^{4+}/Mn^{3+} равно 2:1, а в позиции $Mn3(6f)$ равно 1:2. Параметры межподрешеточных обменных взаимодействий для $Pb_3Mn_7O_{15}$ с распределением ионов марганца Mn^{4+}/Mn^{3+} , взятым из выражения 5.2 представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Параметры межподрешеточного обменного взаимодействия в $Pb_3Mn_7O_{15}$ в градусах Кельвина, в угловых скобках – средний спиновый момент иона марганца в данной позиции.

$Z_{ij}J_{ij}, K$	$M1(12i)$ $\langle S1 \rangle = 5/3$	$M2(6f)$ $\langle S2 \rangle = 11/6$	$M4(2d)$ $\langle S3 \rangle = 3/2$	$M3(8h)$ $\langle S4 \rangle = 2$
$M1(12i)$ $\langle S1 \rangle = 5/3$	-6.91	-17.02	-3.93	-1.2
$M2(6f)$ $\langle S2 \rangle = 11/6$	-34.04	0	0	-3.4
$M4(2d)$ $\langle S3 \rangle = 3/2$	-23.6	0	0	0
$M3(8h)$ $\langle S4 \rangle = 2$	-3.6	-5.1	0	-15.4

Теперь, зная распределение ионов марганца Mn^{3+}/Mn^{4+} в каждой неэквивалентной позиции, проанализируем магнитную структуру $Pb_3Mn_7O_{15}$. Для этого разобьем магнитные ионы на подрешетки, как показано на рисунке 5.18. Подрешетки № 1, 2, 7 и 8 содержат ионы марганца в позиции 12i, № 3 и 9 – в позиции 6f, № 4 и 10 – в позиции 2b, № 5 и 6 – в позиции 8h. Магнитные подрешетки № 1, 2, 3 и 4 расположены в одной плоскости $a-b$, а в соседних плоскостях $a-b$ расположены подрешетки № 7, 8, 9 и 10, и они отличаются только противоположным направлением магнитного момента. Далее рассчитаем энергию межподрешеточных обменных взаимодействий, учитывая числа связей и заселенности позиций катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} (таблица 5.5). Соотношения этих

взаимодействий позволяют определить взаимную ориентацию магнитных моментов различных позиций. Эти ориентации в таблице показаны стрелками.

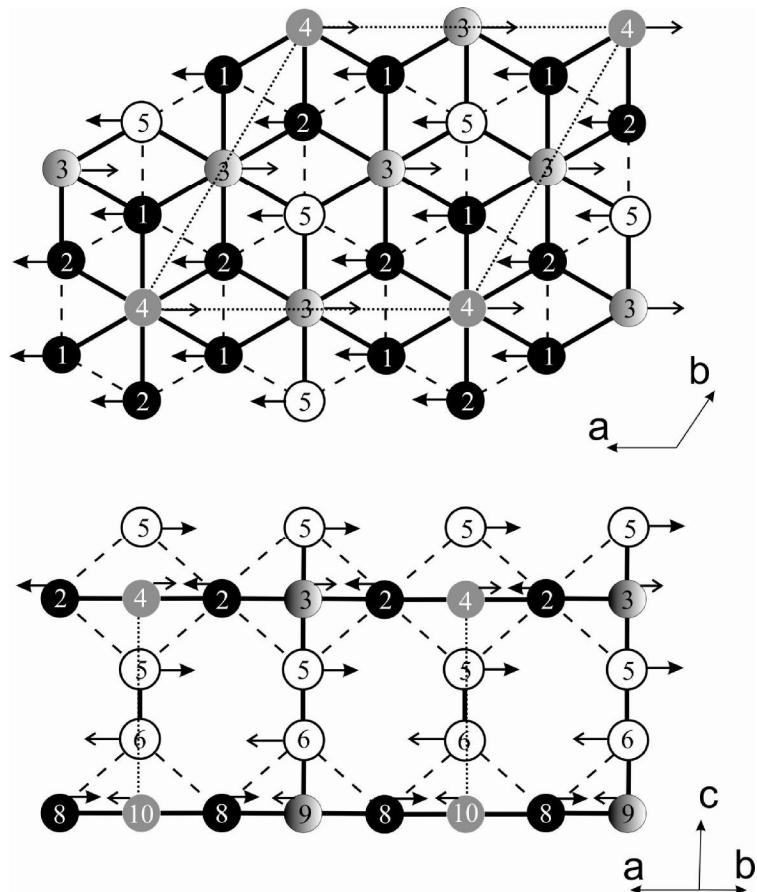


Рисунок 5.18 – Схематическое изображение магнитной структуры в гексагональной установке Pb_3/mcm $Pb_3Mn_7O_{15}$. Магнитные подрешетки №1, 2, 7 и 8 соответствуют - позиции 12i, № 3 и 9 – 8f, № 4 и 10 – 2d, № 5 и 6 – 8h. Сплошные линии соответствуют определяющему магнитную структуру обменному взаимодействию, пунктирные линии - фрустрированному обменному взаимодействию.

Видно, что все обменные взаимодействия между катионами являются антиферромагнитными. Отметим, что сильными геометрическими фрустрациями объясняется относительно низкая температура упорядочения ($T_N = 72$ К) при наличии сильного обменного взаимодействия ($\theta = -590$ К). Фрустрирующими взаимодействиями выступают взаимодействия между № 1 и № 2 (№ 7 и № 8), а также между № 1, 2 и № 5 (№ 7, 8 и № 6) подрешетками. Тогда как остальные взаимодействия являются определяющими данную магнитную структуру.

Таблица 5.5. Величины обменных взаимодействий в $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ в градусах Кельвина. Упорядочивающие взаимодействия выделены жирным, фрустрированные – курсивом.

J_{ij} , K	№1 ↑	№2 ↑	№3 ↓	№4 ↓	№5 ↑	№6 ↓	№7 ↓	№8 ↓	№9 ↑	№10 ↑
№1, ↑	0	-6.9	-17	-3.9	-1.2	0	0	0	0	0
№2, ↑	-6.9	0	-17	-3.9	-1.2	0	0	0	0	0
№3, ↓	-34	-34	0	0	-3.4	0	0	0	0	0
№4, ↓	-23.6	-23.6	0	0	0	0	0	0	0	0
№5, ↑	-3.6	-3.6	-5.1	0	0	-15.4	0	0	0	0
№6, ↓	0	0	0	0	-15.4	0	-3.6	-3.6	-5.1	0
№7, ↓	0	0	0	0	0	-1.2	0	-6.9	-17	-3.9
№8, ↓	0	0	0	0	0	-1.2	-6.9	0	-17	-3.9
№9, ↑	0	0	0	0	0	-3.4	-34	-34	0	0
№10, ↑	0	0	0	0	0	0	-23.6	-23.6	0	0

Суммарный магнитный момент в плоскости a - b кристалла на формульную единицу из расчета только спинового момента ионов Mn ($S_{\text{Mn}3+} = 2 \mu_B$, $S_{\text{Mn}4+} = 3/2 \mu_B$) определяется следующим образом:

$$M_{\text{plane}} = \left(1 \times S_{\text{Mn}1^{3+}} + 2 \times S_{\text{Mn}4^{4+}} \right) - \left(1 \times S_{\text{Mn}3^{3+}} + \frac{1}{2} \times S_{\text{Mn}4^{4+}} + \frac{1}{2} S_{\text{Mn}4^{4+}} \right) = 3\mu_B \quad (5.3).$$

Таким образом, обменную магнитную структуру $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ качественно можно представить следующим образом. Магнитные слои, содержащие ионы марганца в позициях 12i, 6f и 2b, соединяются с такими же слоями через невзаимодействующие друг с другом «столбики», содержащие два иона марганца в позиции 8h (подрешетки № 5 и № 6). Поскольку обменное взаимодействие между двумя соседними ионами марганца в этих позициях отрицательно ($J_{4d-4d}^{8h8h} = -15.4 K$), то очевидно, что суммарные магнитные моменты соседних плоскостей будут антипараллельны. Окончательно можно сказать, что $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ является антиферромагнетиком с фрустрированной магнитной структурой.

Попробуем теперь объяснить неожиданное поведение магнитных свойств $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ с $x \geq 0.1$, когда при замещении магнитного иона Mn^{3+} , магнитным ионом Fe^{3+} приводит к разрушению дальнего магнитного порядка. Как

было выше показано, парамагнитная температура Кюри для $Pb_3Mn_7O_{15}$ равна $\theta = -590$ К, а температура Нееля $T_N = 72$ К, что означает наличие сильных геометрических фruстраций обменного взаимодействия. Поэтому магнитная структура сложна, скорее всего имеет место упорядочение кагомэ типа с антиферромагнитно связанными ферримагнитными слоями b - c плоскостей. При замещении ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} часть последних идет в позиции 8h (таблица 5.3). Расчеты показывают, что в результате конкуренции обменных взаимодействий геометрия межплоскостного обменного взаимодействия, осуществляемая через «столбики» по пути $Mn^{3+}-Fe^{3+}$, изменяется на противоположную, т.е. магнитные моменты слоев теперь стремятся выстроиться параллельно друг другу (ферромагнитно упорядочиться). Таким образом, в системе возникает конкуренция межплоскостного обмена, осуществляемого через «столбики» $Mn^{3+}-Fe^{3+}$ и $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, соотношение которых при уровне допирования $x = 0.15$ примерно 50% на 50%. Это приведет к тому, что ферримагнитные слои в плоскости b - c уже не будут связаны антиферромагнитно друг с другом (как в $Pb_3Mn_7O_{15}$), а будут разориентированы в произвольном порядке, что, по-видимому, приведет к магнитному состоянию $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ ($x \geq 0.1$) типа спин-стекольного.

5.5. Транспортные и диэлектрические свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$

В этом разделе будут представлены результаты исследования электрической подсистемы $Pb_3Mn_7O_{15}$. Особое внимание будет обращено на корреляцию электрических и магнитных свойств.

Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, полученные на различных частотах, представлены на рисунке 5.19. В районе температур 110–180 К видны резко выраженные аномалии. На зависимостях реальной части $\epsilon'(T)$ аномалии имеют вид ступеньки при повышении температуры, которая совпадает и с пиком диэлектрических потерь ϵ'' . Наблюдаемые аномалии диэлектрической проницаемости заметно смещаются

в высокие температуры по мере увеличения частоты. Это поведение показывает, что релаксационные процессы исследуемой системы могут быть объяснены, например, механизмами перескока ионов [184] или прыжками локализованных электронов [185] с характерным временем релаксации.

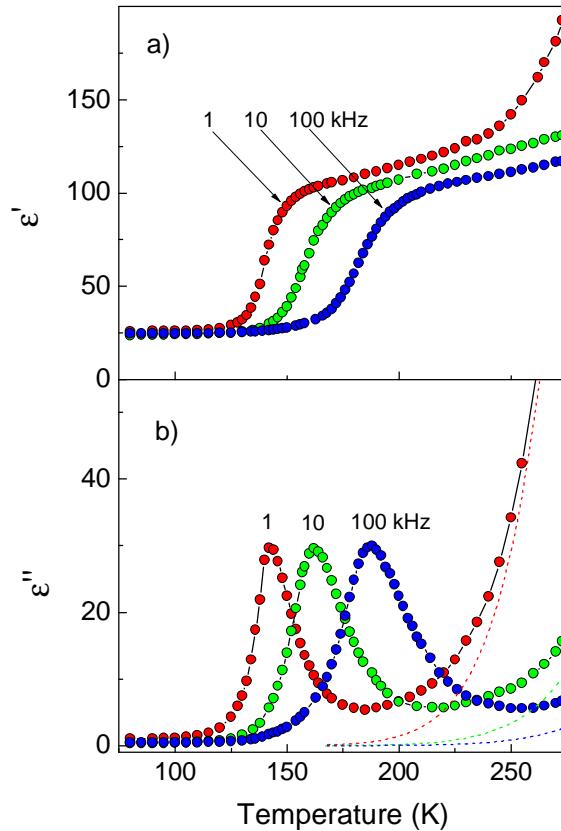


Рисунок 5.19. Температурная зависимость реальной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости, полученной при измерении вдоль оси *a* на частотах 1, 10 и 100 кГц; пунктирные линии температурная зависимость ϵ''_{dc} ($\epsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\epsilon_0\omega)$).

Характерное релаксационное поведение также наблюдается на частотных зависимостях ϵ' и ϵ'' , полученных в различных температурах (рис. 5.20). Видно, что пик диэлектрических потерь ϵ'' смещается в высокие частоты с увеличением температуры. Данные, представленные на рисунках 5.19 и 5.20, были получены, когда измерения АС электрического поля было приложено вдоль оси *a* (для орторомбической фазы *Pnma*). Для направления вдоль оси *c* температурные и частотные зависимости имеют аналогичную форму, но положения и размеры аномалий отличаются от таких же зависимостей ϵ' и ϵ'' , полученных для направления вдоль оси *a*. Рисунок 5.21 демонстрирует отличие в температурной

зависимости ϵ' и ϵ'' для двух различных направлений в кристалле. Анизотропия диэлектрических свойств проявляется также и на частотных зависимостях ϵ' и ϵ'' . По правде говоря, анизотропия диэлектрического отклика в соединении $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ была ожидаема, благодаря его ярко выраженной слоистой структуре.

Исследование диэлектрических свойств в магнитном поле показало, что при температурах выше 80 К магнитное поле вплоть до 9 Т не оказывает заметного влияния на ϵ' и ϵ'' . Это пока не позволяет говорить о прямой корреляции аномалии диэлектрических свойств, наблюдающейся вблизи 150 К, с особенностью магнитной восприимчивости, проявляющейся в виде широкого максимума при этих же температурах. Однако, стоит заметить, что аномалии ϵ' и ϵ'' наблюдаются в том же температурном интервале, где имеет место уширенный пик намагниченности, который связывается с упорядочением кластерного типа.

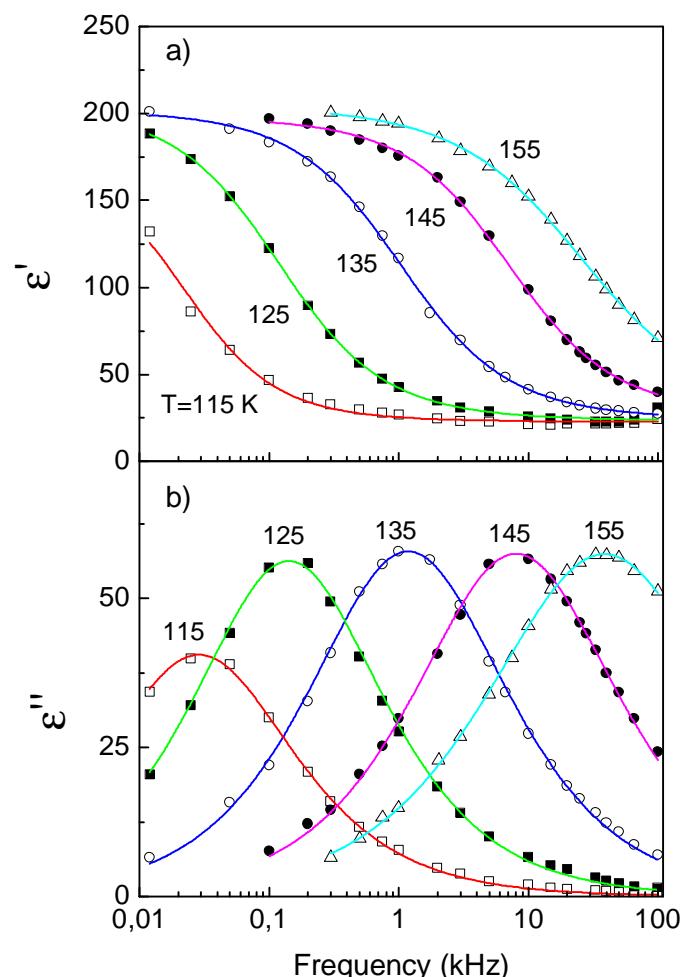


Рисунок 5.20. Частотные зависимости реальной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости, полученной при измерении вдоль оси a для различных температур; сплошные линии – подгонка функцией Кола-Кола.

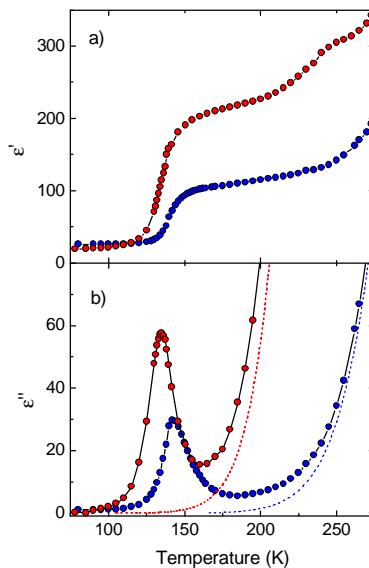


Рисунок 5.21. Температурные зависимости реальной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости, полученной при измерении вдоль оси a (синие точки) и оси c (красные точки) на частоте 1 кГц; пунктирные линии – температурные зависимости ϵ''_{dc} ($\epsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\epsilon_0\omega)$).

Обратим внимание на то, что в области высоких температур ϵ'' начинает быстро расти с повышением температуры, как это видно на рисунке 5.21. Этот рост можно связать с ростом статической проводимости образца σ_{dc} при увеличении температуры. Вклад в диэлектрические потери ϵ''_{dc} , связанный с проводимостью, определяется как отношение σ_{dc} к частоте f , на которой проводятся измерения диэлектрических свойств $\epsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\epsilon_0\omega)$, здесь ω – угловая частота. Предположение вполне согласуется с характером поведения $\epsilon''(T)$ на разных частотах – по мере увеличения частоты f рост диэлектрических потерь в области высоких температур замедляется (рис 5.19). Из рисунка 5.21, при этом, можно заключить, что наряду с анизотропией диэлектрических свойств $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ обнаруживает существенное различие в проводимости по разным кристаллографическим направлениям. Для направления вдоль оси c (в плоскости кристалла) потери, определяемые DC проводимостью, больше чем для направления вдоль оси a , что свидетельствует о более высокой проводимости кристалла вдоль слоев октаэдров MnO_6 [177] (в направлении b - c плоскости), чем в направлении, перпендикулярном слоям (вдоль оси a).

Приведенные выше результаты стимулировали провести прямые измерения проводимости кристалла в том же температурном диапазоне, в котором измерялись диэлектрические свойства, для двух выделенных направлений. Температурные зависимости DC сопротивления $\rho_{dc}(T)$ для обоих направлений вдоль оси a и оси c демонстрируют полупроводниковый тип проводимости. На рисунках 5.19 и 5.21 в явном виде приведены зависимости ϵ''_{dc} , вычисленные на основе экспериментально измеренных зависимостей $\rho_{dc}(T)$. Анализ показывает, что зависимости $\rho_{dc}(T)$ не типичны для чисто активационного типа проводимости, а описываются проводимостью перескоков поляронов малого радиуса. При этом если при $T > 250$ К температурная зависимость сопротивления хорошо описывается моделью перескоков по ближайшим соседям (NNH модель), то при $T < 250$ К моделью с переменной длинной прыжка (VRH модель) (рис. 5.22). В рамках модели NNH температурная зависимость удельного сопротивления находится как $\rho_{dc}(T) = \rho_0 T \exp(E_a/k_B T)$ [186], где ρ_0 – температурно независимый коэффициент, E_a – энергия активации и k_B – постоянная Больцмана. Тогда как в рамках модели VRH $\rho_{dc}(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ [187], где ρ_0 – предэкспоненциальный фактор и T_0 связано с энергией, определяющей величину потенциального барьера, следующим образом: $E_{Mott} = 0.25k_B T_0^{1/4} T^{3/4}$. На рисунке 5.22 показан результат выполненной подгонки в рамках обеих моделей для данных, полученных при измерении сопротивления вдоль оси a . Аналогичным образом подобный результат получен и для направления вдоль оси c .

Из подгонки температурных зависимостей сопротивления в рамках NNH модели была оценена энергия активации E_a для процессов перескока поляронов малого радиуса. Вопреки всем ожиданиям E_a незначительно различается для двух кристаллографических направлений: $E_a/k_B = 3690$ К и $E_c/k_B = 3600$ К, для направлений вдоль оси a и оси c , соответственно. Интересно отметить, что потенциальный барьер поляронных перескоков внутри слоев MnO_6 ниже, чем

между слоями. Напомним, что вблизи температуры 250 К, где изменяется характер типа проводимости, имеет место аномалия теплоемкости (рис. 5.7 и 5.8) и нерегулярное изменение параметра решетки [179]. Эти особенности можно соотнести с кооперативным эффектом искажения решетки, вызванным упорядочением поляронов при этой температуре.

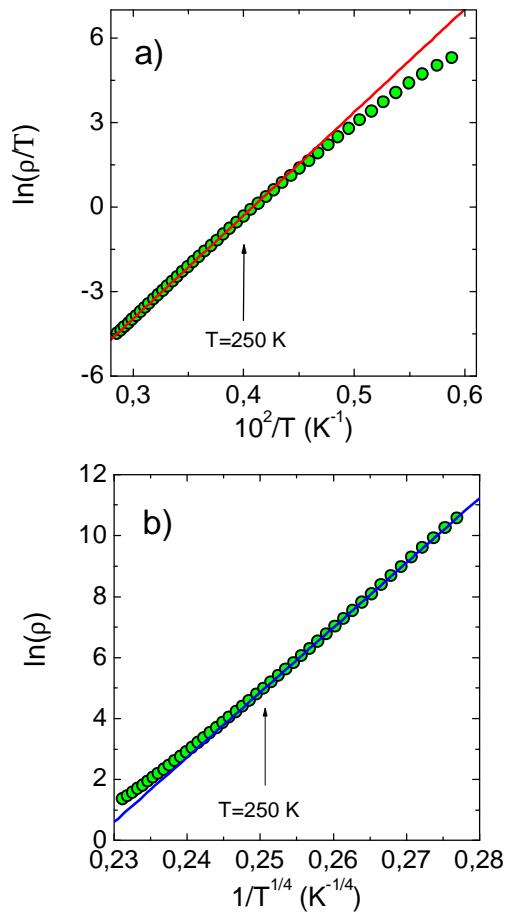


Рисунок 5.22. Нормированное DC сопротивление для NNH модели (а) и VRH модели (б).

Эти искажения могут привести к существенным изменениям высоты потенциального барьера для полярных перескоков при температуре ниже 250 К, где имеют место релаксационные процессы, проявляющиеся на зависимостях диэлектрической проницаемости. Следовательно, оценки для энергии активации, полученные выше (для $T > 250$ К), могут быть не совсем правомерны для области температур ниже 250 К. В этом случае можно воспользоваться подгонкой в рамках VRH модели и оценить энергию перескоков поляронов. В районе 160 К, там где наблюдается диэлектрическая релаксация, получаем, что $E_{Mott}^a/k_B = 2380$ К и $E_{Mott}^c/k_B = 2245$ К для направлений вдоль оси

a и оси *c*, соответственно. Можно увидеть, что эти величины значительно отличаются от величин активационной энергии E_a , полученной выше в рамках NNN модели. Заметим, что к приведенным оценкам нужно относиться весьма осторожно, поскольку имеет место некоторый произвол в выборе температуры для расчета E_{Mott} .

Вновь обратим внимание на диэлектрические свойства. Подвижность поляронов в ионном кристалле, которая отвечает за проводимость, так же может вызвать диэлектрическую дисперсию. Ниже температуры поляронного упорядочения переменное электрическое поле может индуцировать перескоки между эквивалентными узлами решетки. Эти перескоки соответствуют переориентации электрических диполей, которые дают релаксационную частотную зависимость полной диэлектрической проницаемости Дебаевского типа. Таким образом, можно предположить, что релаксационные свойства в поведении температурной и частотной зависимости ϵ' и ϵ'' вызваны перескоками локализованных поляронов между характерными позициями решетки. Для того чтобы сделать количественные оценки характерных времен релаксации и потенциальных барьеров определенных процессов зарядового трансфера, была применена обобщенная модель Дебая. Эта модель предполагает распределение времен релаксации по сравнению с одной временной константой релаксации в обычной теории Дебая. Зависимости ϵ' и ϵ'' в этом случае могут быть описаны в соответствии с феноменологическим выражением Кола-Кола. В этом выражении присутствует параметр α , который характеризует симметричное уширение Дебаевской релаксации в результате наличия распределения времен релаксации:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (5.4)$$

Здесь ϵ_0 и ϵ_∞ – величины диэлектрической проницаемости в низко- и высокочастотном пределе, ω – угловая частота, τ – характерное время релаксации. Пример подгонки экспериментальных зависимостей $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ уравнением Кола-Кола показан на рисунке 5.20. В данном случае речь идет о данных для

направления вдоль оси a , подобная процедура была проделана так же и для зависимостей, полученных для направления вдоль оси c . При подгонке был учтен вклад в диэлектрические потери ϵ''_{dc} , связанный с проводимостью образца. В результате подгонки температурные зависимости времен релаксации показывают, что они подчиняются закону Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ (рис. 5.23а). Это свидетельствует в пользу активационного механизма зарядового трансфера в кристалле (здесь E_a соответствует потенциальному барьеру поляронных перескоков). В результате подгонки было получено: $E_a^a/k_B = 2795$ К и $E_a^c/k_B = 3266$ К для направлений вдоль оси a и оси c , соответственно. Приведенные величины находятся примерно посередине между оценками для энергий активации, полученными в рамках NNH и VRH моделей из $\rho_{dc}(T)$. При этом оказалось неожиданным, что энергия активации для перескоков поляронов вдоль оси c оказалась существенно выше, чем вдоль оси a . Что бы понять этот факт нужно учесть, что анизотропия определяется не только высотой потенциальных барьеров, но и, в значительной степени, предэкспоненциальным фактором τ_0 , который характеризует частоту возбуждения полярона в результате взаимодействия с фононными модами в кристалле. В нашем случае частота $(\tau_0)^{-1} = 5 \cdot 10^{10}$ Гц в направлении оси c (в плоскости кристалла) более чем на два порядка больше, чем вдоль оси a $(\tau_0)^{-1} = 2 \cdot 10^8$ Гц. Прежде всего, именно благодаря анизотропии предэкспоненциального фактора τ_0 при фиксированной температуре характерное время диэлектрической релаксации почти на порядок меньше для направления вдоль оси c , чем вдоль оси a .

Так же анизотропия имеет место и в низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 , которая определяется отношением плотности носителей заряда n_p и их эффективной массы m_p : $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \propto n_p/m_p$. Поэтому из анализа поведения ϵ_0 можно сделать определенные выводы об особенностях поляронного транспорта в кристалле. Низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_0 не показывает сильной температурной зависимости (в диапазоне температур, в

котором наблюдается релаксационное поведение) для двух выделенных направлений, что свидетельствует в пользу неизменности n_p и m_p при изменении температуры. Анизотропию же ϵ_0 разумно связать с анизотропией эффективной массы поляронов m_p , поскольку количество центров, принимающих участие в перемещении поляронов (число эквивалентных позиций в кристалле) должно оставаться неизменным.

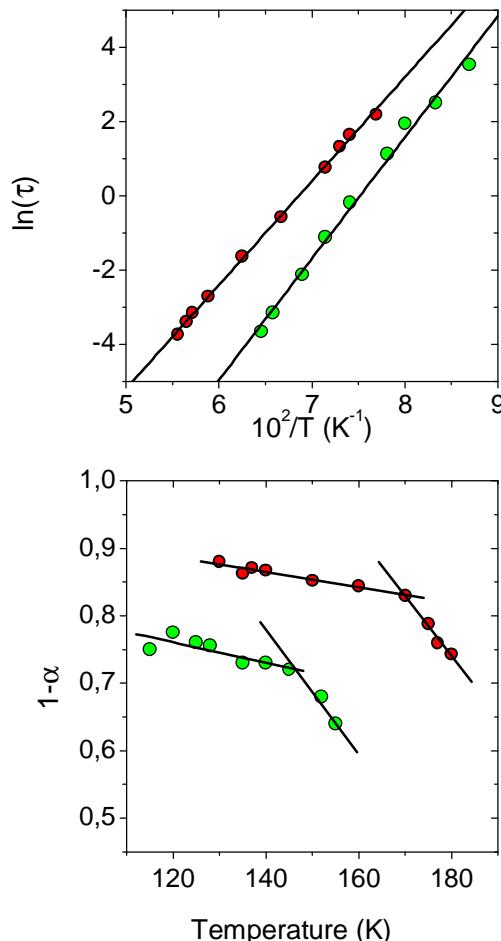


Рисунок 5.23. Подгонка к закону Аррениуса времен релаксации для диэлектрических релаксационных процессов (а); температурное изменение уширяющего фактора, извлеченного из данных для направления вдоль оси a (красные точки) и оси c (зеленые точки).

Обратим внимание на феноменологический параметр α , который характеризует отклонение процессов релаксации от Дебаевского однородного релаксационного процесса. Считается, что может быть несколько основных причин, приводящих к росту параметра α , т.е. расширение распределения релаксационных времен в системе. Во-первых, параметр отличается от нуля, если система характеризуется определенным распределением потенциальных барьеров

(барьеров поляронных перескоков), это обычно имеет место в неупорядоченных электронных системах. Во-вторых, увеличение величины α может быть результатом корреляции между релаксационными элементами. В этом случае поляронные перескоки не являются независимыми и обладают обобщенными физическими параметрами. Корреляция между поляронными прыжками приводит к уменьшению энергии активации. В-третьих, α будет отличаться от нуля, если исследуемая система состоит из нескольких аналогичных подсистем с отличающимися, но близкими параметрами. Такая ситуация может реализовываться, например, если в кристалле есть несколько неэквивалентных позиций, и процессы поляронных перескоков идут внутри каждой из неэквивалентных позиций (по эквивалентным узлам). Из рисунка 5.23b видно, что в нашем случае зависимости $\alpha(T)$ различаются для направлений вдоль оси c и оси a . Что в принципе ожидаемо, неожиданным оказалось наличие резких изломов при температурах 150 К и 170 К на зависимостях для направлений вдоль оси c и оси a , соответственно.

Для того чтобы получить представление о механизмах диэлектрической релаксации, рассмотрим кристаллическую структуру $Pb_3Mn_7O_{15}$. Как видно из приведенных выше рассуждений, наблюдаемые релаксационные процессы разумно приписать локализованным перескокам поляронов между узлами решетки. Заметим, что сама химическая формула $Pb_3Mn_7O_{15}$ (выражение 5.1), предполагающая смешанную валентность $(3+/4+)$ ионов Mn, позволяет рассматривать электронные перескоки между Mn^{3+} и Mn^{4+} как ключевой механизм и диэлектрической дисперсии, и электрической проводимости в кристалле. Предположим, что при высокой температуре ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} занимают случайным образом эквивалентные позиции 12i и 6f (в гексагональной установке, которая рассматривается для простоты). В районе температуры 250 К происходит полное или частичное зарядовое упорядочение, о чем свидетельствуют особенности в поведении удельной теплоемкости, параметра решетки и проводимости. Кроме того, при этой же температуре имеет место отклонение от закона Кюри-Вейса (рис 5.4), что говорит о возникновении в

системе ближнего магнитного порядка, который тоже может быть связан с установлением частичного зарядового упорядочения. Ниже температуры 250 К движение заряда можно отнести к локализованным перескокам поляронов между узлами решетки с характерным временным масштабом. Когда частота внешнего электрического поля совпадает с обратной величиной характерного времени релаксации поляронов, действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости обнаруживают особенности, характерные для релаксационного процесса, которые были обсуждены выше.

Заметим, что зарядовое упорядочение может происходить внутри узлов решетки, относящимся к одной эквивалентной позиции. Как было показано выше, анализ распределения ионов марганца по 9 неэквивалентным позициям для орторомбической структуры *Pnma* провести довольно сложно. Нам удалось проделать анализ только для более простой гексагональной структуры. Но если для анализа магнитной структуры ожидается не очень большая погрешность при переходе от *Pnma* к *P6₃/mcm* структуре, то для анализа электрической подсистемы распределение по неэквивалентным позициям в орторомбической фазе знать необходимо. Мы не можем сделать точное заключение о том, в каких позициях реализуется смешанное состояние ионов марганца и происходит ли зарядовое упорядочение в одной или нескольких неэквивалентных позициях. Не исключено, что для разных позиций переход в зарядово-упорядоченное состояние будет происходить при разных температурах (в пользу этого может свидетельствовать довольно широкая область перехода). Релаксационное движение поляронов внутри каждой из неэквивалентных позиций также будет характеризоваться своим набором параметров. Так, энергия активации будет определяться главным образом степенью искажения MnO_6 октаэдров, частота τ_0 в формуле Аррениуса – взаимодействием с фононными модами кристалла, а вклад в параметр уширения α за счет корреляций в движении поляронов будет, например, зависеть от соотношения числа ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} в пределах неэквивалентной позиции.

Что касается анизотропии свойств, то она, конечно, связана с ярко выраженной слоистой структурой кристалла. При этом, как видно из

приведенных нами выше оценок, анизотропия не столько определяется разницей в высоте потенциальных барьеров для перескоков поляронов вдоль разных направлений в кристалле, сколько с предэкспоненциальным множителем τ_0 . Причину такого поведения следует искать в анизотропии фононных спектров кристалла. Если вернуться к поведению параметра α , то учитывая целый набор вкладов в его величину, на данный момент не представляется возможным однозначно определить, с чем связаны наблюдаемые резкие изломы на температурных зависимостях.

5.6. Основные результаты к главе 5

- Впервые проведены исследования магнитных, калорический, транспортных и диэлектрических свойств кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$.
- Впервые было обнаружено, что при повышении температуры изменяется структура $Pb_3Mn_7O_{15}$ от ромбической с пространственной группой $Pm\bar{n}a$ к гексагональной $P6_3/mcm$. Этот структурный переход осуществляется через пространственно-модулированную фазу, которая реализуется в диапазоне 400-560 К.
- Исследованы магнитные свойства впервые выращенных кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, допированных ионами Ge^{3+} , Ge^{4+} и Fe^{3+} .
- В рамках модели косвенной связи был проведен расчет обменных взаимодействий для $Pb_3Mn_7O_{15}$ в гексагональной установке. Данная модель позволила качественно объяснить изменение магнитных свойств монокристалла $Pb_3Mn_7O_{15}$, как номинально чистого, так и допированного ионами Ge^{3+} , Ge^{4+} и Fe^{3+} . Определено соотношение ионов марганца Mn^{4+}/Mn^{3+} в каждой неэквивалентной позиции $Pb_3Mn_7O_{15}$.
- Обнаружена корреляция магнитной и электрической подсистем. Так в районе температуры 250 К, где имеет место возникновение ближнего магнитного порядка, происходит смена механизмов электрической проводимости от модели с перескоком поляронов малого радиуса по

соседним узлам к модели с перескоком с переменной длиной прыжка при понижении температуры. А в районе температур 150-160 К, по-видимому, имеет место зарядовое упорядочение ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} в одной или нескольких неэквивалентных позициях, в этом же районе температур на зависимости магнитной восприимчивости наблюдается уширенный пик, который соответствует упорядочению кластерного типа.

ГЛАВА 6. УПРАВЛЯЕМОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ТОКОВЫХ КАНАЛОВ В МАГНИТНОЙ ТУНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ МАНГАНИТОВ

В этой главе перейдем к рассмотрению спин-зависимых эффектов в магнитных туннельных структурах на основе мanganитов. Интерес именно к этим материалам вызван двумя причинами. Во-первых, как было рассмотрено выше, мanganиты являются перспективными материалами в устройствах функциональной электроники нового поколения, благодаря наличию в них ряда интересных эффектов. Колossalное магнетосопротивление – самый впечатляющий из них. Во-вторых, оказалось, что некоторые из мanganитов могут относиться к классу «полуметаллических» ферромагнетиков, т.е. к материалам, у которых только одна спиновая подзона занята на уровне Ферми, что приводит к 100% спиновой поляризации. Учитывая, что величина спиновой поляризации является ключевой в проявлении спин-зависимых эффектов, мanganиты оказались объектами интенсивных исследований в качестве источников и детекторов поляризованных электронов в магнитных низкоразмерных структурах. Это и определило задачу по исследованию туннельной структуры *ферромагнитный металл/диэлектрик/ферромагнитный металл*. Состав и методика получения структуры LSMO(100 nm)/LSM_{1- δ} O(5 nm)/MnSi(10 нм) подробно описаны в главе 2.

6.1. Эффект переключения токовых каналов в туннельной структуре в геометрии «ток в плоскости»; нелинейные транспортные свойства

6.1.1. Туннельная структура в геометрии «ток в плоскости»

Как уже было отмечено, традиционно для наблюдения эффектов спин-зависимого транспорта в магнитных туннельных структурах используется геометрия, при которой ток перпендикулярен плоскости (ТПП) структуры

(рис. 6.1а). Конечно, это наиболее естественная геометрия, и в этом случае более просто интерпретировать наблюдаемые явления. Вместе с тем, возникает вопрос, а может ли дать что-то новое использование геометрии «ток в плоскости» (ТВП) структуры, при которой ток пропускается параллельно границам интерфейсов (рис. 6.1б). Хорошо известно, например, что в многослойных вентильных гетероструктурах *ферромагнитный металл/нормальный металл* эффект гигантского магнитосопротивления проявляется и в ТПП, и в ТВП геометрии, и, вообще, первые эксперименты для таких структур были выполнены именно при пропускании электрического тока вдоль слоев структур [189].

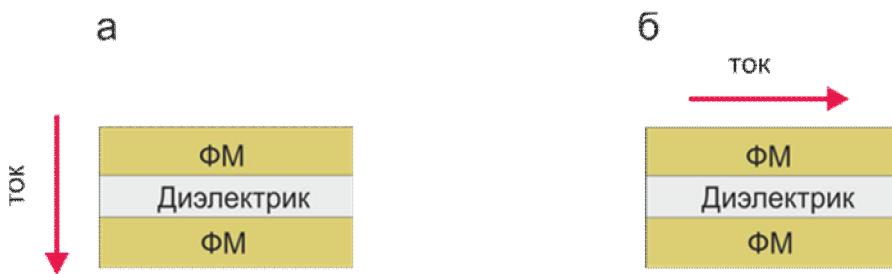


Рисунок 6.1. Две геометрии для исследования транспортных свойств в многослойных магнитных структурах: а) «ток перпендикулярен плоскости» структуры (ТПП геометрия); б) «ток в плоскости» структуры (ТВП геометрия).

Интересные эффекты наблюдались в ТВП геометрии для гибридных структур, представляющих собой многослойную структуру *ферромагнитный металл/диэлектрик/полупроводник* [131, 133]. Говоря о мотивации исследований в ТВП геометрии, можно также вспомнить, что в туннельных структурах удается формировать двумерный электронный газ вдоль границы *полупроводник/диэлектрик*, который и определяет транспортные свойства структур в планарной геометрии. Таким образом, вполне ожидаемы новые проявления электронного транспорта в магнитных туннельных структурах при протекании тока вдоль слоев структуры. Кроме того, использование ТВП геометрии иногда является более предпочтительным и с практической точки зрения, например, в тех же гибридных полупроводниковых структурах, объединяющих ферромагнитные (ФМ) элементы и элементы традиционной

полупроводниковой электроники, для которых, как известно, используется планарная технология.

Для лучшего понимания полученных результатов рассмотрим возможные сценарии электронного транспорта в структуре в ТВП геометрии на примере гипотетической магнитной туннельной структуры, которая состоит из двух ферромагнитных (ФМ) проводящих слоев, разделенных тонким слоем диэлектрика (рис. 6.2). Поскольку токовые контакты нанесены на верхний проводящий слой (FM1), а нижний проводящий слой (FM2) отделен потенциальным барьером (Insulator), естественно предположить, что ток будет течь по верхнему электроду, и все транспортные свойства, если это так, будут определяться свойствами верхней пленки.

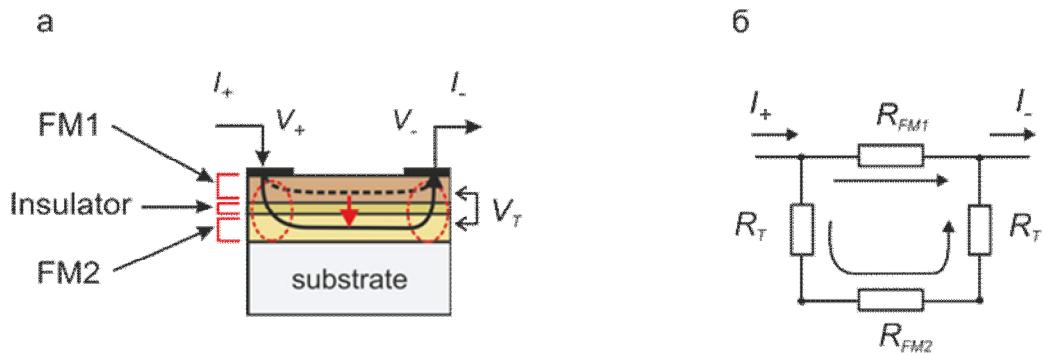


Рисунок 6.2. а) Магнитная туннельная структура в геометрии «ток в плоскости» структуры (ТВП геометрия); б) эквивалентная электрическая схема.

Примем теперь, что сопротивление верхнего слоя R_{FM1} существенно выше сопротивления нижнего слоя R_{FM2} ($R_{FM2} \gg R_{FM1}$). При малых напряжениях на структуре ток, как и предполагалось раньше, течет по верхнему слою, но по мере увеличения напряжения на токовых контактах V , на туннельных переходах под контактами возникнет напряжение смещения V_T . Увеличение последнего ведет к уменьшению сопротивления туннельных переходов R_T , и когда R_T становится меньше, чем сопротивление верхней пленки R_{FM1} , происходит переключение токового канала. Ток, главным образом, начинает течь по нижнему слою структуры. При этом следует ожидать резкое изменение вольтамперных характеристик (ВАХ) структуры.

В полной мере описываемый сценарий управляемого переключения токовых каналов проявился в исследованной в данной работе туннельной структуре на основе мanganита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: LSMO/LSM_{1- δ} O/MnSi. Результаты исследований транспортных свойств условно можно разделить на две части: 1) нелинейные транспортные свойства; 2) влияние магнитного поля на проводимость структуры.

Обратимся сначала к рассмотрению нелинейных свойств, а влияние магнитного поля рассмотрим в следующем разделе. ВАХ структуры имеют начальный, почти линейный участок, а затем при некоторой критической величине тока I_{th} происходит резкое изменение наклона зависимостей (рис. 6.3). Такое поведение наблюдается для всех температур ниже 300 К, однако при низких температурах изменение наклона ВАХ оказывается более резким и более ярко выраженным.

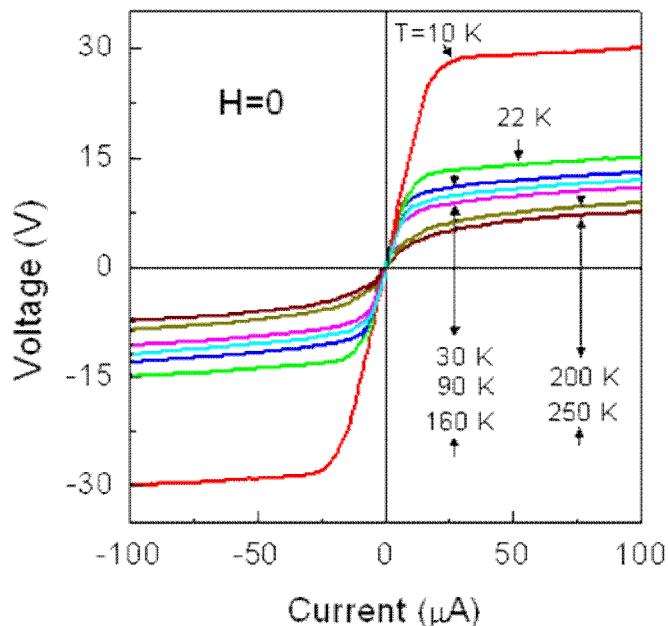


Рисунок 6.3. Вольтамперные характеристики туннельной структуры в геометрии «ток в плоскости» при разных температурах, в нулевом магнитном поле.

Наблюдаемая нелинейность ВАХ объясняется следующим образом. При малых значениях тока I мы наблюдаем линейную зависимость $V(I)$, что и

следовало ожидать для манганита. Т.е. при малых токах транспортные свойства структуры в ТВП геометрии полностью определяются свойствами пленки манганита. Увеличение I приводит к возникновению напряжения смещения V_T ($V_T \ll V$) на туннельных переходах под токовыми контактами и связанного с ним увеличения туннельного тока I_T через потенциальный барьер, разделяющий верхний и нижний слои структуры. В результате, при $I > I_{th}$ ток начинает преимущественно течь по слою силицида марганца MnSi, сопротивление которого R_s мало по сравнению с сопротивлением пленки манганита R_M . При переключении токового канала из верхнего слоя структуры в нижний следует ожидать резкого изменения наклона ВАХ, что и наблюдается на экспериментальных зависимостях (рис. 6.3).

6.1.2. Аппроксимация вольтамперной характеристики туннельной структуры в геометрии «ток в плоскости»

Аппроксимация экспериментальных ВАХ в рамках эквивалентной электрической схемы дала вполне удовлетворительные результаты. В основе этой аппроксимации лежит эквивалентная схема туннельной структуры в ТВП геометрии (рис. 6.2b). Ток через структуру I определяется параллельным включением сопротивления R_{FM1} (сопротивление пленки манганита) и последовательно соединенных сопротивлений R_T (сопротивление туннельного перехода) с R_{FM2} (сопротивление слоя MnSi). При аппроксимации экспериментальных вольтамперных характеристик было сделано предположение, что сопротивление R_{FM2} мало по сравнению с R_T и ток по нижнему слою полностью определяется туннельным током I_T через потенциальный барьер. Для нахождения тока I_T удобно воспользоваться формулой Симмонса [112], полученной в приближении упругого туннелирования электронов через потенциальный барьер:

$$I_T = I_0 \left\{ \phi_0 \exp\left(-A\phi_0^{1/2}\right) - (\phi_0 + eV_T) \exp\left(-A(\phi_0 + eV_T)^{1/2}\right) \right\}, \quad (6.1)$$

здесь j_0 – средняя высота потенциального барьера, A – величина, пропорциональная ширине потенциального барьера Δx .

Очевидно, что величина напряжения смещения на туннельном переходе V_T в используемой ТВП геометрии должна отличаться от напряжения на токовых электродах структуры V . Величина тока по верхнему слою подчиняется закону Ома $I_M = V/R_{EMI}$. Величины R_{EMI} были взяты из температурной зависимости сопротивления структуры, измеренной при малых токах смещения $I \ll I_{th}$, когда ток через структуру полностью определяется сопротивлением пленки манганита. Наилучшие результаты подгонки были получены для параметров $Dx = 5$ нм, $V_T @ 3 \cdot 10^{-2}$ В, и высоты потенциального барьера, которая изменялась при изменении температуры от $j_0 @ 0.3$ еВ при $T = 250$ К до $j_0 @ 0.8$ еВ при $T = 5$ К.

На рисунке 6.4 показан пример аппроксимации экспериментальной V – I характеристики при $T = 10$ К. Температурная зависимость параметра j_0 показана на рисунке 6.5. Видно, как при увеличении температуры высота потенциального барьера резко уменьшается примерно до 50 К, затем наблюдается небольшой рост до 130 К, а затем опять монотонно убывает.

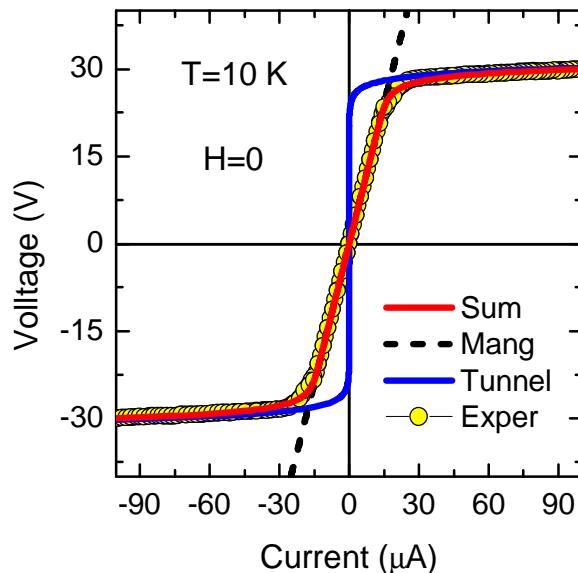


Рисунок 6.4. Пример аппроксимации ВАХ магнитной туннельной структуры в ТВП геометрии в рамках эквивалентной схемы (см. рис. 6.2б); Exper – экспериментальная зависимость, Sum – результат аппроксимации, Tunnel – ВАХ туннельного перехода (формула Симмонса), Mang – ВАХ верхней пленки манганита.

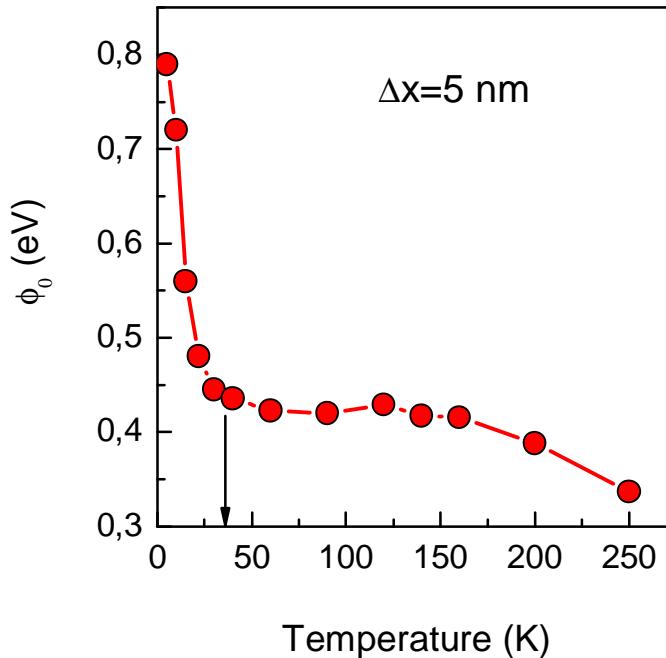


Рисунок 6.5. Температурная зависимость средней высоты потенциального барьера, полученная в результате аппроксимации вольтамперных характеристик туннельной структуры в ТВП геометрии. Стрелкой показана температура перехода слоя MnSi в ферромагнитное состояние.

Изменение высоты потенциального барьера структуры может быть только результатом изменения электронной структуры материалов, составляющих туннельный переход. Прежде всего, это изменение может быть вызвано переходом в магнитоупорядоченное состояние [189]. Для некоторых мanganитов было показано [190], что ниже температуры магнитного упорядочения T_c у них происходит аномально большой сдвиг химического потенциала, до нескольких десятых от ширины зоны проводимости (~ 1.5 eV), и этот сдвиг пропорционален квадрату намагниченности мanganита ($\sim (M_M)^2$). Таким образом происходит увеличение работы выхода при переходе в ферромагнитное состояние по сравнению с остающимся в парамагнитном состоянии граничным обедненным слоем, играющим роль потенциального барьера. Как результат, средняя величина потенциального барьера в структуре j_0 увеличивается по мере роста намагниченности мanganита, что и наблюдается на рисунке 6.5 в области высоких температур (напомним, что для мanganита в рассматриваемой структуре

$T_c \sim 300$ К). Резкий рост j_0 ниже 30 К естественно объяснить ростом намагниченности, сопровождающимся ростом работы выхода, в слое MnSi после его перехода в ферромагнитное состояние при $T_c \sim 30$ К.

6.2. Переключение токовых каналов, управляемое магнитным полем

Рассмотрим, какие возможности управления транспортными свойствами туннельной структуры LSMO/LSM_{1- δ} O/MnSi/SiO₂ дает использование магнитного поля. Напомним, что ниже 30 К структура представляет собой магнитный туннельный переход, т.е. оба электрода структуры находятся в ФМ состоянии. Принимая во внимание тот факт, что в этом случае сопротивление туннельных переходов будет зависеть от взаимной ориентации намагниченостей ферромагнитных (ФМ) слоев, то должна появиться возможность с помощью магнитного поля управлять процессом переключения токовых каналов в структуре в ТВП геометрии. Такое управляемое переключение будет проявляться как магниторезистивный эффект.

Исследование ВАХ структуры в магнитном поле H показало, что при $T > 30$ К влияние поля наблюдается только для токов $I < I_{th}$. Действие магнитного поля в этой области токов полностью определяется магниторезистивными свойствами пленки мanganита. Магнитосопротивление для мanganита La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ имеет отрицательный знак, и его величина не зависит от величины измерительного тока. Это является характерным практически для всех материалов мanganитов. В случае низких температур магнитосопротивление мanganита, в основном, определяется туннельным механизмом, который работает только для образцов в поликристаллическом состоянии. Т.е. тогда, когда есть диэлектрические границы между кристаллитами, играющие роль потенциальных барьеров.

При увеличении тока смещения через структуру, когда он становится больше величины I_{th} ($I > I_{th}$), происходит переключение токового канала, и ток

начинает преимущественно течь по нижнему слою структуры. Поскольку MnSi не обладает заметной величиной магнитосопротивления, а ток через туннельные переходы при $T > 30$ К не зависит от магнитного поля H , магниторезистивный эффект при $I > I_{th}$ и температурах выше 30 К не наблюдается.

При температурах $T < 30$ К в слое MnSi возникает ФМ порядок, и структура представляет собой уже магнитный туннельный переход, и ток через такой переход будет зависеть от взаимной ориентации намагниченностей \mathbf{M}_M и \mathbf{M}_S в слоях LSMO и MnSi, соответственно. Рисунок 6.6а демонстрирует, что ниже 30 К эффект отрицательного магнитосопротивления для $I < I_{th}$ сохраняется, но дополнительно обнаруживается сильное влияние магнитного поля H и на участке ВАХ, соответствующему $I > I_{th}$. Так, для $T = 10$ К уже в поле 500 Э ВАХ становится практически линейной (рис. 6.6б,с). Это можно интерпретировать как обратное переключение токового канала из нижнего в верхний слой структуры за счет уменьшения туннельного тока в магнитном поле.

На самом деле при переключении токового канала в верхний слой ВАХ должна становиться линейной (что характерно для этого материала). Косвенным подтверждением того, что имеет место обратное переключение в магнитном поле, может служить и тот факт, что вновь начинает наблюдаться вклад в отрицательное магнитосопротивление. Действительно, в поле порядка 1 кЭ увеличение сопротивления достигает максимума (произошло переключение токового канала в пленку манганита), при дальнейшем увеличении поля сопротивление медленно начинает уменьшаться: проявляется эффект отрицательного магнитосопротивления в пленке манганита. Это хорошо видно на рисунках 6.6б и 6.6с.

Таким образом, имеется несколько возможностей управлять переключением токовых каналов в магнитной туннельной структуре в ТВП геометрии. Это ток смещения, который приводит к переключению токового канала из верхнего в нижний слой структуры, и внешнее магнитное поле, которое приводит к обратному переключению в больших токах $I > I_{th}$ при $T < 30$ К. Последнее

определяет эффект положительного магнитосопротивления в магнитной туннельной структуре с абсолютно новым механизмом, который ранее никем не рассматривался. Предлагаемый механизм обуславливает и основные особенности проявления эффекта – положительное магнитосопротивление индуцируется током смещения, а его величина увеличивается с увеличением тока смещения (как мы знаем, обычно увеличение смещения быстро подавляет эффект туннельного магнитосопротивления). Величина магнитосопротивления может достигать 350%, и насыщения эффекта в достижимых токах в этом эксперименте не наблюдалось (рис. 6.6d).

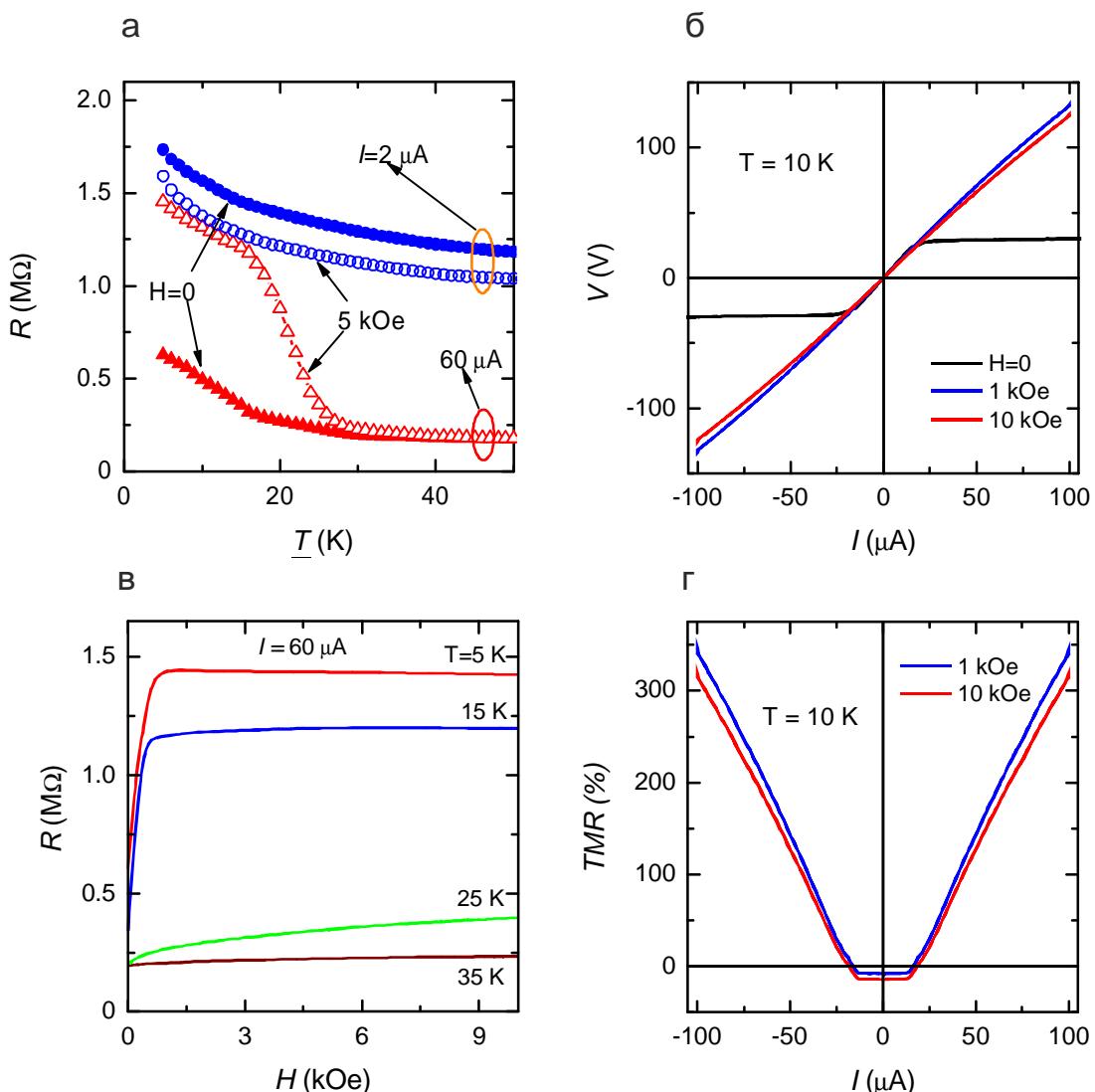


Рисунок 6.6. Структура LSMO/LSM_{1-δ}O/MnSi/SiO₂ в ТВП геометрии: а) температурная зависимость сопротивления при двух токах смещения выше и ниже критического I_{th} ; б) ВАХ без магнитного поля и в полях 1 и 10 кЭ; в) зависимость сопротивления от магнитного поля при токе $I=60$ мкА при различных температурах; г) зависимость магнитосопротивления TMR от тока смещения через структуру.

Рассматривая вопрос зависимости туннельного тока от взаимной ориентации намагнченостей ФМ электродов, следует, по-видимому, предположить, что ферромагнетики в описываемом случае относятся к разным типам: один из них MASK, другой MISK типа. Напомним (рис. 1.9), что для первого типа спины носителей тока ориентированы вдоль суммарной намагнченности, а для второго – противоположно. Хорошо известно, что манганит LSMO – ферромагнетик MASC типа, поэтому MnSi следует, по-видимому, отнести к ферромагнетикам MISC типа. Это на самом деле подтверждается расчетами плотности электронных состояний [191]. Только в этом случае сопротивление перехода будет больше при параллельной ориентации намагнченостей электродов, чем при антипараллельной [192]. В отсутствие магнитного поля, благодаря магнитостатическому взаимодействию вектора намагнченостей верхнего и нижнего слоев \mathbf{M}_M и \mathbf{M}_s ориентированы антипараллельно, сопротивление туннельного перехода минимально, и при $I > I_{th}$ ток в структуре течет по нижнему слою. Магнитное поле стремится ориентировать \mathbf{M}_M и \mathbf{M}_s параллельно, сопротивление перехода R_T увеличивается и становится больше, чем сопротивление пленки манганита R_{FM1} , ток даже при $I > I_{th}$ начинает течь преимущественно по верхнему слою структуры, ВАХ которого линейна.

Итак, в магнитной туннельной структуре в геометрии «ток в плоскости» при определенных условиях наблюдаются абсолютно новые проявления спин-зависимого электронного транспорта. Появляется возможность реализовать эффект переключения токовых каналов между проводящими слоями структуры, разделенными потенциальным барьером. Управлять таким переключением можно с помощью тока смещения и магнитным полем. Следствием такого переключения оказываются: нелинейная ВАХ, управляемая магнитным полем; магнитосопротивление с величиной, управляемой как током смещения, так и магнитным полем. Немаловажным моментом являлся выбор материала манганита для построения туннельной структуры. Это обеспечило оригинальный

технологический подход для формирования структуры с заданными свойствами и требуемого качества, а также высокую спиновую поляризацию, по крайней мере, одного из электродов.

Заметим также, что обнаруженный новый механизм магнитосопротивления в магнитной туннельной структуре в ТВП геометрии позволил предложить принципиально новый магниторезистивный элемент для практических приложений [193].

6.3. Влияние оптического облучения на транспортные свойства магнитной туннельной структуры на основе материала манганита в геометрии «ток в плоскости»

Рассмотрим влияние оптического облучения на спин-зависимые эффекты в рассматриваемой структуре на основе манганита $\text{LSMO/LSM}_{1-\delta}\text{O/MnSi}$ в ТВП геометрии. Фотоиндуцированные изменения транспортных свойств структуры в планарной геометрии носят обратимый характер и имеют тенденцию к насыщению с увеличением мощности оптического излучения. Типичный вид изменений ВАХ при воздействии оптического излучения показан на рисунке 6.7а. Рисунок 6.7б демонстрирует поведение фотоиндуцированного изменения напряжения на структуре при фиксированном токе в зависимости от мощности оптического излучения. Зависимость магниторезистивного эффекта от мощности оптического излучения показана на рисунке 6.7с. Хорошо видно, что фотоиндуцированные изменения быстро выходят на насыщение при относительно малых значениях оптической мощности и не меняются при дальнейшем увеличении мощности. Это позволяет говорить о том, что наблюдаемые изменения не связаны с тривиальным нагревом структуры за счет поглощения света. Об этом же свидетельствует спектральная зависимость фотоэлектрического эффекта (рис. 6.8). Видно, что зависимость имеет пороговый характер, изменения транспортных свойств наблюдаются только для оптического излучения с энергией кванта выше $(h\nu)_h \approx 1.05$ эВ.

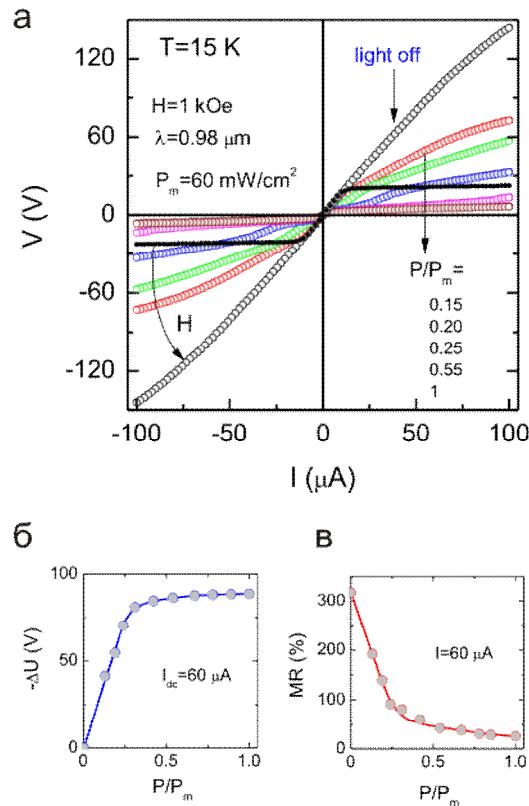


Рисунок 6.7. Структура LSMO/LSM_{1-δ}O/MnSi/SiO₂ в геометрии «ток в плоскости». а) ВАХи структуры; показаны зависимости без облучения при $H = 0$ и $H = 1$ кОе и зависимости при разных мощностях оптического воздействия в магнитном поле; б) фотоиндуцированное изменение напряжения на структуре в зависимости от мощности оптического излучения при $I_{dc} = 60$ мкА; в) фотоиндуцированное изменение магниторезистивного эффекта на структуре в зависимости от мощности оптического излучения при $I_{dc} = 60$ мкА.

Анализ спектральных зависимостей позволяет сделать заключение, что фотоэлектрический эффект связан с межзонным поглощением света в диэлектрической прослойке структуры с образованием электрон-дырочной пары (рис. 6.8b), а не с фотоэмиссией электронов из металлических электродов.

Во-первых, поскольку роль диэлектрической прослойки в структуре играет обедненный марганцем слой LSMO, который является немагнитным, то для оценки ширины его запрещенной зоны можно использовать данные для La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ в парамагнитном состоянии, согласно которым $E_g \sim 1$ эВ [89], что совпадает с $(\hbar n)_th$.

Во-вторых, сделанные выше оценки (рис. 6.5) показывают, что средняя величина потенциального барьера исследуемой туннельной структуры j_0 намного меньше 1 эВ и должна претерпевать сильное изменение при низких

температурах, вызванное сдвигом химического потенциала в слое MnSi после его перехода в ферромагнитное состояние. Высота барьера меняется от $j_0 \approx 0.46$ эВ при $T = 30$ К до $j_0 \approx 0.79$ эВ при $T = 5$ К. Таким образом, в случае фотоэмиссионного механизма значение $(h\nu)_{th}$ должно достаточно сильно изменяться при изменении температуры, чего не наблюдается в эксперименте. Кроме того, высота барьера должна изменяться при изменении напряжения на туннельном переходе, поскольку, благодаря влиянию сил зеркального отображения, изменение напряжения приводит к изменению высоты потенциального барьера [112], но $(h\nu)_{th}$ остается неизменным при всех величинах тока смещения I , следовательно, и напряжения на переходе.

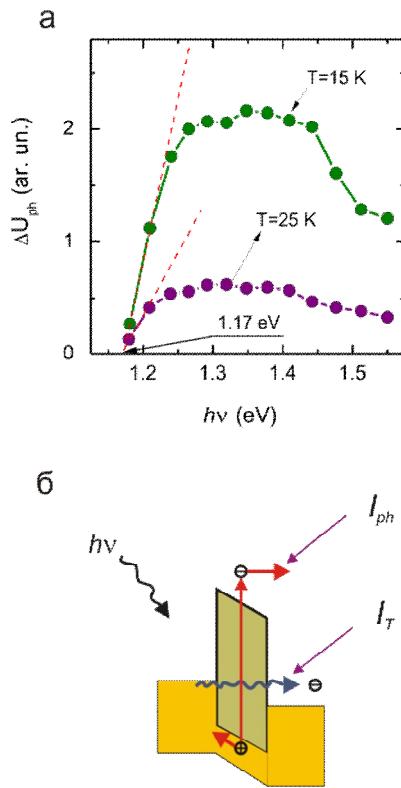


Рисунок 6.8. Структура LSMO/LSM_{1- δ} O/MnSi/SiO₂ в геометрии «ток в плоскости»;
 а) спектральная зависимость фотоиндуцированных изменений ΔU_{ph} при $T = 15$ К и $T = 25$ К;
 б) Схематическая диаграмма туннельного перехода; наряду с туннельным током I_T при оптическом облучении возникает фототок I_{ph} , обусловленный генерацией электрон-дырочных пар при межзонном поглощении в диэлектрическом слое.

Итак, межзонное поглощение света с образованием электрон-дырочной пары в диэлектрическом слое обеспечивает дополнительный вклад (помимо

туннельного) от фотогенерированных носителей в полный ток через переход. Для наглядности это можно проиллюстрировать при помощи эквивалентной схемы (рис. 6.9). Заметим, что фотоотклик от структуры в геометрии «ток в плоскости» не связан напрямую с генерацией фотопотенциала на туннельном переходе, как это можно было бы ожидать для одиночного туннельного контакта в стандартной геометрии, когда ток перпендикулярен плоскости структуры. Свет способствует увеличению тока через туннельные контакты, управляя перераспределением тока между верхним и нижним слоями структуры. Действие света и без магнитного поля, и в магнитном поле приводит к тому, что переключение из верхнего, низкопроводящего слоя, в нижний, высокопроводящий слой, происходит уже при малых значениях тока смещения I . Соответственно, ветвь ВАХ после такого переключения идет гораздо ниже (соответствует меньшим значениям V) по сравнению со случаем, когда оптическое излучение отсутствует. Такое изменение наглядно проявляется на ВАХ для $P > 30$ мВт/см², когда фотоиндуцированные изменения выходят на насыщение, т.е. система находится в стационарном состоянии.

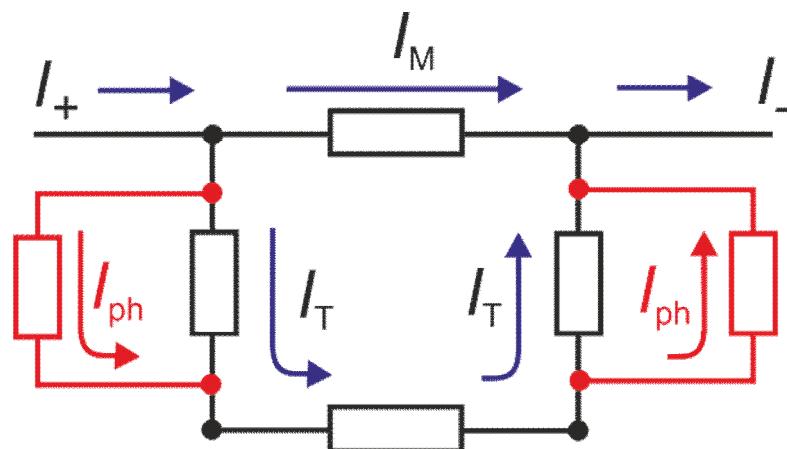


Рисунок 6.9. Эквивалентная схема структуры LSMO/LSM_{1- δ} O/MnSi/SiO₂ в геометрии «ток в плоскости» при наличии оптического облучения; I_T - туннельный ток, I_{ph} - фототок через переход, обусловленный генерацией электрон-дырочных пар при межзонном поглощении света в диэлектрическом слое.

Поскольку эффект магнитосопротивления в рассматриваемом случае определяется сопротивлением туннельных переходов, разделяющих слои структуры, и его зависимостью от магнитного поля, а фотоиндуцированный ток

через переход фактически «шунтирует» это сопротивление, то очевидно, что при облучении величина магниторезистивного эффекта должна падать, что и наблюдается на эксперименте.

Сложный характер ВАХ при мощностях оптического излучения $P < 30 \text{ мВт/см}^2$ можно отнести к особенностям процессов генерации и релаксации электронно-дырочных пар в системе, находящейся в сильно термодинамически неравновесном состоянии. Свои характерные процессы релаксации фотовозбужденных носителей будут происходить и в самом диэлектрическом слое, и в слоях LSMO и MnSi, различающихся своими свойствами. Ситуация усложняется еще и тем, что в используемой планарной геометрии «ток через структуру» определяется двумя асимметричными туннельными переходами, включенными последовательно навстречу друг другу, т.е. смещение на них имеет разную полярность.

Конечно, механизм фотоэлектрического эффекта в рассмотренном примере не отличается от того, что наблюдалось ранее для «классических» немагнитных туннельных структур. Тем не менее, оптическое облучение играет роль дополнительного канала управления транспортными и, опосредованно, магнитотранспортными свойствами магнитного туннельного контакта. Концептуально, обнаруженный фотоэлектрический эффект может оказаться полезным при разработке устройств спинtronики, управляемых оптическим излучением.

6.4. Выводы к главе 6

- Обнаружено переключение токовых каналов в туннельной структуре LSMO/LSM_{1- δ} O/MnSi/SiO₂ в геометрии «ток в плоскости».
- Установлено, что эффект переключения управляемся током смещения через структуру и магнитным полем.
- Выявлено, что механизм влияния магнитного поля – это зависимость сопротивления туннельных переходов под токовыми контактами от взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных электродов.
- Установлено, что управляемое магнитным полем переключение токовых контактов определяет эффект положительного магнитосопротивления.
- Впервые обнаружен и исследован фотоэлектрический эффект в магнитной туннельной структуре LSMO/LSM_{1- δ} O/MnSi/SiO₂. Эффект определяется генерацией электрон-дырочных пар при межзонном поглощении света в диэлектрическом слое туннельной структуры.

ГЛАВА 7. МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР Fe/SiO₂/p-Si

Приведенный выше обзор в главе 1 показывает, что гибридные структуры обладают уникальными свойствами, которые обусловлены протеканием спин-поляризованного тока. Такие свойства продолжают оставаться предметом активных исследований в настоящее время. В тоже время, мы считаем, что полностью потенциал гибридных структур не раскрыт и можно ожидать новых проявлений спин-зависимых эффектов, в том числе, перспективных для применения в устройствах спинtronики. Очевидно, что для достижения результатов нужно использовать новые методы, подходы, новые типы магнитных структур.

Для проведения исследований, да и для возможных практических приложений наиболее привлекательными являются гибридные структуры, построенные на основе кремния. Кремний является многообещающим материалом для реализации когерентного спинового транспорта из-за большого спинового времени жизни и диффузионной длины. Эти свойства определены низким спин-орбитальным взаимодействием и инверсионной симметрией кристаллической решетки [194-196]. Однако для успешной инжекции спин-поляризованных носителей в полупроводник необходимо наличие сопротивления в интерфейсе *ферромагнетик (ФМ)/полупроводник*, зависящего от спиновой поляризации электронного тока [197]. Простейший способ это реализовать – формировать на границе туннельные переходы.

Учитывая сказанное, не удивительно, что проявился интерес к исследованию гибридных структур с туннельными переходами в геометрии «ток в плоскости» (ТВП). Непосредственно в туннельных гибридных структурах *ФМ/металл/диэлектрик/Si* было обнаружено, что сопротивление некоторых структур испытывает резкий переход вблизи температур 250-270 К, связанный с переключением токового канала [131-133]. Однако механизм переключения подробно никем не обсуждался. Нет единого мнения о том, в случае

переключения течет ли ток через объем полупроводниковой подложки или через тонкий «обедненный» слой на границе кремния и оксида кремния. Остается открытым вопрос о природе магниторезистивного эффекта в структуре FM металл/ SiO_2/Si , связан ли он с электрической инжекцией спин-поляризованных электронов в кремниевую подложку?

7.1. Гибридные структуры $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$: транспортные и магнитотранспортные свойства на постоянном токе

В этом разделе будут представлены результаты сравнительных исследований в ТВП геометрии гибридной структуры $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$ и планарного устройства, изготовленного на основе структуры $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$. В первом случае пленка железа была сплошной, во втором – из слоя Fe формировались два электрода, разделенных зазором в 20 мкм (рис. 2.7).

Первоначально основной мотивацией проведения сравнительных исследований двух образцов, структуры и планарного устройства, было выявление возможных механизмов переключения токовых каналов и природы магниторезистивного эффекта в гибридных структурах в ТВП геометрии. Принципиальным моментом здесь является то, что в случае структуры эффект переключения должен определяться конкуренцией транспортных свойств ферромагнитной пленки и туннельного перехода $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$ при изменении температуры. А в случае планарного устройства токовый путь в области щели вынужденно должен идти из ферромагнитной пленки через туннельные переходы в объем полупроводниковой подложки (или в инверсионный слой вблизи границы $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$) независимо от температуры.

7.1.1. Транспортные и магнитотранспортные свойства $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$

Температурная зависимость сопротивления для $\text{Fe/SiO}_2/\text{p-Si}$ показана на рисунке 7.1 (толщина железной пленки 5 нм). Зависимости были измерены без

магнитного поля и в магнитном поле $H = 90$ кЭ при токе $I = 1$ μ А. Основная особенность в поведении $R(T)$ – резкий, явно выраженный скачок сопротивления образца в температурном диапазоне 250-200 К, который разумно связать с переключением токового канала между полупроводниковой подложкой и пленкой железа.

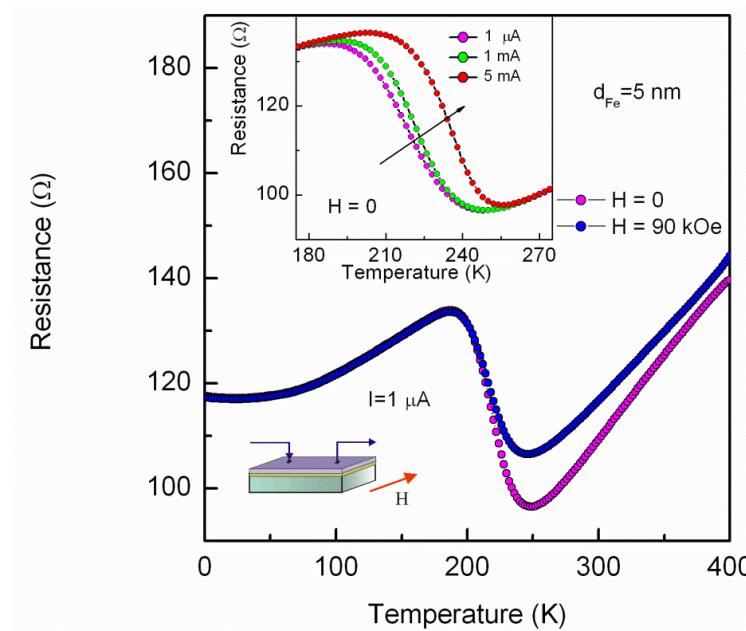


Рисунок 7.1. Температурная зависимость сопротивления R структуры в поле $H=0$ и $H=90$ кЭ; ток смещения $I=1$ мкА; на вставке показаны зависимости при различном токе смещения.

При высоких температурах, $T > 250$ К, сопротивление туннельного перехода $Fe/SiO_2/p-Si$ меньше сопротивления ферромагнитной пленки и ток течет преимущественно по полупроводниковой подложке. Ниже 250 К сопротивление туннельного перехода начинает быстро расти и при 200 К более выгодным становится токовый путь по верхней пленке железа, сопротивление которой оказывается меньше сопротивления туннельного перехода между слоем железа и полупроводниковой подложкой. Диапазон 250-200 К – переходная область. Если увеличивать толщину пленки железа, то амплитуда изменения сопротивления в переходной области быстро уменьшается, уменьшается и сопротивление структуры в целом во всем температурном диапазоне. Такое поведение естественно связать просто с увеличением проводимости пленки Fe при увеличении ее толщины. Более подробно механизм переключения токового канала в структуре ΦM металл/диэлектрик/полупроводник будет обсужден ниже.

Что касается влияния магнитного поля, заметный эффект положительного магнетосопротивления $MR = (R(H) - R(0))/R(0)$ наблюдается лишь при высоких температурах, $T > 250$ К, т.е. до того момента, как токовый канал полностью переключается в верхнюю пленку. На рисунке 7.2 показана температурная зависимость магнетосопротивления (MR). При понижении температуры величина MR монотонно растет, но ниже 250 К, когда начинается процесс переключения токовых каналов, начинает быстро спадать. Зависимость поведения MR в этой области температур от величины тока смещения определяется тем, что при увеличении тока I переходная область, в которой имеет место переключение токового канала, смещается в высокие температуры.

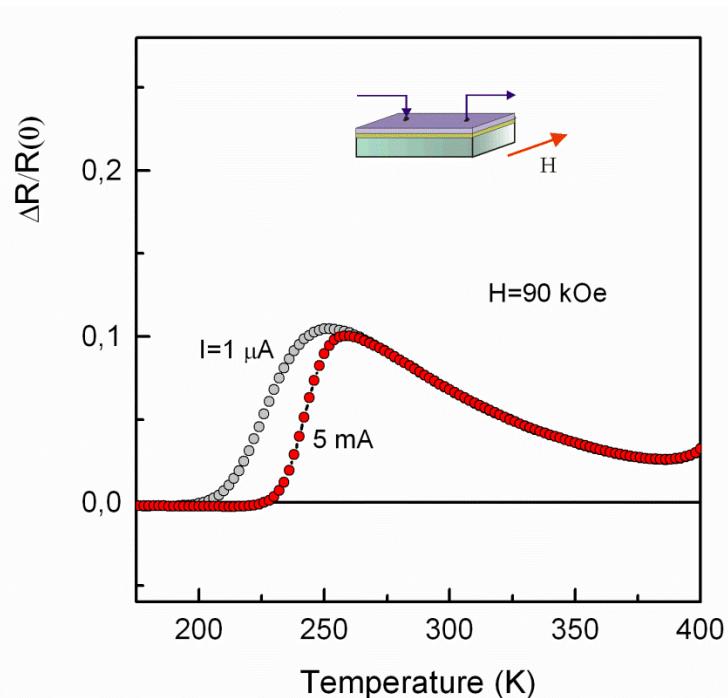


Рисунок 7.2. Температурная зависимость магнетосопротивления структуры при токах смещения $I = 1$ мкА и $I = 5$ мА в магнитном поле $H = 90$ кЭ.

Экспериментальные результаты, полученные для планарного устройства, являются дополнительным аргументом в пользу сценария, при котором имеет место переключение токового канала между полупроводниковой подложкой и пленкой ферромагнетика в структуре. Как можно было бы предполагать, поведение сопротивления планарного устройства при $T > 250$ К качественно повторяет поведение для структуры (рис 7.3). Но ниже 250 К сопротивление начинает экспоненциально быстро расти, достигая величины $\sim 10^5$ Ом уже при

$T = 100$ К, что свидетельствует о быстром росте сопротивления туннельного перехода $Fe/SiO_2/p-Si$. Как и в случае структуры область быстрого роста сопротивления начинается при все более высоких температурах по мере увеличения измерительного тока, (вставка на рис. 7.3). Температурная зависимость MR для планарного устройства, качественно повторяет поведение MR для структуры, хотя по величинам превосходит последнюю больше чем в два раза (рис. 7.4). Монотонный рост при понижении температуры сменяется резким уменьшением величины MR, в тех же температурах, где начинается резкий рост сопротивления структуры. Это свидетельствует в пользу того, что уменьшение MR для структуры ниже 250 К связано не столько с процессом переключения токового канала между подложкой и верхней пленкой, сколько определяется теми же механизмами, которые вызывают резкий рост сопротивления туннельного перехода $Fe/SiO_2/p-Si$. Обращает на себя внимание еще один момент – со стороны низких температур обнаруживается участок отрицательного MR, чего не наблюдалось для образца со сплошной верхней пленкой.

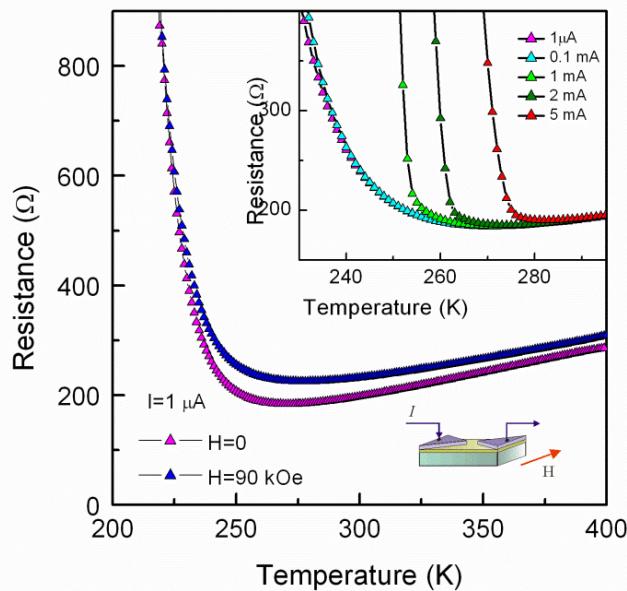


Рисунок 7.3. Температурные зависимости сопротивления R для планарного устройства в поле $H = 0$ и $H = 90$ кЭ, ток смещения $I = 1$ мкА; на вставке показаны зависимости при различном токе смещения.

Исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов показало, что в случае структуры характеристики оказываются линейными во всем

температурном диапазоне, за исключением переходной области 200-250 К, где имеет место процесс переключения токовых каналов. Но и в этой области температур наблюдается лишь незначительное отклонение зависимостей от линейных.

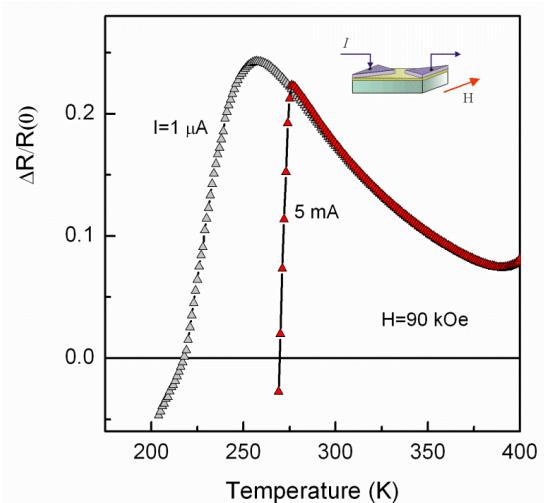


Рисунок 7.4. Температурные зависимости MR для планарного устройства при токах смещения $I = 1$ мкА и $I = 5$ мА; магнитное поле $H = 90$ кЭ.

Принципиально другое поведение ВАХ обнаруживается для планарного устройства. Если при температурах выше 300 К зависимости остаются линейными (для токов до 5 мА), то при более низких температурах на зависимостях наблюдается резкий излом, рисунок 7.5, весьма характерный для систем, где наблюдается насыщение по току. И хотя ВАХ не выходят на режим полного насыщения, показательно, что по мере понижения температуры, во-первых, зависимости все больше приближаются к нему, а во-вторых, характерное напряжение, при котором происходит переход к режиму насыщения по току (излом на зависимостях), также быстро уменьшается.

Сравнительное исследование ВАХ планарного устройства без магнитного поля и в магнитном поле позволило проанализировать зависимость магниторезистивного эффекта от величины тока смещения. Результат оказался весьма неожиданный (рис. 7.6). На начальном участке, где ВАХ линейны, величина MR практически не зависит от тока I . Однако в области токов, где зависимости переходят к режиму насыщения по току, величина MR начинает быстро уменьшаться. Более того, если при высоких температурах (зависимость

для $T = 275$ К на рисунке 7.6) она просто приближается к нулю со стороны положительных значений, то при более низких температурах (зависимость для $T = 250$ и $T = 225$ К на рисунке 7.6) в переходной области возникает участок отрицательного MR. Этот участок на зависимости MR от I имеет вид резкого узкого пика, по мере уменьшения температуры пик становится более интенсивным и более узким. При увеличении тока магнетосопротивления, пройдя пиковое значение, приближается к нулю уже со стороны отрицательных значений. В любом случае можно заключить, что выбором величины тока можно менять знак и величину MR, и что переход планарного устройства в режим стабилизации по току приводит к подавлению магниторезистивного эффекта.

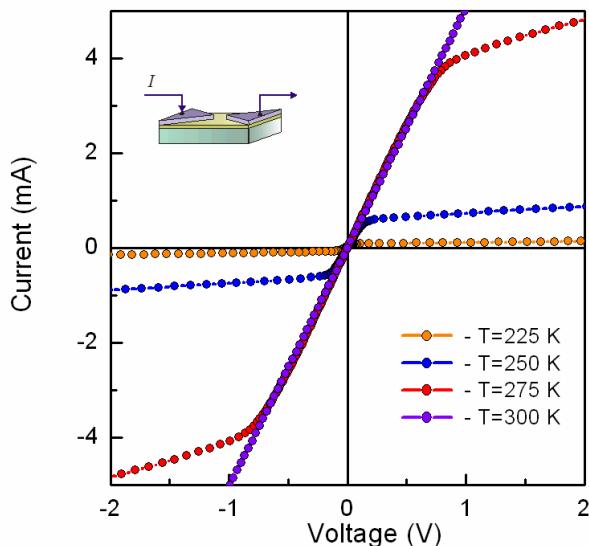


Рисунок 7.5. Вольтамперные характеристики для планарного устройства при различной температуре.

Характерный вид полевых зависимостей R при разных величинах I показан на рисунке 7.7. Положительное MR (при малых токах) на начальном участке растет, следуя квадратичной зависимости, затем имеется точка перегиба и дальше MR увеличивается пропорционально корню квадратному из величины магнитного поля. Отрицательное MR (которое реализуется при определенной величине I), монотонно, почти линейно увеличивается по абсолютной величине с ростом поля. Если сравнивать полевые зависимости MR для планарного устройства и для структуры, они носят качественно подобный характер, отличаясь только по

величине. Здесь конечно идет речь только о положительном магниторезистивном эффекте.

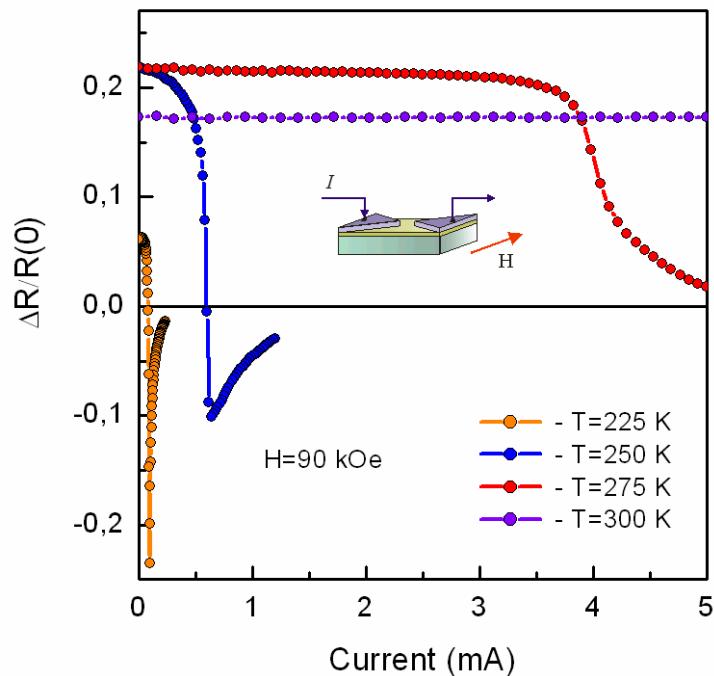


Рисунок 7.6. Зависимости MR для планарного устройства от тока смещения при различных температурах в магнитном поле $H = 90$ кЭ.

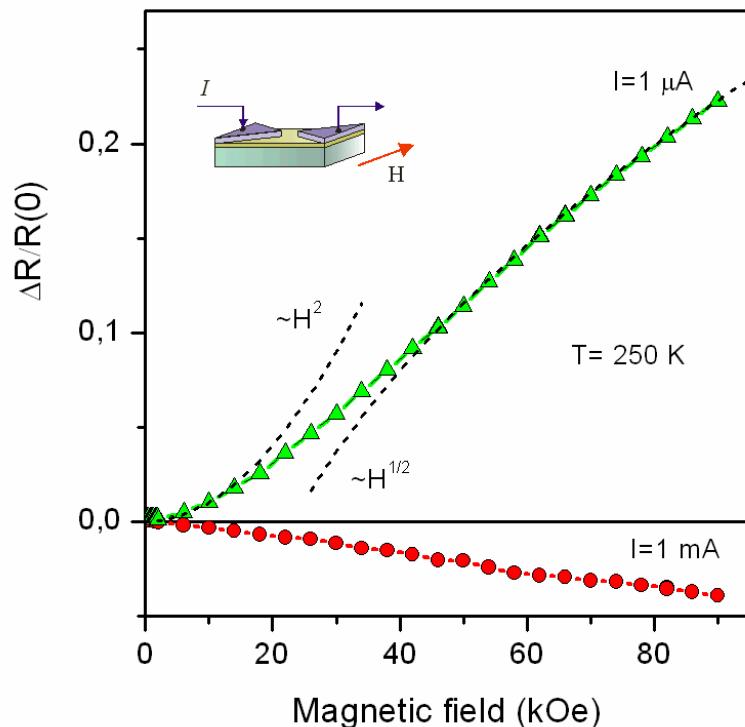


Рисунок 7.7. Полевые зависимости R при $T = 250\text{ K}$, измеренные на токах смещения $I = 1\text{ }\mu\text{A}$ и $I = 1\text{ mA}$; пунктирные кривые – аппроксимация H^2 и \sqrt{H} .

Для понимания полученных результатов учтем, что наблюдаемые особенности транспортных и магнитотранспортных свойств как структуры, так и планарного устройства определяются процессами, имеющими место при протекании тока через туннельный переход Fe/SiO₂/p-Si. Такой переход представляет собой металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) диод, (в англоязычной литературе metal-insulator-semiconductor MIS-diode), энергетическая диаграмма которого хорошо известна [198]. Но конкретный вид этой диаграммы и, конечно, вольтамперные характеристики перехода существенно зависят от многих деталей: уровня легирования полупроводника, ширины диэлектрического слоя, высоты барьера на границе металл-диэлектрик, распределения плотности электронных состояний и др.

Для планарного устройства эквивалентная схема представляет собой два МДП диода, D_1 and D_1 , разделенных сопротивлением R_s и включенных последовательно навстречу друг другу (верхняя вставка на рисунке 7.8). Таким образом, при любом знаке напряжения смещения ВАХ планарного устройства в ТВП геометрии будет определяться видом зонной диаграммы, реализующейся при обратном смещении на переходе. На нижней вставке на рисунке 7.8 схематично показана энергетическая диаграмма МДП диода с пленкой Fe (работа выхода для Fe $C = 4.7$ eV) при высоком обратном смещении. Принципиально то, что помимо потенциального барьера, образованного диэлектрическим слоем SiO₂, на границе SiO₂/p-Si формируется барьер Шоттки, свойства которого кардинально изменяются при изменении напряжения смещения. Общее выражение для тока через переход металл-диэлектрик-полупроводник можно записать в виде [198]:

$$I = S_{eff} D_T(U) A^* T^2 \cdot \exp\left[-\frac{eJ_s(U) + (E_c - F) + eU}{k_B T}\right] \left(\exp\left[\frac{eU}{k_B T}\right] - 1 \right). \quad (7.1)$$

Это выражение идентично обычному выражению для термоэлектронной эмиссии в случае барьера Шоттки, за исключением множителя $D_T(U)$, который представляет собой вероятность туннелирования через прямоугольный барьер (диэлектрик). В выражении (7.1) S_{eff} – эффективная площадь границы

диэлектрик-полупроводник, через которую осуществляется туннелирование; A^* – постоянная Ричардсона, численно равная $120(m_p^*/m_0) \text{ A}/(\text{cm}\cdot\text{K})^2$ (m_p^*/m_0 – относительная эффективная масса дырок); E_c – энергия, соответствующая дну зоны проводимости; F – энергия Ферми; $j_s(U)$ – поверхностный потенциал. Для обратной ветви $j_s(U) \equiv U + U_k$, где U_k – контактная разность потенциалов.

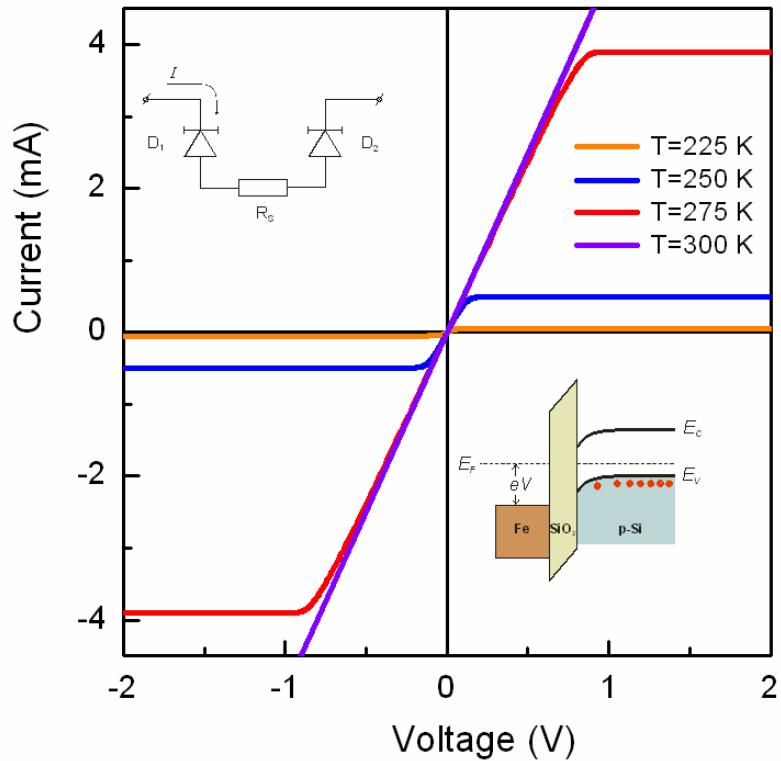


Рисунок 7.8. Расчетные $I - V$ зависимости для «структурой со щелью», полученные при различных значениях температуры согласно эквивалентной схеме (верхняя вставка). На нижней вставке показана энергетическая диаграмма МДП диода Fe/SiO₂/p-Si (работа выхода для Fe $c = 4.7 \text{ eV}$) при высоком обратном смещении (положительное напряжение на Fe).

Используя реальные значения параметров для исследуемой структуры и положив для определенности $D_T(U) \equiv 1$, были рассчитаны ВАХ при разных температурах и температурные зависимости сопротивления планарного устройства в рамках предложенной эквивалентной схемы. Для R_s использовалась температурная зависимость, полученная из экспериментальных данных, путем экстраполяции высокотемпературной части зависимости $R(T)$, представленная на рисунке 7.3. Учитывая экспоненциальную зависимость сопротивления от температуры, вклад от барьера Шоттки в полное сопротивление структуры при

высоких температурах ничтожен. Рисунок 7.8 демонстрирует расчетные I – V зависимости для планарного устройства, полученные при различных значениях температуры.

Видно, что зависимости повторяют все основные особенности, которые обнаруживаются для экспериментальных кривых. Речь идет, прежде всего, о выходе зависимостей на насыщение по току и характере изменений кривых с изменением температуры. Конечно, трудно требовать хорошего качественного совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей. В частности, экспериментальные значения обратного тока для МДП диода оказываются много выше расчетных значений, и обратная ветвь вольтамперных характеристик не выходит на насыщение. Эти факты свидетельствуют о наличии других составляющих обратного тока, не учтенных в выражении 7.1 [198].

Для лучшего качественного совпадения расчетных и экспериментальных кривых использовалась как подгоночный параметр величина S_{eff} , которая на самом деле всегда отличается от реальной площади электродов. Расчетные температурные зависимости сопротивления планарного устройства также хорошо воспроизводят все особенности поведения сопротивления, полученные экспериментально. Проделанный выше анализ убеждает, что предложенная модель охватывает все наиболее важные детали, отвечающие за особенности транспортных свойств планарного устройства, а именно, барьер Шоттки на границе $SiO_2/p-Si$, и изменение его состояния с изменением смещения и температуры играет ключевую роль.

Очевидно, что в рамках предложенного механизма находят объяснение и особенности поведения сопротивления в случае структуры. На самом деле, более правильно говорить не о переключении токовых каналов между пленкой железа и подложкой, а о перераспределении тока между ними при изменении сопротивления барьера Шоттки на границе $SiO_2/p-Si$. Реальную картину этого перераспределения можно получить, используя эквивалентную схему структуры (верхняя вставка на рисунке 7.9). Рассчитанная зависимость сопротивления от температуры для $I = 1$ мкА приведена на рисунке 7.9.

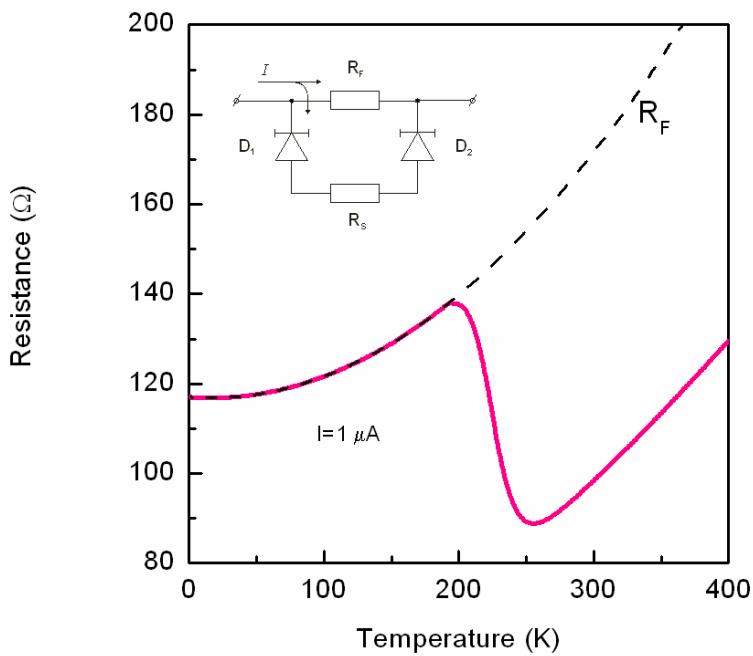


Рисунок 7.9. Рассчитанная зависимость сопротивления от температуры структуры, согласно эквивалентной схеме (верхняя вставка) для тока смещения $I = 1$ мкА.

7.1.2. Механизмы магниторезистивного эффекта

При постановке задачи исследований спин-зависимых эффектов больше всего интересует вопрос: реализуется ли в исследуемых простейших гибридных структурах механизм магнитосопротивления, определяемый спин- зависимым электронным транспортом через интерфейс Fe/SiO₂/p-Si. Анализ показывает, что в явном виде такой механизм не проявляется, хотя можно отметить, что на зависимости $R(H)$ (и для структуры, и для планарного устройства) обнаруживается пик с центром на $H = 0$, ширина которого ограничивается тем же диапазоном магнитных полей (-1 – +1 кЭ), что и область перемагничивания пленки Fe. Наблюдаемые изменения незначительные, магниторезистивный эффект не превышает здесь 0.1%.

Теперь, что касается магнитосопротивления в больших магнитных полях (по сравнению с полем насыщения для пленки Fe). Поведение магниторезистивного эффекта и для структуры, и для планарного устройства имеет один и тот же характер, т.е. в основе лежат одни и те же механизмы.

Исключение составляет область температур ниже 250 К, где для планарного устройства при определенных токах смещения имеет место участок отрицательного MR. Вероятнее всего, основной вклад в магнитосопротивление структур определяется процессами, имеющими место в полупроводнике, либо в его объеме, либо на границе $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$.

В области высоких температур, $T > 250$ К, зависимость $R(H)$ на начальном участке (примерно, до $H \sim 20$ кЭ) удовлетворительно аппроксимируется зависимостью $R(H) = R_0 + aH^n$ с $n \approx 2$, в области же высоких полей ($H \geq 30 \div 350$ кЭ) $R(H)$ пропорциональна \sqrt{H} (рис. 7.7). Подобные зависимости в гибридных структурах *ферромагнетик*/ $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ наблюдались и ранее. Причем авторы предлагают различные механизмы для объяснения магниторезистивного эффекта.

Одни [132] предполагают, что большое положительное MR связано с действием силы Лоренца на высокоподвижные электроны в кремниевом инверсионном слое. На самом деле, в случае, когда в материале есть несколько типов носителей (различающихся эффективными массами и, возможно, временем релаксации), оно обладает положительным магнитосопротивлением, пропорциональным H^2 в слабых магнитных полях, но MR стремится к насыщению в сильных магнитных полях [199]. Правда, есть исключения: есть материалы со сложными поверхностями Ферми, для которых не будет наблюдаться насыщение MR, но при этом должна обнаруживаться сильная анизотропия магниторезистивного эффекта.

Другие авторы [133] предполагают наличие примесных локализованных состояний в полупроводнике, что приводит к прыжковой проводимости. Соответственно, влияние магнитного поля можно объяснить в рамках модели прыжкового магнитосопротивления, предложенной Шкловски и Эфросом [200]. Магнитное поле сжимает волновые функции локализованных примесных электронов в направлении, перпендикулярном направлению поля. Снижение перекрытия волновых функций приводит к уменьшению вероятности перескока и

увеличению сопротивления. Однако для прыжкового MR сопротивление должно расти экспоненциально, что никак не соответствует экспериментальным зависимостям.

Еще для объяснения наблюдаемых магниторезистивных свойств можно обратиться к теории слабой локализации [201], согласно которой в слаборазориентированной среде при учете электронного взаимодействия реализуется положительное магнетосопротивление. Допированный ионами бора кристалл кремния действительно можно рассматривать как среду, в которой носители заряда находятся в случайном потенциале, формируемом за счет случайного распределения примесей в объеме. Эта теория предсказывает зависимость вида \sqrt{H} в высоких полях и H^2 в низких полях. Но это не совсем соответствует экспериментально наблюдаемым зависимостям сопротивления от магнитного поля. Теория предсказывает, что кроссовер от одного типа зависимости к другому должен иметь место при $H = k_B T / g m_B$, т.е. при $T = 300$ К, а смена типа зависимости должна наблюдаться при $H @ 220$ кЭ.

Говоря о температурном поведении магнетосопротивления, резкое падение величины эффекта ниже 250 К можно объяснить просто резким увеличением сопротивления барьера Шоттки на границе $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ и, соответственно, уменьшением относительного вклада в сопротивление структуры объема полупроводника (либо инверсионного слоя), где реализуется магниторезистивный эффект. В тоже время, возникновение отрицательного магнетосопротивления при соответствующем выборе температуры и тока смещения свидетельствует о включении иного механизма влияния магнитного поля на проводимость. Ключевую роль здесь, по-видимому, играет тот факт, что отрицательное магнетосопротивление возникает при переходе в режим насыщения по току при обратном смещении МДП структуры.

Напомним, что такая ситуация соответствует режиму инверсии, при котором проводимость перехода определяется неосновными носителями заряда (электронами), и, именно, этот кроссовер от дырочного к электронному транспорту, по всей видимости, определяет изменение характера

магниторезистивного эффекта. Заметим, что такое поведение магнетосопротивления в структурах *ферромагнетик/SiO₂/p-Si* наблюдалось нами впервые, для выявления конкретного механизма необходимы дополнительные исследования, но уже сейчас можно заключить, что, по-видимому, вклад в отрицательное магнетосопротивление связан с тонким инверсионным слоем на границе SiO₂/p-Si, а не с объемом полупроводника. Не исключено поэтому, что ферромагнитное состояние верхнего слоя структуры также может играть определенную роль в механизме магнетосопротивления в режиме инверсии. Таким образом, определенное заключение о механизме наблюдаемого положительного магнетосопротивления пока сделать сложно.

7.2. Исследования частотно-зависимых магнитотранспортных свойств планарного устройства на основе гибридной Fe/SiO₂/p-Si структуры с барьером Шоттки

Ключевые вопросы, возникающие при исследовании гибридных структур на переменном токе, – насколько сильно спиновое состояние носителей заряда может оказывать влияние на транспортные свойства этих структур на переменном токе и насколько эффективно можно управлять спиновым состоянием электронов и дырок в гибридных структурах в условиях динамического воздействия электрического и магнитного полей. Исследования, выполненные на магнитных туннельных переходах, показали, что влияние магнитного поля на транспортные свойства на постоянном и переменном токе может различаться кардинальным образом [136-138, 202-203]. Величина магнитоимпеданса туннельных структур может значительно превосходить магниторезистивный эффект на постоянном токе. Величина и знак магнитоимпеданса может меняться в зависимости от постоянного напряжения смещения и частоты переменного тока. Причем, отклики действительной и мнимой частей импеданса на воздействие магнитного поля могут значительно различаться.

Конечно, в основе механизмов магнитотранспортных явлений на переменном токе остается спин-зависимое туннелирование электронов через потенциальный барьер, но при этом многократно возрастает роль интерфейсов структуры, процессов зарядовой и спиновой аккумуляции на интерфейсе. Этот факт мотивирует на исследования импеданса гибридной системы *ФМ/диэлектрик/полупроводник* как функции магнитного поля. Кроме того, результаты, полученные в предыдущей главе [204-206], побуждают заняться дальнейшим исследованием магнитотранспортных свойств планарного устройства для выяснения природы магниторезистивных эффектов.

7.2.1 Импеданс без магнитного поля

Прежде чем перейти к обсуждению магнитозависимых эффектов, остановимся на поведении импеданса структуры в отсутствие магнитного поля. Зависимости $R(T)$ и $X(T)$ для различных частот в нулевом магнитном поле показаны на рисунке 7.10. Для реальной части импеданса наблюдается три отчетливых пика. Позиция и высота пиков зависят от частоты. Широкий пик при высоких температурах показывает наиболее сильную зависимость от частоты – с ростом частоты пик довольно сильно сдвигается в область высоких температур, а его интенсивность быстро уменьшается. Подобная тенденция, сдвиг пика в сторону высоких температур и уменьшение его высоты, наблюдается и для узкого интенсивного пика в области низких температур (20–30 К). Хотя сдвиг по оси температур при изменении частоты выражен не так сильно по сравнению с предыдущим случаем.

Прежде всего, хотелось бы остановиться на особенности в поведении сопротивления, которое обнаруживается в диапазоне температур 30–40 К, и которое также имеет вид пика. Забегая вперед, можно сказать, что именно только с этим пиком связана чувствительность структуры к магнитному полю. В

далнейшем будем именовать его «магнитозависимый пик» и обозначим на рисунках как P_m . К сожалению, нахождение «магнитозависимого пика» на склоне гораздо более интенсивного пика не позволяет разрешить его полностью. И если при низких частотах переменного сигнала пик P_m просматривается явно, при повышении частоты его интенсивность быстро спадает, он «размывается» и практически полностью «поглощается» низкотемпературным интенсивным пиком на зависимости $R(T)$.

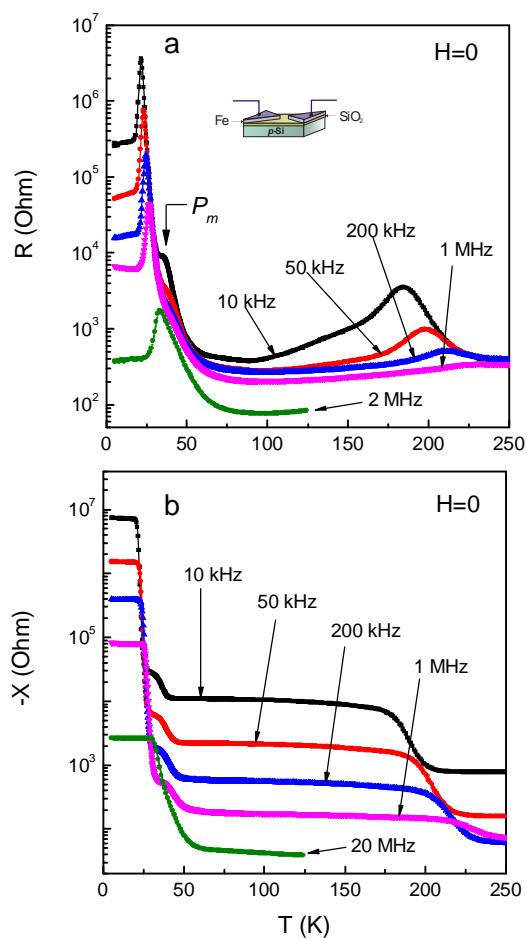


Рисунок 7.10. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей импеданса при различных частотах для двустороннего диода Шоттки Fe/SiO₂/p-Si в нулевом магнитном поле. «Магнитозависимый пик» обозначен как P_m . На вставке показано схематическое изображение исследуемого устройства и геометрия эксперимента.

Относительно мнимой части импеданса можно сказать следующее: во-первых, X отрицательно, т.е. основной вклад в X является емкостной ($X = X_L - X_C$, $X_L \ll X_C$). Во-вторых, на зависимости X от температуры наблюдаются ступени, соответствующие пикам на температурной зависимости R .

Примечательно, что обсуждаемая выше, плохо разрешаемая уже при низких частотах особенность на $R(T)$ вблизи 30–40 К на зависимости $X(T)$ оказывается хорошо различимой до гораздо более высоких измерительных частот, вплоть до 10 МГц.

Вообще, наличие пиков и ступеней на температурных зависимостях действительной и мнимой частях импеданса – результат ожидаемый, если считать, что все особенности транспортных свойств исследуемой структуры определяются наличием МДП-перехода с барьером Шоттки вблизи интерфейса SiO_2 и p-Si (рис. 7.11a) [207]. Действительно, такие особенности наблюдаются для реальных МДП-структур [208] и обусловлены они процессами перезарядки поверхностных состояний и примесных центров, локализованных вблизи границы оксид-полупроводник. Поскольку в дальнейшем нас будут интересовать только указанные центры, т.е. те, которые находятся в пределах барьера Шоттки, мы для определенности будем называть их просто поверхностными центрами.

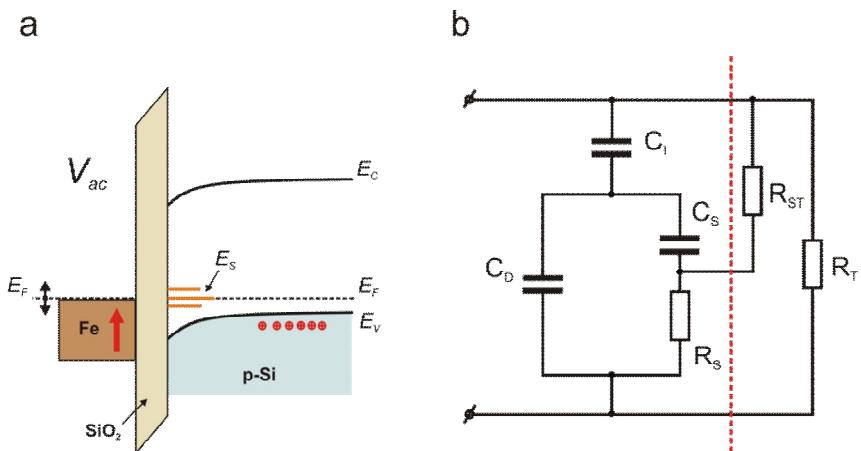


Рисунок 7.11. а) Схематичная зонная диаграмма диода Шоттки Fe/SiO₂/p-Si, содержащего уровни интерфейсных центров (E_S). Переменное напряжение (V_{ac}), приложенное к МДП-переходу, вызывает осцилляции уровня Ферми (E_F) на ФМ электроде, в результате чего происходит пересечение уровня Ферми и уровней интерфейсных центров; б) возможная эквивалентная схема диода Шоттки Fe/SiO₂/p-Si. C_D и C_I – эквивалентные емкости полупроводника и диэлектрического слоя, соответственно; C_S и R_S – эквивалентные емкость и сопротивление, отвечающие за перезарядку интерфейсных центров; R_T и R_{ST} – эквивалентные сопротивления, отвечающие за туннелирование электронов в валентную зону и на уровни интерфейсных центров, соответственно. Пунктирная линия отделяет эквивалентную схему идеальной МДП-структуры (без туннелирования) от рассматриваемой нами реальной.

Наличие смещения на МДП-структуре приводит к изгибу краев энергетических зон на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Поскольку положение уровней поверхностных центров по отношению к границам валентной зоны и зоны проводимости при этом остается неизменным, смещения приводят к изменению энергетического зазора между уровнем Ферми и уровнями энергии поверхностных центров. Приложении небольшого переменного напряжения к МДП-структуре уровень Ферми начинает пересекать различные энергетические уровни дефектов, что вызывает перезарядку поверхностных и интерфейсных центров. Если энергетические уровни центра оказываются выше уровня Ферми, центр стремится ионизироваться, при инвертировании ситуации центр стремится захватить заряд. Такой процесс перезарядки поверхностных состояний при изменении напряжения на МДП-структуре обладает определенной инерционностью. Скорость протекания этого процесса ограничена либо скоростью захвата носителей заряда на поверхностные уровни, либо скоростью выброса их в запрещенные зоны полупроводника. Если обозначить через $\langle t \rangle$ среднюю постоянную времени перезарядки центров, а через w - угловую частоту приложенного переменного сигнала ($w = 2\pi f$), то R и X будут обнаруживать особенности каждый раз, когда выполняется условие $w\langle t \rangle = 1$.

Для анализа температурных зависимостей можно рассмотреть следующий сценарий. При понижении температуры уровень Ферми в р-полупроводнике понижается, приближаясь к границе валентной зоны, и при определенных температурах происходит пересечение уровня Ферми и уровня поверхностного центра. В этот момент имеет место максимальное изменение заряда центров, и если при фиксированной частоте w будет выполняться условие $w\langle t \rangle = 1$, то на температурной зависимости реальной части импеданса будет наблюдаться пик и соответствующая ему ступень на мнимой части импеданса [198]. Частотная зависимость положения и высоты пика определяется зависимостью $\langle t \rangle$ от температуры и распределением плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника.

Время релаксации поверхностных состояний можно трактовать и как постоянную времени перезарядки дифференциальной емкости поверхностных состояний. Эквивалентная схема МДП-структуры, учитывающая наличие поверхностных состояний показана рисунке 7.11b. Время релаксации в рамках эквивалентной схемы для идеальной МДП-структуры, т.е. для структуры без учета туннелирования электронов через слой диэлектрика, определяется как $\langle t \rangle = C_s R_s$, где C_s и R_s – эквивалентные емкость и сопротивление, учитывающие перезарядку поверхностных состояний. Туннелирование, которое однозначно будет присутствовать в случае тонких слоев диэлектрика, можно рассматривать как дополнительный канал перезарядки центров к тем механизмам перезарядки, которые идут с участием разрешенных зон полупроводника. В рамках эквивалентной схемы туннелирование через потенциальный барьер можно учесть введением эквивалентных сопротивлений R_t and R_{st} (рис. 7.11b), которые характеризуют, соответственно, туннелирование электронов в валентную зону и на поверхностные состояния.

Очевидно, что наличие характерных времен перезарядки поверхностных центров должно проявляться и на частотных зависимостях. Зависимости $R(f)$ и $X(f)$ показаны на рисунке 7.12. Зависимости приведены для температур 30-100 К, поскольку, как будет видно далее, именно в этом температурном диапазоне наблюдаются наиболее значительные изменения импеданса в магнитном поле. Для всех температур, начиная с самых низких частот, $R(f)$ и $X(f)$ монотонно убывают с увеличением частоты. Но в области высоких частот наблюдаются особенности, характерные для систем с релаксационными процессами Дебаевского типа. Такая особенность в виде ступени на зависимости $R(f)$ соответствует пику на зависимости $X(f)$, особенно отчетливо проявляется для диапазона частот 10^7 - 10^8 Гц и для всех температур. Пики ожидаемо сдвигаются в область более низких частот при уменьшении температуры. Высота ступеней и пиков максимальна при температуре 40-60 К и спадает за пределами этого температурного диапазона. Вторая особенность (на рисунке она отмечена

стрелками) относится к более низкочастотной области, она менее явно выражена и начинает заметно проявляться только ниже 50 K.

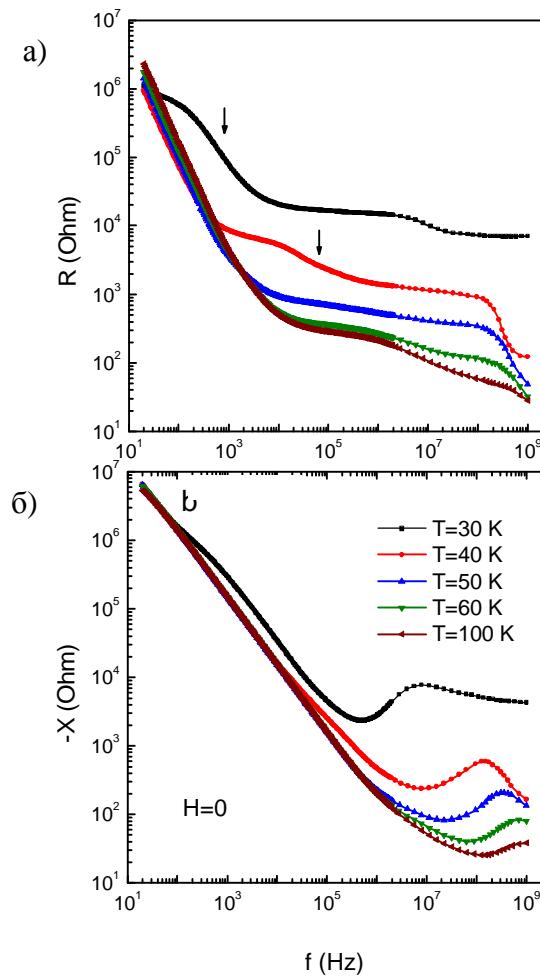


Рисунок 7.12. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей импеданса при различных температурах нашего устройства Fe/SiO₂/p-Si в нулевом магнитном поле.

Монотонное уменьшение R и X с ростом частоты в области низких частот отражает тот факт, что на границе SiO₂/p-Si образуется инверсионный слой, дифференциальная емкость C_D которого значительно превышает емкость SiO₂ ($(C_D \gg C_I)$) [207]. При соответствующем значении поверхностного потенциала инверсионный слой формируется за счет тепловой генерации электронно-дырочных пар в области пространственного заряда. При уменьшении поверхностного потенциала концентрация электронов в инверсионном слое уменьшается за счет рекомбинации с дырками в области пространственного заряда. Уменьшение C_D с увеличением частоты обусловлено малой скоростью генерационно-рекомбинационных процессов. Лишь на малых частотах (5-100 Hz),

когда изменение концентрации неосновных носителей изменяется в фазе с измерительным сигналом, емкость имеет большую величину. По мере увеличения частоты, когда электронная плотность перестает успевать за изменением измерительного сигнала, C_D и, как следствие, величины R и X падают.

Две другие особенности связаны с перезарядкой поверхностных центров. Причем, не исключены два варианта. Первый вариант – наличие двух типов центров с различными постоянными времени $\langle t_i \rangle$, характеризуемыми процессом перезарядки. Возможна ситуация и с одним типом центра, процесс перезарядки которого определяется двумя разными механизмами и, соответственно, характеризуется двумя постоянными времени. Например, одним из механизмов может быть процесс захвата-эмиссии дырок, связывающий интерфейсные состояния и валентную зону, и характеризующийся временем $\langle t_B \rangle$. Другой возможный механизм – туннелирование электронов между металлом и интерфейсными состояниями через потенциальный барьер с характерным временем $\langle t_T \rangle$.

7.2.2. Импеданс в магнитном поле

В этом разделе выясним влияние магнитного поля на транспортные свойства планарного устройства Fe/SiO₂/p-Si на переменном токе. Оказалось, что значительная величина магнитоимпеданса (а именно активное магнетосопротивление $MR = 100\% \times (R(H) - R(0)) / R(0)$ и реактивное магнетосопротивление $MX = 100\% \times (X(H) - X(0)) / X(0)$) наблюдается в температурном диапазоне 30–100 К и показывает сильную частотную зависимость. На рисунке 7.13 показаны температурные зависимости MR и MX в магнитном поле 10 кЭ для двух различных частот 1 кГц и 60 МГц.

Для низкой частоты (1 кГц) переменного измерительного сигнала сильное влияние магнитного поля обнаруживается в узком диапазоне температур

30-50 К – на $MR(T)$ незначительный участок отрицательного магнетосопротивления сменяется узким интенсивным пиком, соответствующим положительному магнетосопротивлению. Напомним, что в этом диапазоне наблюдается характерный пик P_m на зависимости $R(T)$ (и соответствующая ступенька на зависимости $X(T)$), который был назван магниточувствительным. В магнитном поле интенсивность пика P_m увеличивается, и он сдвигается в сторону высоких температур (рисунок 7.14). Это объясняет особенности поведения $MR(T)$ – наличие участков с отрицательным и положительным магнетосопротивлением. На зависимости $X(T)$ ступеньки в магнитном поле сдвигаются в сторону высоких температур (вставка на рисунке 7.14), что обуславливает узкий интенсивный пик на зависимости $MX(T)$.

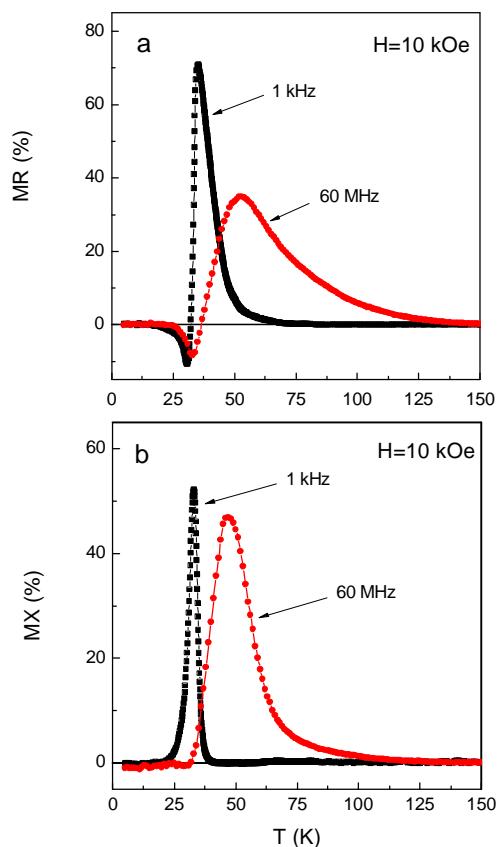


Рисунок 7.13. Температурные зависимости активного магнетосопротивления (а) и реактивного магнетосопротивления (б) на частотах 1 кГц и 60 МГц для планарного устройства Fe/SiO₂/p-Si в магнитном поле 10 кЭ.

С увеличением частоты пик P_m на зависимости $R(T)$ сдвигается в высокие температуры, его интенсивность быстро спадает, но относительные изменения R в магнитном поле остаются большими. Тот же сценарий имеет место и для мнимой части импеданса – при увеличении частоты абсолютная величина X уменьшается, но относительные изменения реактивного сопротивления MX в магнитном поле в области ступенек остаются большими.

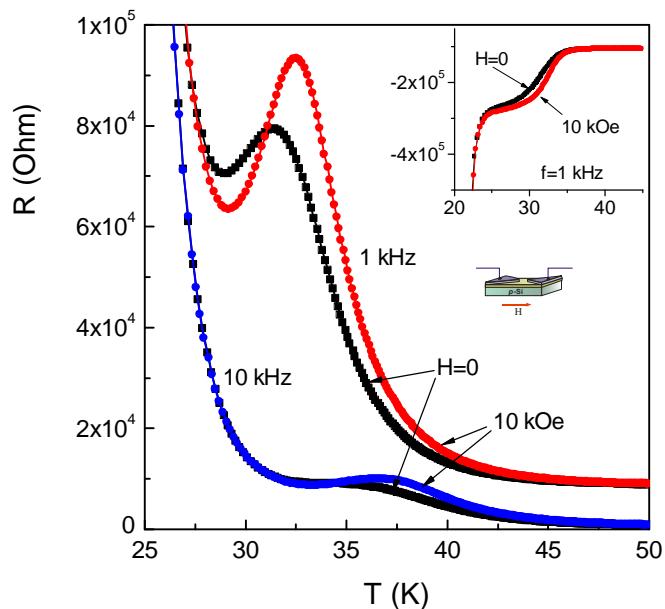


Рисунок 7.14. Поведение «магнитозависимого» пика P_m на зависимости $R(T)$. Основной рисунок: Температурные зависимости действительной части импеданса (R) на частотах 1 и 10 кГц в магнитном поле 0 и 10 кЭ. На вставке показано соответствующее поведение мнимой части импеданса (X).

Если теперь обратиться к зависимостям $MR(T)$ и $MX(T)$, полученным на высокой частоте измерительного сигнала (60 MHz), то видно, что характер зависимостей остается прежним, таким же, как в случае низких частот (рис. 7.13). Однако диапазон температур, в котором наблюдается сильное влияние магнитного поля, расширяется в сторону высоких температур. Максимумы на $MR(T)$ и $MX(T)$ также сдвигаются в сторону более высоких температур. Все указывает на то, что изменения в магнитном поле на разных частотах связаны с одним и тем же пиком P_m на $R(T)$ (соответствующим ступеньке на $X(T)$), который трансформируется при изменении частоты. Другими словами,

чувствительность к магнитному полю связана только с одним типом поверхностного центра. К сожалению, проследить поведение P_m на зависимостях $R(T)$ на всех частотах не представляется возможным, так как этому мешает более интенсивный пик, находящийся ниже по температуре (рис. 7.10) и соответствующий другому типу поверхностного центра. Хотя ступеньки при изменении частоты на зависимостях $X(T)$ прослеживаются хорошо до более высоких частот, но выше 10 МГц и они также «поглощаются» гораздо более интенсивными ступеньками, двигающихся со стороны низких температур. И все-таки отсутствие каких-либо дополнительных особенностей на зависимостях $R(T)$ и $X(T)$, нечувствительность к воздействию магнитного поля интенсивного низкотемпературного пика (ступеньки) позволяет говорить только об одном типе поверхностного центра, который определяет эффект влияния магнитного поля. Однако нельзя исключать, что в процессе перезарядки этого центра может быть реализован механизм с участием второго, нечувствительного к магнитному полю, типа центра. Сам факт того, что пики перекрываются, позволяет говорить о возможной взаимосвязи поверхностных центров. Механизмом такой взаимосвязи может быть процесс переноса зарядов между центрами, обладающий своим характерным временем $\langle t \rangle$.

Рисунок 7.15 показывает характер отклика действительной части R и мнимой части X импеданса на действие внешнего магнитного поля в зависимости от частоты измерительного сигнала. Отчетливо прослеживается, что максимальное изменение R и X в магнитном поле наблюдается там же, где на зависимостях $R(f)$ и $X(f)$ обнаруживаются особенности Дебаевского типа (рис. 7.12). В области низких температур максимальные величины MR и MX наблюдаются в низкочастотном диапазоне 10^2 - 10^3 Гц. По мере повышения температуры максимумы сдвигаются в область более высоких частот, уменьшаясь по интенсивности. В тоже время начинают расти пики на зависимостях $MR(f)$ и $MX(f)$ в высокочастотной области спектра 10^7 - 10^9 Гц, достигая своей

максимальной интенсивности при температуре 50 К. При дальнейшем увеличении температуры эти пики быстро уменьшаются по интенсивности и фактически выше 100 К заметной величины MR и MX не наблюдается. В заключении можно сказать, что эффект влияния магнитного поля определяется либо двумя типами магниточувствительных центров, либо одним типом центра, процесс перезарядки которого может идти через различные механизмы, со своими характерными временами. Учитывая приведенный выше анализ, скорее всего реализуется второй случай.

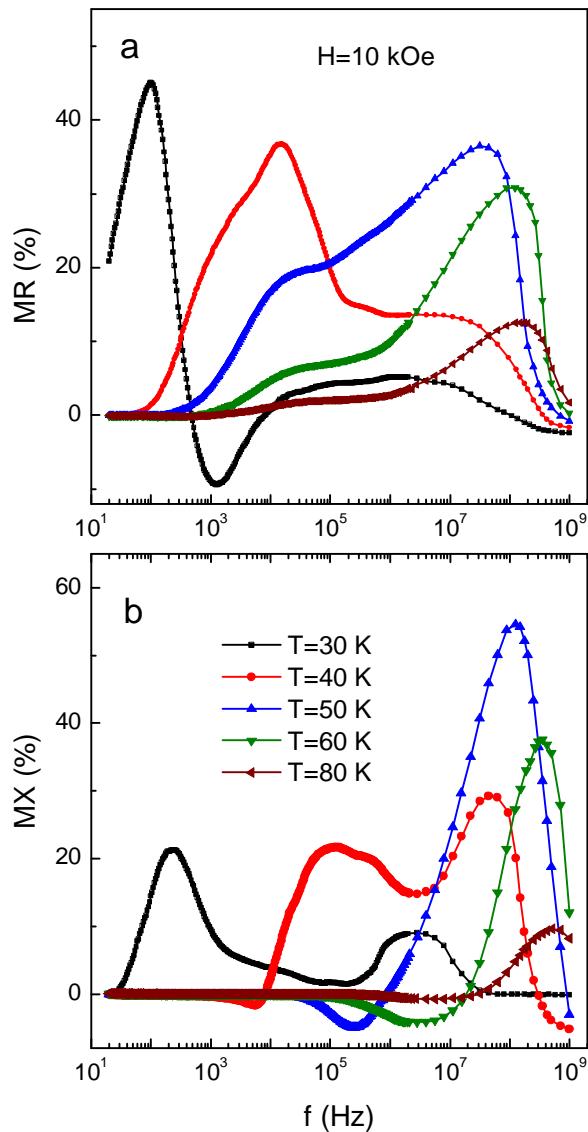


Рисунок 7.15. Частотные зависимости активного (а) и реактивного (б) магнетосопротивления при различных температурах для планарного устройства $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ в магнитном поле 10 кЭ.

7.2.3 Поверхностные центры

Итак, если считать верным заключение о том, что чувствительность к магнитному полю импеданса структуры Fe/SiO₂/p-Si определяется одним типом поверхностного центра и вкладом разных механизмов его перезарядки, то возникает следующий принципиальный вопрос – какова природа этого центра? Какие примеси индуцируют создание центра? Какова энергетическая структура центра?

Анализ литературы дает основание предположить, что магниточувствительным центром может быть центр, содержащий ион железа. Действительно, известно, что ион железа обладает высокой активностью, под которой подразумевается частичная или полная ионизация железа и сильная способность к диффузии в Si и SiO₂ [209-211]. Ионы Fe остаются мобильным даже при комнатной температуре и могут быстро диффундировать при температурах выше 100°C. Таким образом, на технологической стадии диффузия ионов Fe через тонкий (1.2 нм) слой SiO₂ для исследуемой структуры весьма вероятна. Результатом такой диффузии будет образование на границе раздела SiO₂/p-Si либо вблизи неё, примесных зарядовых состояний, содержащих ион Fe. Причем, возможно образование простого междоузельного центра Fe либо более сложных комплексов, благодаря реакционной способности железа. Таких комплексов было обнаружено и идентифицировано в кремнии более 30 [209]. Для p-Si, легированного бором, наиболее вероятным является образование FeB пар [212].

Очевидно, что каждый тип центра характеризуется своими энергетическими уровнями в запрещенной зоне полупроводника. Изолированный ион железа, как правило, внедряется в решетку кремния в междоузлие и действует как (Fe_i^{0/+}) с $E_V + E_D = E_V + 0.4$ эВ (где E_V и E_D - энергия потолка валентной зоны и энергия центра относительно валентной зоны, соответственно). Идентификация энергии уровня (FeB)^{0/+} на $E_V + (0.1 \pm 0.01)$ эВ была сделана многими исследовательскими

группами [213-215]. Донорная природа пар FeB была определена из экспериментов по измерению эффекта Холла и сопротивления [216].

Чтобы определить энергию уровня магнитозависимого центра в исследуемой структуре, использовалось приближение, основанное на анализе температурных зависимостей действительной R и мнимой X части импеданса [208]. В термическом равновесии при нулевом электрическом смещении пик на $R(T)$ и соответствующая ступенька на $X(T)$ наблюдаются при температуре T_p , при которой происходит изменение зарядового состояния центра. Угол наклона прямой на зависимости $w/T_p^{3/2}$ ($w=2pf$) от $1/T_p$ соответствует энергии центра E_D относительно потолка валентной зоны.

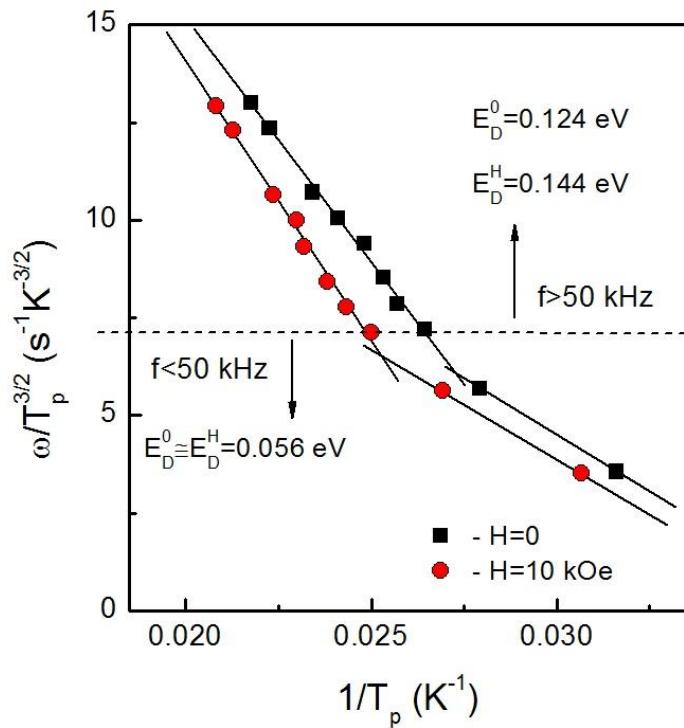


Рисунок 7.16. Зависимость $w/T_p^{3/2}$ от обратной температуры пика $1/T_p$ для 0 и 10 кЭ. Прямые линии – разбиение на два линейных участка для частот ($w/2p$) выше и ниже 50 кГц.

Были извлечены значения T_p для частот f в диапазоне от 1 кГц до 11 МГц и для магнитного поля 0 и 10 кЭ. Зависимости $w/T_p^{3/2}$ от обратной температуры пиков показаны на рисунке 7.16. Неожиданным оказался тот факт, что зависимости не являются линейными для всего используемого частотного

диапазона, можно с большой долей уверенности выделить два линейных участка: для частот до 50 кГц и для частот выше 50 кГц. В нулевом магнитном поле для E_D^0 можно получить, соответственно: 0.056 эВ для низкочастотного участка и 0.124 эВ в случае $f > 50$ кГц. Таким образом, можно предполагать существование двух поверхностных центров с различными энергетическими состояниями в запрещенной зоне полупроводника.

Стоит отметить, что подход, который использовался для определения E_D , не всегда будет правомочным. Действительно, он основан на предположении, что имеют место только генерационно-рекомбинационные процессы, связывающие примесные центры и состояния в валентной зоне, и эти процессы характеризуются одним временем релаксации. Но, как было отмечено выше, для тонкого слоя SiO_2 нельзя исключать процессы туннелирования электронов через потенциальный барьер между примесными центрами вблизи $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ интерфейса и Fe электродом. Инерционность перезарядки примесных центров с учетом туннелирования электронов будет характеризоваться уже другим временем релаксации.

Значение $E_D^0 = 0.124$ эВ, полученное из данных для $f > 50$ кГц, которые с хорошей точностью ложатся на прямую линию, весьма близко к энергии донорного центра $(\text{FeB})^{0/+}$. Это дает основание предполагать образование таких центров, а также то, что в высокочастотной области время релаксации центров определяется процессами перезарядки в основном с участием валентной зоны полупроводника – эмиссия дырок в валентную зону и захват свободных дырок (т.е. зависимость $w/T_p^{3/2}$ от $1/T_p$ должна быть линейной). В области низких частот необходимо дополнительно привлекать механизм релаксации с учетом туннелирования электронов. Положение пика T_p на действительной части импеданса здесь уже будет иметь другую функциональную зависимость от частоты, т.е. анализ зависимости для определения E_D в рамках используемого подхода не может быть достоверным.

Рисунок 7.17 схематично показывает энергетическую структуру МДП-перехода и два возможных механизма перезарядки интерфейсных центров. Как отмечалось выше, подразумевается, что при пересечении уровнем Ферми энергетических уровней поверхностных центров в результате изменения напряжения на МДП-переходе сначала происходит перезарядка центров с участием валентной зоны, а лишь затем включается механизм туннелирования.

Следует обратить внимание еще на один момент, который может свидетельствовать в пользу того, что только один тип центра является ответственным за чувствительность импеданса к магнитному полю. На рисунке 7.16 резкое изменение характера зависимостей наблюдается вблизи 50 кГц. Вместе с тем, визуально вблизи этой частоты никаких особенностей в поведении пика на зависимости $R(T)$ и ступеньки на зависимости $X(T)$ не наблюдается (рис. 7.9). По поведению ступенек на $X(T)$, полученных на разных частотах, ясно прослеживается, что это одна и та же особенность, т.е. особенность, определяемая одним типом центра.

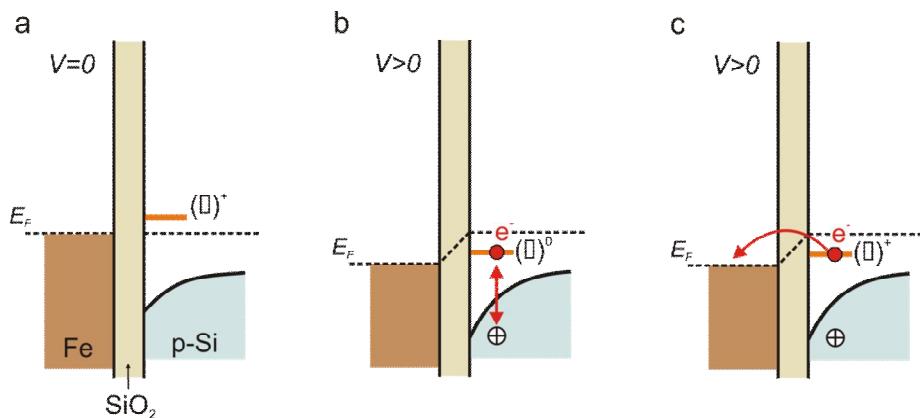


Рисунок 7.17. а) схематическая зонная диаграмма планарного устройства Fe/SiO₂/p-Si, содержащая донорные поверхностные центры ((FeB)^{0+/+}); б) перезарядка центров при изменении напряжения в связи с термической генерацией дырок в валентной зоне (быстрый процесс); в) перезарядка посредством туннелирования электронов с поверхностных центров в верхний электрод Fe (медленный процесс).

7.2.4. Механизм влияния магнитного поля

Рассмотрим, каков может быть механизм влияния магнитного поля на действительную и мнимую часть импеданса? Как отмечалось выше, в литературе отсутствуют исследования транспортных свойств МДП-переходов на переменном токе в условиях воздействия магнитного поля. Немногочисленные работы [211, 217-219] посвящены исследованиям магниторезистивных эффектов на постоянном токе, при этом предлагаемые авторами механизмы действия магнитного поля связаны, как правило, с процессами, имеющими место в объеме полупроводника. Прежде всего, это магнетосопротивление вследствие рассеивания на магнитных примесях или примесях со спин-орбитальным взаимодействием, сжатие волновых функций в магнитном поле, а также различные варианты механизмов слабой локализации из-за спинового расщепления и орбитальных эффектов [201]. Указанные механизмы реализуются с участием носителей заряда, движущихся в объеме полупроводника, и представляется маловероятным, что они применимы к данной ситуации.

В рассматриваемом случае, как установлено выше, особенности транспортных свойств на переменном токе определяются процессами перезарядки поверхностных центров на границе $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$. По-видимому, нужно искать причины магнитотранспортных эффектов на переменном токе в индуцированной магнитным полем перестройке энергетической структуры интерфейсных центров. Прямыми свидетельством в пользу этого является, в частности рисунок 7.14, который демонстрирует то, что «магнитозависимый пик», P_m , на зависимости $R(T)$ в магнитном поле сдвигается и становится уже. Напомним, что фактически положение пика определяется средней величиной времени релаксации $\langle t_i \rangle$, а его ширина – функцией распределения времен релаксации. Учитывая, что $t_i = t_0 \exp(E_i/k_B T)$, положение и форма пика отражает распределение плотности состояний интерфейсных уровней по энергии. Таким образом, магнитное поле постепенно снижает плотность состояний распределения уровней магнитных

примесей и сдвигает их к более высокой энергии относительно потолка валентной зоны.

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 7.16, показал, что магнитное поле величиной 10 кЭ сдвигает энергетический уровень, по крайней мере, на 20 мэВ. Вообще, сдвиг энергетических уровней примесных центров в магнитном поле в сторону более высоких энергий является характерным моментом для дopedированных полупроводников. Такая ситуация наблюдалась, например, у p -Si [217] и n^- -GaAs [218] полупроводников. В качестве возможных причин такого поведения обсуждались, соответственно, следующие модели: 1) сжатие волновых функций примесных центров магнитным полем; 2) расщепление примесных зон на верхнюю и нижнюю подзоны. Однако ни в том, ни в другом случае конкретные микроскопические механизмы изменений электронной структуры примесных центров в магнитном поле остались неясными. Простые оценки показывают, что Зеемановское расщепление уровней ($\Delta E_z = g m_B H S$, а для центра $(FeB)^{0/+}$, который был обсужден выше, $g = 2$, $S = 3/2$) может, в лучшем случае, дать величину ~ 0.1 мэВ при 10 кЭ, что никак не может объяснить наблюдаемый в эксперименте сдвиг примесных электронных уровней.

Не вносит ясности в понимание механизма влияния магнитного поля на транспортные свойства $Fe/SiO_2/p$ -Si структуры на переменном токе и полученные зависимости MR и MX от магнитного поля для разных температур. На низких частотах в малых магнитных полях (до ~ 2 кЭ) зависимость $MR(H)$ имеет параболический вид, в больших магнитных полях зависимость с хорошей точностью становится линейной (рис. 7.18). Это наблюдается для всех температур.

В области высоких частот полевая зависимость магнетосопротивления имеет различный характер для разных температур (рис. 7.19). При $T = 30$ К зависимость $MR(H)$ подобна низкочастотной. При $T = 40$ К зависимость $MR(H)$ имеет более сложный вид – параболический участок при $H < 5$ кЭ и

зависимость типа $H^{1/2}$ при $H > 5$ кЭ. Для более высоких температур $T \geq 50$ К зависимости $MR(H)$ приобретают параболический вид во всем диапазоне используемых полей. Что касается реактивного магнитосопротивления, $MX(H)$ зависимости во всех случаях имеют характер, подобный $MR(H)$, поэтому эти зависимости не приводятся. Различие в поведении $MR(H)$ для низких и высоких частот еще раз дает основание констатировать, что высокочастотные и низкочастотные особенности в поведении импеданса могут определяться различными процессами перезарядки интерфейсных центров. Более конкретные выводы на данном этапе сделать затруднительно.

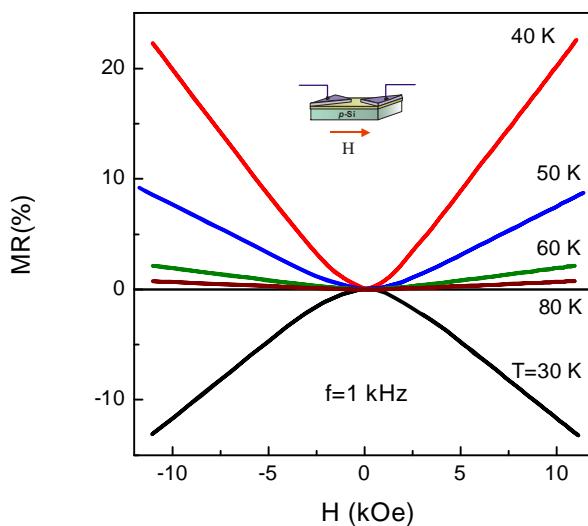


Рисунок 7.18. Магнитосопротивление MR , как функция магнитного поля при разных температурах для планарного устройства $Fe/SiO_2/p\text{-Si}$.
Частота переменного напряжения – 1 кГц.

Ключевой вопрос, который вызывает интерес при исследовании гибридных структур, – дает ли какой-либо вклад в магнитосопротивление спин-зависимое туннелирование носителей заряда через потенциальный барьер? Справедливости ради необходимо отметить две работы, авторы которых указывали, что поверхностные состояния могут эффективно участвовать в процессах спин-поляризованного транспорта в гибридных туннельных структурах [220, 221]. Авторы обеих статей предполагают, что эти состояния играют роль промежуточных состояний для спин-поляризованных электронов, туннелирующих из ферромагнитного электрода в объем полупроводника. На

самом деле, они могут служить аккумуляционным слоем для спин-поляризованных носителей, увеличивая время жизни спина.

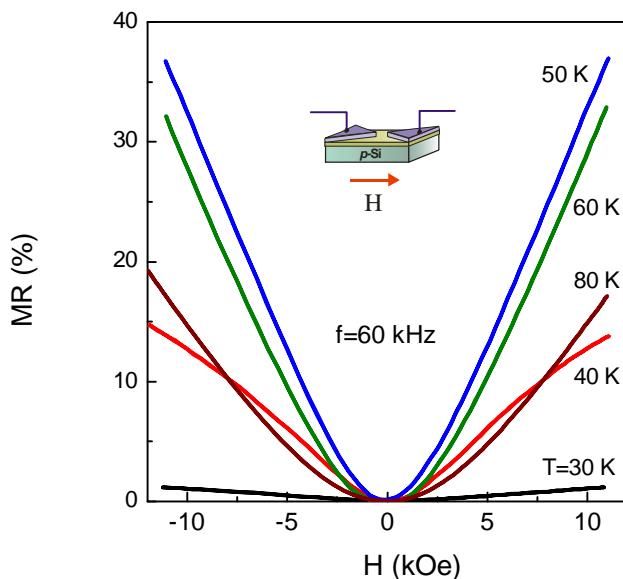


Рисунок 7.19. Магнитосопротивление MR, как функция магнитного поля при различных температурах для планарного устройства Fe/SiO₂/p-Si.
Частота переменного напряжения – 60 МГц.

В данном случае, по сравнению с предложенным механизмом, может иметь место туннелирование только между ферромагнитным электродом (Fe) и интерфейсным центром через диэлектрический слой SiO_2 ; объем полупроводника не вовлечен в процесс транспорта на переменном токе. Очевидно, что эффект спин-зависимого туннелирования должен проявляться наиболее заметным образом в том диапазоне магнитных полей, где происходит намагничивание ферромагнитного электрода, т.е. в полях от -2 до +2 кЭ (рис. 7.20а). Очевидно также, что вклад в магниторезистивный эффект, определяемый спин- зависимым туннелированием должен быть отрицательным (отрицательное магнитосопротивление). Выше было предположено, что вклад процессов туннелирования в механизм перезарядки примесных центров можно ожидать в области низких частот при низких температурах.

Показательно, что на частотных зависимостях MR , полученных при разных температурах, обнаруживается лишь небольшой участок отрицательного магнитосопротивления при $T = 30$ К (рис. 7.15). На данном этапе исследований проблематично, однозначно ответить на вопрос о вкладе спин-зависимого

туннелирования в магнитоимпеданс, но имеются некоторые результаты, которые оставляют надежду, что подобный механизм реализуется. Оказалось, что если ферромагнитный электрод (Fe) полностью размагнчен, и охлаждение структуры для измерений при низких температурах проводить в нулевом магнитном поле, то на зависимостях $MR(H)$ (а также на зависимостях $MX(H)$) обнаруживается участок низкополевого отрицательного магнитосопротивления в магнитных полях от 0 до 2 кЭ (рис. 7.20b), по поведению совпадающий с первоначальной кривой намагничивания слоя железа (рис. 7.20a).

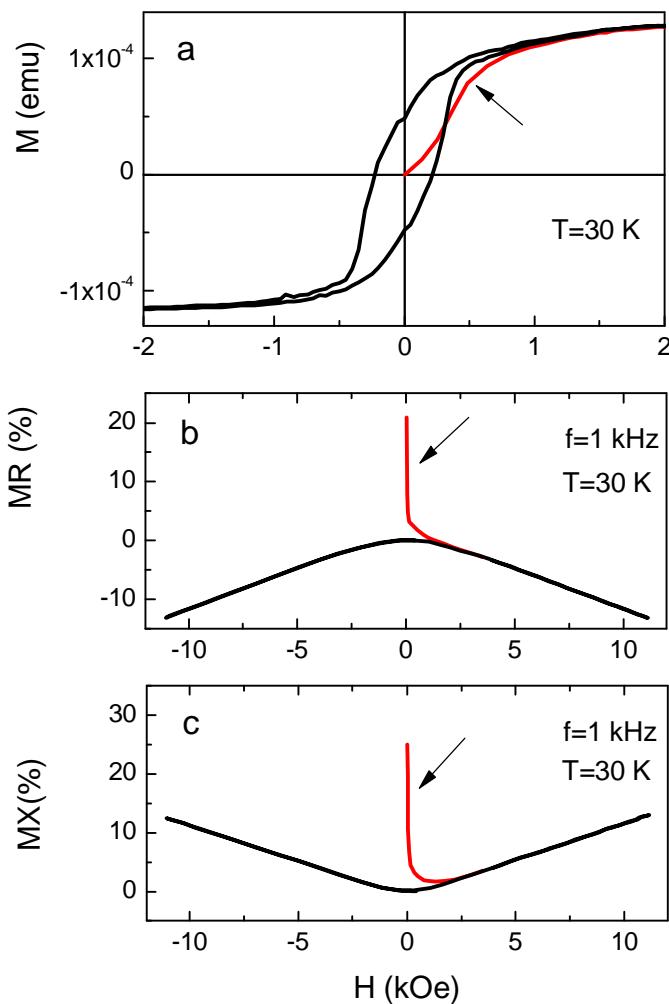


Рисунок 7.20. а) намагченность планарного устройства $Fe/SiO_2/p-Si$ M , как функция магнитного поля при 30 К. Активное (б) и реактивное (в) магнитосопротивление, как функции магнитного поля при 30 К для частоты 1 кГц. Стрелками показаны части зависимостей, выполненные после охлаждения в нулевом магнитном поле.

Стоит подчеркнуть, что именно в полях ~ 1.5 кЭ как раз происходит насыщение намагченности M пленки железа. При последующих проходах

магнитного поля от -10 до +10 кЭ указанная особенность на $MR(H)$ не наблюдается, а в диапазоне полей от -2 до +2 $MR(H)$ оказывается гладкой зависимостью параболического вида. Кривая перемагничивания $M(H)$ для слоя Fe при этом приобретает характерный гистерезисный вид. Выход зависимости $M(H)$ на насыщение (в полях ~ 2 кЭ) соответствует переходу $MR(H)$ от параболической зависимости к линейной. Такая корреляция в поведении $MR(H)$ и $M(H)$ позволяет предполагать влияние магнитного состояния ферромагнитного слоя на магнитотранспортные свойства планарного устройства Fe/SiO₂/p-Si на переменном токе. Это в свою очередь подразумевает наличие спин-зависимого туннелирования носителей заряда через потенциальный барьер между Fe электродом и магнитными интерфейсными центрами, расположенными вблизи границы SiO₂/p-Si.

Заметим, что с повышением частоты переменного тока низкополевая особенность в поведении $MX(H)$ быстро исчезает и выше 50 кГц практически не наблюдается. Напомним, что эта та самая граничная частота, полученная при анализе зависимостей на рисунке 7.16, ниже которой, предположительно, включается туннельный механизм перезарядки интерфейсных центров. Быстро подавляется обсуждаемая особенность, и при повышении температуры, выше 50 К, она фактически не наблюдается, как не наблюдается и влияние магнитного поля на низкочастотный транспорт в целом.

7.4. Выводы к главе 7

- Исследованы транспортные и магнитотранспортные свойства гибридной структуры Fe/SiO₂/p-Si и планарного устройства, изготовленного на основе структуры Fe/SiO₂/p-Si в планарной геометрии.
- Показано, что особенности транспортных свойств определяются МДП-переходом с барьером Шоттки, который формируется на границе раздела

$\text{SiO}_2/\text{p-Si}$. Сопротивление МДП-перехода зависит от температуры и напряжения смещения, что и определяет все особенности температурного поведения сопротивления структуры и зависимость сопротивления от величины тока, протекающего через структуру.

- Для планарного устройства при выборе температуры и тока смещения обнаруживается кроссовер магнитосопротивления из положительного в отрицательное. Последнее имеет место при переходе МДП-перехода в режим инверсии, при котором его транспортные свойства начинают определяться неосновными носителями заряда (электронами). Появление отрицательного магнитосопротивления необходимо связывать с инверсионным слоем, который формируется в узком слое вблизи границы $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$. Не исключено, что определенную роль при этом может играть ферромагнитное состояние верхнего слоя и спин-зависимое туннелирование электронов через интерфейс $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$.
- Исследования транспортных свойств планарного устройства, изготовленного на основе структуры $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$, на переменном токе в магнитном поле показали, что устройство демонстрирует значительную величину магнитоимпеданса, большую, чем на постоянном токе. Показано, что особенности транспортных свойств на переменном токе обусловлены процессами перезарядки поверхностных центров на границе раздела $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$, которая может осуществляться посредством двух механизмов: захват-эмиссия заряженного носителя при переходе между интерфейсным состоянием и валентной зоной и туннелированием электрона через потенциальный барьер между металлическим электродом и интерфейсным состоянием. Чувствительность импеданса к магнитному полю связана с перестройкой энергетической структуры магнитных центров в магнитном поле, что в свою очередь оказывает влияние на процессы перезарядки центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Показано, что в редкоземельных оксиборатах со структурой хантита особенность взаимосвязи магнитной и электрической подсистем определяется спецификой энергетической структуры редкоземельного иона в анионном окружении. Определены факторы, влияющие на величину магнитоэлектрического эффекта: во-первых, это изменение локальной симметрии редкоземельного иона вследствие изменения кристаллической структуры от $R32$ к $P3_121$; во-вторых, это локальные искажения анионного окружения редкоземельного иона, вызванные химическим давлением. Установлено, что величина магнитоэлектрического эффекта также зависит от фактора двойникования. В этом случае величина магнитоиндукционной поляризации определяется как разность величин магнитоэлектрической поляризации подсистем правых и левых изомеров.
- 2) Взаимосвязь магнитной и электрической подсистем в $(La_{0,4}Eu_{0,6})_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$ обусловлена наличием двух существующих магнитных фаз, характеризующихся различным магнитным состоянием и обладающих разной проводимостью. Методом магнитного резонанса установлено, что магнитное поле и транспортный ток изменяют соотношение этих фаз. На основе модели фазового расслоения, учитывающей разное магнитное состояние и различную проводимость фаз, объяснены наблюдаемые особенности магнитотранспортных и магниторезонансных свойств.
- 3) Установлено, что в соединении $Pb_3Mn_7O_{15}$ корреляция магнитной и электрической подсистем обусловлена наличием ионов марганца переменной валентности Mn^{3+}/Mn^{4+} , и наблюдается в явном виде в двух точках: в районе $T = 250\text{-}260$ К, где имеет место возникновение ближнего магнитного порядка, происходит смена механизмов электрической проводимости от модели с перескоком поляронов малого радиуса по соседним узлам к модели с перескоком с переменной длиной прыжка; и в районе $T = 150\text{-}160$ К, где происходит зарядовое упорядочение ионов

марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} , скорее всего, имеет место магнитное упорядочение кластерного типа.

- 4) В рамках модели косвенной связи определена магнитная обменная структура $Pb_3Mn_7O_{15}$. Справедливость предложенной магнитной структуры подтверждается комплексом магнитных измерений монокристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, как номинально чистых, так и допированных ионами Ga^{3+} , Ge^{4+} и Fe^{3+} .
- 5) Показано, что электронные магнитотранспортные эффекты в туннельной структуре $LSMO/LSM_{1-\delta}O/MnSi/SiO_2$ в геометрии «ток в плоскости» определяются эффектом переключения токовых каналов между слоями структуры, обладающих различным сопротивлением. Основными элементами, отвечающими за процесс переключения, являются магнитные туннельные переходы под токовыми контактами, сопротивление которых зависит от тока смещения, взаимной ориентации намагниченностей слоев структуры и оптического излучения. Изменение сопротивления туннельного перехода при внешних воздействиях определяет условия переключения токовых каналов и, следовательно, все особенности магнитотранспортных эффектов в магнитной туннельной структуре в геометрии «ток в плоскости».
- 6) Установлено, что явления электронного магнитозависимого транспорта в гибридной структуре $Fe/SiO_2/p-Si$ обусловлены переходом *метал/диэлектрик/полупроводник* с барьером Шоттки, который формируется на границе раздела $SiO_2/p-Si$, а также процессами перезарядки магнитных поверхностных состояний на границе раздела $SiO_2/p-Si$.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность научному консультанту доктору физико-математических наук, профессору Н.В. Волкову за сотрудничество, научные консультации и многочисленные полезные советы и первому руководителю доктору физико-математических наук, профессору Г.С. Патрину за обучение экспериментальным навыкам и образование в области физики магнитных явлений.

Искренне благодарен:

к.ф.-м.н. Саблиной К.А. за выращивание монокристаллов мanganитов, сотрудничество и ценные дискуссии;

к.ф.-м.н. Л.Н. Безматерных, к.ф.-м.н. И.А. Гудим и В.Л. Темерову за выращивание монокристаллов хантитов и полезные дискуссии;

к.ф.-м.н. К.Г. Патрину, к.ф.-м.н. В.С. Цикалову, к.ф.-м.н. А.С. Тарасову за научное сотрудничество и совместное создание экспериментальных установок;

к.ф.-м.н. А.А. Демидову за сотрудничество, предоставление теоретических расчетов и полезные дискуссии.

Автор признателен сотрудникам ИФ СО РАН за сотрудничество и дискуссии:

к.ф.-м.н. С.Н. Варнакову (ФМЯ), М.В. Рауцкому (РСЭ), д.ф.-м.н. В.И. Зиненко (КФ), к.ф.-м.н. М.С. Павловскому (КФ), к.ф.-м.н. А.А. Дубровскому (СМП), к.ф.-м.н. А.Л. Фрейдману (СМП), к.ф.-м.н. А.Д. Балаеву (СМП), к.ф.-м.н. М.С. Молокееву (КФ), д.ф.-м.н. О.А. Баюкову (РСМУВ), к.ф.-м.н. Д.А. Великанову (РСМУВ), В.Н. Васильеву (РСМУВ), д.ф.-м.н. А.И. Панкрацу (РСМУВ), к.ф.-м.н. А.М. Воротынову (РСМУВ), к.ф.-м.н. А.И. Зайцеву (КФ), А.Ф. Бовиной (КФ), д.ф.-м.н. И.Н. Флерову (КФ), к.ф.-м.н. А.В. Карташову (КФ), к.ф.-м.н. А.А. Лексикову (ЭДСВЧ), а также сотруднику ИХХТ СО РАН Л.А. Соловьеву.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ
ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Демидов, А.А. Магнитные свойства редкоземельного ферробората $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, В.Л. Темеров // ЖЭТФ. – 2013. Т. 143. – В. 5. – С. 922-928.
2. Еремин, Е.В. Особенности магнитных свойств редкоземельных ферроборатов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Е.В. Еремин, Н.В. Волков, В.Л. Темеров, И.А. Гудим, А.Ф. Бовина // ФТТ. – 2015. – Т. 54. – В. 3. – С. 556-561.
3. Eremin, E.V. Magnetic and Magnetoelectric properties of $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ Single Crystals / E.V. Eremin, N.V. Volkov1, I.A. Gudim1, V.L. Temerov // Solid State Phenomena. – 2015. – V. 233-234. – P. 368-370.
4. Бегунов, А.И. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97. – В .9. – С.611–618.
5. Зиненко, В.И. Колебательные спектры, упругие, пьезоэлектрические и магнитоэлектрические свойства кристаллов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 144. – В. 6. – С. 1174-1183.
6. Волков, Н.В. Намагниченность, магнитоэлектрическая поляризация и теплоемкость $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ / Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, И.А. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – В. 2. – С. 72-80.
7. Freydman, A.L. Direct and inverse magnetoelectric effects in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / A.L. Freydman, A.D. Balaev, A.A. Dubrovskiy, E.V. Eremin, V.L. Temerov, I.A // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – I. 17. – P. 174103-1–174103-8.
8. Pankrats, A. Low-temperature magnetic phase diagram of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ holmium ferroborate: a magnetic and heat capacity study / A. Pankrats, G. Petrakovskii,

- A. Kartashev, E. Eremin and V. Temerov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – P. 436001 (5pp).
9. Begunov, A.I. Features of magnetic, magnetoelectric and magnetoelastic properties of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim, E.V. Eremin // Solid State Phenomena. – 2014. – V. 215. – P. 352-357.
10. Gudim, I.A. Magnetoelectric Polarization of Paramagnetic $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$ Single Crystals / I.A. Gudim, E.V. Eremin, M.S. Molokeev, V.L. Temerov and N.V. Volkov // Solid State Phenomena. – 2014. – V. 215. – P. 352-357.
11. Volkov, N. Intrinsic inhomogeneity in a $(\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal: Magnetization, transport and electron magnetic resonance studies / N. Volkov, G. Petrakovskii, K. Patrin, K. Sablina, E. Eremin, V. Vasiliev, A. Vasiliev and M. Molokeev. // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – N. 10. – P. 104401-1 – 104401-10.
12. Volkov, N. Magnetic and transport properties of $(\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal: the key role of intrinsic inhomogeneity / N. Volkov, G. Petrakovskii, P. Böni, E. Clementyev, K. Patrin, K. Sablina, E. Eremin, V. Vasiliev // Jmmm. – 2006. – V. 300/1. – P. 179-182.
13. Volkov, N.V. Magnetic Properties of Mixed-valence Manganese Oxide $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ / N.V. Volkov, K.A. Sablina, O.A. Bayukov, E.V. Eremin, G.A. Petrakovskii, D.A. Velikanov, A.D. Balaev, A.F. Bovina, P. Böni, E. Clementyev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V.20. – P. 055217 (6pp).
14. Volkov, N.V. Heat Capacity of a Mixed-Valence Manganese Oxide $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ / N.V. Volkov, K.A. Sablina, E.V. Eremin, P. Böni, V.R. Shah, I.N. Flerov, A. Kartashev, J.C.E. Rasch., M. Boehm, J. Schefer // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V.20. – P. 445214 (5pp).
15. Volkov, N.V. Dielectric properties of a mixed-valence $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ manganese oxide / N.V. Volkov, E.V. Eremin, K.A. Sablina and N.V. Sapronova // J Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V. 22. – P. 375901 (6 pp).

16. Volkov, N.V. Temperature-dependent features of $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ crystal structure / N.V. Volkov, L.A. Solovyov, E.N. Eremin, K.A. Sablina, S.V. Misjul, M.S. Molokeev, A.I. Zaitsev, M.V. Gorev, A.F. Bovina, N.V. Mihashenok // *Physica B-Condensed Matter.* – 2012. – V. 407. – N. 4. – P. 689-693.
17. Volkov, N.V. Suppression of the long-range magnetic order in $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ upon substitution of Fe for Mn / N.V. Volkov, E.V. Eremin, O.A. Bayukov, K.A. Sablina, L.A. Solovyev, D.A. Velikanov, N.V. Mikhashenok, E.I. Osetrov, J. Schefer, L. Keller, M. Boehm. Suppression of the long-range magnetic order in $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$ upon substitution of Fe for Mn // *JMMM.* – 2013. – V. 342. – P. 100–107.
18. Volkov, N.V. Current-driven channel switching and colossal positive magnetoresistance in the manganite-based structure / N.V. Volkov, E.V. Eremin, V.S. Tsikalov, G.S. Patrin, P.D. Kim, Yu Seong-Cho, Dong-Hyun Kim and Nguyen Chau // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2009. – V. 42. – P.065005 (6pp).
19. Volkov, N.V. Magnetic tunnel junction in the current-in-plane geometry: Magnetoresistance; photovoltaic effect / N.V. Volkov, E.V. Eremin, G.S. Patrin, P.D. Kim // *Rare Metals.* – 2009. – V. 28. – P. 170-173.
20. Volkov, N.V. Optically driven conductivity and magnetoresistance in a manganite-based tunnel structure / N.V. Volkov, C.G. Lee, P.D. Kim, E.V. Eremin and G.S. Patrin // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2009. – V.42. – P. 205009 (4 pp).
21. Волков, Н.В. Эффекты переключения токовых каналов и новый механизм магнитосопротивления в туннельной структуре / Н.В. Волков, Е.В. Еремин, В.С. Цикалов, Г.С. Патрин, П.Д. Ким, Seong-Cho Yu, Dong-Hyun Kim, Nguyen Chau // *Письма в ЖТФ.* – 2009. – Т. 35. – В. 21. – С. 33-41.
22. Volkov, N.V. Current channel switching in the manganite-based multilayer structure / N.V. Volkov, E.V. Eremin, G.S. Patrin, P.D. Kim, Yu Seong-Cho, Dong-Hyun Kim and Nguyen Chau // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2010. – V. 200. – P. 052031 (4 pp).

23. Волков, Н.В. Туннельный магниторезистивный элемент / Н.В. Волков, Е.В. Еремин, Г.С. Патрин, П.Д. Ким // Патент РФ № 2392697. – 2010. – Бюл. №17.
24. Volkov, N.V. Magnetic-field- and bias-sensitive conductivity of a hybrid Fe/SiO(2)/p-Si structure in planar geometry / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin, S.N. Varnakov, G.S. Ovchinnikov, S.M. Zharkov // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109. N.12. – P. 123924-1–123924-8.
25. Volkov, N.V. Magnetic tunnel structures: Transport properties controlled by bias, magnetic field, and microwave and optical radiation / N.V. Volkov, E.V. Eremin, A.S. Tarasov, M.V. Rautskii, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, G.S. Patrin // JMMM. – 2012. –V. 324. – N. 21. – P. 3579-3583.
26. Volkov, N.V. Bias-Current and Optically Driven Transport Properties of the Hybrid Fe/SiO₂/p-Si Structures / N.V. Volkov, E.V. Eremin, A.S. Tarasov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Solid State Phenomena. – 2012. – V. 190. – P. 526-529.
27. Волков, Н.В. Особенности спин-зависимого электронного транспорта вnanoструктурах с чередующимися магнитными и немагнитными слоями в геометрии «ток в плоскости»: в сборнике Метаматериалы и структурно организованные среды для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники / Н.В. Волков Н.В., Е.В. Еремин, А.С. Тарасов, В.С. Цикалов; под общ. ред. В.Ф. Шабанова и В.Я. Зырянова. – Новосибирск: СО РАН, 2013. – 368 с.
28. Volkov, N.V. Extremely large magnetoresistance induced by optical irradiation in the Fe/SiO₂/p-Si hybrid structure with Schottky barrier / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin, F.A. Baron, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – P. 093903-1–093903-8.

Труды и тезисы

29. Volkov, N. The effect of rare-earth-site cation on magnetic and transport properties of the $(La_{1-x}Eu_x)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ / N. Volkov, K. Patrin, G Petrakovskii, P. Boeni, K. Sablina, E. Eremin // Abstract of Moscow International Symposium on

- Magnetism. – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. – Р.374.
30. Volkov, N. Magnetic and transport properties of $(La_{1-x}Eu_x)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ single crystal: the key of intrinsic inhomogeneity / N.V. Volkov, G. Petrakovskii, P. Boeni, E. Clementyev, K. Patrin, K. Sablina, E. Eremin, V. Vasiliev // Abstract of Moscow International Symposium on Magnetism. – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. – Р.317.
31. Волков, Н.В. Магнитная структура и свойства марганцевого оксида $Pb_3Mn_7O_{15}$ / Волков Н.В. Петраковский Г.А., Саблина К.А., Е.В. Еремин, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина // Труды 3^{го} совещания по физике низких температур. – Ростов-на-Дону: Изд-во РПГУ, 2006. – Т.1. – С.58-59.
32. Волков, Н.В. Влияние транспортного тока на неоднородное магнитное состояние кристалла $(La_{0.4}Eu_{0.6})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ / Н.В. Волков, К.Г. Патрин, Е.В. Еремин, В.С. Цикалов. // Труды XX международной школы-семинара НМММ. –Москва: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – С.542.
33. Волков, Н.В. Структурные и магнитные свойства марганцевого оксида со смешанной валентностью $Pb_3Mn_7O_{15}$ / Н.В. Волков, К.А. Саблина, Е.В. Еремин, Д.А. Великанов, А.Д. Балаев, О.А. Баюков, А.Д. Васильев. // Труды XX международной школы-семинара НМММ. –Москва: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – С.776.
34. Volkov, N.V. Mixed-valence manganese oxide $Pb_3Mn_7O_{15}$: structure, magnetic and dielectric properties / N.V. Volkov, K.A. Sablina, E.V. Eremin, D.A. Velikanov, A.D. Balaev, O.A. Bayukov, A.F. Bovina, I.N. Flerov, A.V. Kartashov, P. Boni // Abstract of Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». – Kazan: Изд-во Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова, 2007. – Р.158.
35. Eremin, E. Transport and dielectric properties and heat capacity of the $Pb_3Mn_7O_{15}$ mixed-valent manganese oxide / Eremin E., Volkov N., Sablina K., Flerov i. and

- Kartashev A. // Abstract of Moscow International Symposium on Magnetism. – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. – Р.662.
36. Волков, Н.В. Эффекты переключения токовых каналов в магнитной туннельной структуре / Волков Н.В., Еремин Е.В., Цикалов В.С., Патрин Г.С, Ким П.Д, Seong-Cho Yu, Dong-Hyun Kim, Nguyen Chau. // Труды XIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2009. – Т.2. – С.478-479.
37. Volkov, N. Current channel switching in the manganite-based multilayer structure / Volkov N., Eremin E., Patrin G., Kim P., Yu Seong-Cho, Dong-Hyun Kim, Nguyen Chau // Abstract book of ICM. – Karlsruhe, Germany, 2009. – P.49.
38. Volkov, N. Dielectric properties of mixed valent manganese oxide / Volkov N., Eremin E., Sablina K. // Abstract book of ICM. – Karlsruhe, Germany, 2009. – P.203.
39. Volkov, N.V. Magnetic properties of single crystals $Pb_3Mn_{7-x}Fe_xO_{15}$ / N.V. Volkov K.A. Sablina, O.A. Bayukov, D.A. Velikanov, N.V. Sapronova, E.V. Eremin // Abstract of Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». – Ekaterinburg: Изд-во Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 2010. – Р.296.
40. Volkov, N.V. Magnetic tunnel structures[^] transport properties controlled by bias, magnetic field, microwave and optically radiation / N.V. Volkov, Eremin E.V., Tarasov A.S., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Patrin G.S. // Abstract of Moscow International Symposium on Magnetism. – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – Р.911.
41. Демидов, А.А. Особенности магнитных свойств редкоземельного ферробората $SmFe_3(BO_3)_4$ / А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // Тезисы докладов 36^{го} совещания по физике низких температур НТ-36. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 153.

42. Volkov, N.V. Magnetically Driven Electron Transport in Fe/SiO₂/p-Si Hybrid Nanostructures / N.V. Volkov, Tarasov A.S., Eremin E.V., Eremin A.V., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. // Book of Abstracts of JEMS. – Parma, Italy, 2012. P.80.
43. Волков, Н.В. Гибридные структуры ферромагнетик/диэлектрик/полупроводник: магнитосопротивление, магнитоимпеданс, фотоэлектрический эффект / Волков Н.В., Тарасов А.С., Еремин Е.В., Еремин А.В., Варнаков С.Н., Овчинников С.Г. // Труды XVI Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2012. – Т.1. – С.102-103.
44. Volkov, N.V. Fedorischev. Impedance and magnetoimpedance in a hybrid structure Fe/SiO₂/n-Si / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, A.V. Eremin, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, and R.M. Fedorischev // Abstract of Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. – Vladivostok: Изд-во ДВФУ, 2013. – P.84.
45. Gudim, I.A. Magnetoelectric Polarization of Paramagnetic HoAl_{3-x}Ga_x(BO₃)₄ Single Crystals / Gudim I.A., E.V. Eremin, M.S. Molokeev, V.L. Temerov, N.V. Volkov // Abstract of Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. – Vladivostok: Изд-во ДВФУ, 2013. – P.45.
46. Balaev, A.D. The observation of reversal magnetoelectric effect in HoAl₃(BO₃)₄ / A.D. Balaev, E.V. Eremin, A.A. Dubrovsky, V.L. Temerov, I.A. Gudim, A.I. Freydman // Abstract of Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. – Vladivostok: Изд-во ДВФУ, 2013. P.34.
47. Eremin, A.V. Magnetoelectric effect in Sm_{1-x}La_xFe₃(BO₃)₄ / A.V. Eremin, E.V. Eremin, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.V. Volkov // Abstract of Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. – Vladivostok: Изд-во ДВФУ, 2013. – P. 80.
48. Begunov, A.I. Features of magnetic, magnetoelectric and magnetoelastic properties of HoAl₃(BO₃)₄ / A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim,

- E.V.Eremin, D.V. Volkov // Abstract of Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism. – Vladivostok: Изд-во ДВФУ, 2013. – Р.194.
49. Волков, Н.В. Спин-зависимый электронный транспорт в гибридных структурах с участием локализованных поверхностных состояний / Волков Н.В., Тарасов А.С., Еремин А.В., Варнаков С.Н., Овчинников С. Г., Густайцев А.О., Бондарев И.А. // Труды XVII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2013. – Т.1. – С. 101
50. Gudim, I. A. Magnetoelectric polarization of paramagnetic $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals / Gudim I.A., Eremin E.V., Molokeev M.S., Temerov V.L., Volkov N.V. // Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014). – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. – Р.271.
51. Eremin, E.V. Magnetic and Magnetoelectric of $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Eremin E.V., Gudim I.A., Temerov V.L., Volkov N.V. // Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014). – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. – Р.267.
52. Freydmann, A.L. Magnetoelectric effects in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / Freydmann A.L., Balaev A.D., Eremin E.V., Dubrovsky A.A., Temerov V.L., Gudim I.A. // Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014). – Moscow: Изд-во физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. – Р.844.
53. Freydmann, A.L. The observation of M_{EE} -effect in $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / Freydmann A.L., Balaev A.D., Dubrovskiy A.A., Nikitin S.E., Eremin E.V., Temerov V.L., Gudim I.A. // Abstract of VI Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». – Krasnoyarsk: Kirensky Institute of Physics, 2016. – Р. 230.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // УФН. – 1982. – Т. 132. – С. 415-448.
2. Schmid, H. Multiferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – P. 317-338.
3. Magnetoelectric interaction phenomena in crystals / Eds. A.J. Freeman, H. Schmid. – London, N.-J. Paris. : Gordon and Breach, 1975. – 228 p.
4. Briss, R.R. Symmetry and Magnetism / R.R. Briss. – Amsterdam. : North-Holland, 1966. – 252 p.
5. Schmid, H. Magnetoelectric Effects in Insulating Magnetic Materials, Introduction to complex mediums for optics and electromagnetics / H. Schmid. Eds. W.S. Weiglhofer, A. Lakhtakia. – Bellingham, WA, USA : SPIE Press, 2003. – P. 167-195.
6. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // Physics. – 2009. – V.2. – P. 20-27.
7. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.
8. Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique / P. Curie // J. de Physique. – 1894. – 3e série, III.
9. Богуславский, С.А. Избранные труды по физике / С.А. Богуславский. – М.: Физматгиз, 1961. – 436 с.
10. Debye, P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magnetoelektrischen Richteffekt / P. Debye // Z. Phys. – 1926. – V. 35. – P. 300-301.
11. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. – М.: Наука, 1992. – 266 с.
12. Дзялошинский, И.Е. К вопросу о магнитно-электрическом эффекте в антиферромагнетиках / И. Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. – 1959.– Т. 37. – С. 881-882.

13. Астров, Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках / Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 38. – С. 984.
14. Folen, V.J. Anisotropy of the magneto-electric effect in Cr_2O_3 / Folen V.J., G.T. Rado, Stalder E.W. //Phys. Rev. Lett. – 1961. – V. 6. – P. 607-608.
15. Попов, Ю.Ф. Линейный магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 в сильных магнитных полях / Попов. Ю.Ф., Казей З.А., Кадомцева А.М. // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т.55. – С. 238-241.
16. Белов, Д.В. Магнитоэлектрический эффект в спин-флоп фазе Cr_2O_3 и проблема определения магнитной структуры / Д.В. Белов, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.К. Звездин // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 58. – В. 8. – С. 603.
17. Туров, Е.А. Может ли существовать в антиферромагнетиках магнитоэлектрический эффект со слабым ферромагнетизмом и пьезомагнетизмом? / Е.А. Туров // УФН. – 1994. – Т. 164. – №3. –С. 325-332.
18. Туров, Е.А. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньшенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. – М.: Физматлит, 1963. – 559 с.
19. Rado, G.T. Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO_4 / Rado G.T., Ferrari J.M., Maisch W.G. // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 29. – P. 4041-4048.
20. Nénert, G. Magnetic and magnetoelectric properties of $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ / Nénert G., Palstra T.T.M. // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – P. 024415.
21. Бичурин, М.И. Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах / Бичурин М.И., Петров В.М., Филиппов Д.А., Сринивасан Г., Нан С.В. – Великий Новгород: НовГУ им.Ярослава Мудрого, 2005. – 226с.
22. Fetisov, Y.K. Electric field tuning characteristics of a ferrite-piezoelectric microwave resonator / Fetisov Y.K., Srinivasan G. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 143503.

23. Nan, C.-W. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D., and Srinivasan G. // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V.103. – P. 031101.
24. Rado, G.T. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence of antiferromagnetic domains / Rado G.T., Folen V.J. // *Phys. Rev. Let.* – 1961 – V. 7 – №8, P. 310-311.
25. Rivera, J.-P. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracites / Rivera J.-P. // *Ferroelectrics.* – 1994 – V. 161. P. 165- 180.
26. V.J. Folen Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 / V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder // *Phys. Rev. Let.* – 1961 – V. 6 – №11, P. 607.
27. Балаев, А.Д. Реализация метода измерения МЕ_E-эффекта Астрова на базе вибрационного магнитометра / А.Д. Балаев, А.Л. Фрейдман. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №1. – С. 20-23.
28. Смоленский, Г.А. К вопросу о сосуществовании сегнетоэлектрического и ферримагнитного состояния / Смоленский Г.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Аграновская А.И. // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* –1961. – Т. 25. – С. 1333-1339.
29. Schmid, H. Multiferroic magnetoelectrics / Schmid H // *Ferroelectrics.* – 1994. – V. 162. – P. 317-338.
30. Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? / Hill N. A. // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. – V. 104. – P. 6694–6709.
31. Попов, Ю.Ф. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, И.А. Гудим // *ЖЭТФ.* – 2010. – Т. 138. – С. 226-230.
32. Кадомцева, А.М. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А.

- Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров // ФНТ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 640-653.
33. Choi, Y.J. Cross-Control of Magnetization and Polarization by Electric and Magnetic Fields with Competing Multiferroic and Weak-Ferromagnetic Phases / Y. J. Choi, C. L. Zhang, N. Lee, and S-W. Cheong // Phys. Rev. Let. – 2010. – V. 105. – № 9. – P. 097201-1–097201-4.
34. Головенчиц, Е.И. Индуцированный магнитным полем фазовый переход в мультиферроике $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$ / Головенчиц Е.И., Санина В.А. // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84. – С. 222 - 2006.
35. Кадомцева, А.М. Изучение особенностей магнитоэлектрического поведения семейства мультиферроиков RMn_2O_5 в сильных магнитных полях / Кротов С.С., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П. // ФНТ. – 2006. – Т. 32. – С. 933-953.
36. Harris, A.B. Effect of inversion symmetry on the incommensurate order in multiferroic RMn_2O_5 - R=rare earth / Harris A.B., Kenzelmann M., Aharony A., and Entin-Wohlman O. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – I. 1. – P. 014407-1 – 014407-15.
37. Moskvin, A.S. Microscopic mechanisms of spin-dependent electric polarization in 3d oxides / Moskvin A.S., Drechsler S.-L. // Eur Phys J. – 2009. –V. 71. – P. 331.
38. Садыков, А.Ф. Исследование спиральной магнитной структуры квазиодномерного мультиферроика $LiCu_2O_2$ методами ЯМР $^{63,65}Cu$ / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Л. Бузлуков, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, К. Кумагай // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92. – № 8. – С. 580-584.
39. Батуров, Л.Н. нелинейные магнитоэлектрические и диэлектрические свойства Ni–I борацита / Батуров Л.Н., Альшин Б.И., Ярмухамедов Ю.Н. // ФТТ. – 1978. – Т.20. – В. 8. – С. 2254-2259.

40. Goto, T. Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites / Goto T., T. Kimura G. Lawes, A.P. Ramirez, and Y. Tokura // Phys. Rev. Let. – V. 92, № 25. – P. 257201-2004.
41. Мухин, А.А. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93. – Вып. 5. – С. 305-311.
42. Смирнов, А.И. Магнитоэлектрические эффекты и эффект Штарка в антиферромагнитном Gd_2CuO_4 / Смирнов А.И., Хлюстиков И.Н. // УФН. – 1995. – Т. 165. – С. 1215–1219.
43. Туров, Е.А. Новые физические явления в магнетиках, связанные с магнитоэлектрическим и антиферроэлектрическим взаимодействиями / Туров Е.А., Николаев В.В. // УФН. – 2005. – Т. 175. – С. 457–473.
44. Кричевцов, В.В. Электромагнитооптический эффект в феррите-гранате иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / Кричевцов В.В., Писарев Р.В., Селицкий А.Г. // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 41. – В. 6. – С. 259-261.
45. Jung, J. H. Optical Magnetoelectric Effect in the Polar GaFeO_3 Ferrimagnet / J.H. Jung, M. Matsubara. T. Arima. J.P He. Y. Kaneko. Y. Tokura // Phys. Rev. Let. – 2004. – V. 93. – № 3. – P. 037403.
46. Kida, N. Optical Magnetoelectric Effect in a Submicron Patterned Magnet / N. Kida, T. Yamada, M. Konoto, Y. Okimoto, T. Arima, K. Koike, H. Akoh, and Y. Tokura // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 94. – № 7. – P. 077205.
47. Акципетров, О.А. Нелинейная оптика гиротропных сред: ГВГ в редкоземельных феррит-гранатах / Акципетров О.А., Брагинский О.В., Есиков Д.А. // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17. – №3. – С. 320.
48. Pavlov, V.V. Observation of a Transversal Nonlinear Magneto-Optical Effect in Thin Magnetic Garnet Films / Pavlov V.V., Pisarev R.V., Kirilyuk A., Rasing Th. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – P.2004–2007.

49. Klimin, S.A. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra // *Acta Cryst.* – 2005. – T 61. – P. 481-485.
50. Hinatsu, Y. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, La-Nd, Sm-Ho}$) / Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 172. – P. 438-445.
51. Кадомцева, А.М. Влияние синглетного основного состояния иона Pr^{3+} на магнитные и магнитоэлектрические свойства мультиферроика $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных // *Письма в ЖЭТФ*. – 2008. – Т. 87. – В. 1. – С. 45-50.
52. Звездин, А.К. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова // *Письма в ЖЭТФ*. – 2006. – Т. 83. – В. 11. – С. 600-605.
53. Ritter, C. Determination of the magnetic structure of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by neutron diffraction: comparison with other $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ iron borates / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2012. – V. 24. – P. 386002-386009.
54. Dyakonov, V.P. Magnetic and EPR studies of the $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / V.P. Dyakonov, R. Szymczak, A.D. Prokhorov, E. Zubov, A.A. Prokhorov, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, M. Berkowski1, V. Varyukhin, H. Szymczak // *Eur. Phys. J. B*. – 2010. – V. 78. – P. 291-298.
55. Mo, H. Magnetic structure of the field-induced multiferroic $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov // *Phys. Rev. B* – 2008 – V. 78. – P. 214407-214414.
56. Fausti, D. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / D. Fausti, A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74. – P. 024403-024415.

57. Popova, E.A. Magnetization and specific heat of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: Experiment and crystal-field calculations / E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, C. Hess, R. Klingeler // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – N 22. – P. 224413-224422.
58. Ritter, C. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Balaev, V. Vorotynov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, D. Velikanov // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – P. 196227-196234.
59. Popova, E.A. Magnetization and specific heat of $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Buchner, R. Klingeler // Eur. Phys. J. B. – 2008. – V. 62. – P. 123-128.
60. Usui, T. Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura // Nature materials. – 2014. – V. 13. – P. 611-618.
61. Stanislavchuk, T.N. Investigation of the iron borates $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by the method of Er^{3+} spectroscopic probe / T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // Phys. Lett. A. – 2007. – V. 368. – P. 408-411.
62. Chaudhury, R.P. Magnetoelectric effect and spontaneous polarization in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P.104424-104434.
63. Ritter, C. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y, Ho}$): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008 . – V. 20. – P. 365209-365217.

64. Popova, E.A. Magnetic and specific heat properties of $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / E.A. Popova, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, R. Klingeler, B. Buchner // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 116006-116013.
65. Levitin, R.Z. Cascade of phase transitions in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov, A.N. Vasiliev, M.N. Popova, E.P. Chukalina, S.A. Klimin, P.H. M. van Loosdrecht, D. Fausti, L.N. Bezmaternykh // *Письма в ЖЭТФ.* – 2004. – Т. 79. – С. 531-534.
66. Fausti, D. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / D. Fausti, A.A. Nugroho, Paul H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 024403-024414.
67. Boldyrev, K.N. Terahertz spectroscopy of multiferroic $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh // *Phys. Lett. A.* – 2012. – V. 376. – P. 2562-2564.
68. Hamann-Borrero, J.E. Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M.V. Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, C. Hess // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 094411-094420.
69. Klimin, S.A. Infrared study of lattice dynamics and spin-phonon and electron-phonon interactions in multiferroic $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, M.N. Popova // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 93. – P. 054304-054312.
70. Зиненко, В.И. Колебательные спектры, упругие, пьезоэлектрические и магнитоэлектрические свойства кристаллов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 144. – В. 6. – С. 1174-1183.
71. Krylov, A.S. Magnetoelastic interactions in Raman spectra of $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals / A.S. Krylov, S.N. Sofronova, I.A. Gudim, A.N. Vtyurin // *Solid State Communications.* – 2013. – V. 174. – P. 26-29.

72. Ritter, C. Magnetic structure in iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Er, Pr$): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 206002-206009.
73. Malakhovskii, A.V. Magneto-optical activity of f-f transitions in $ErFe_3(BO_3)_4$ and $ErAl_3(BO_3)_4$ single crystals / A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, V.S. Bondarev, I.A. Gudim // *JMMM.* – 2015. – V. 384. – P. 255-265.
74. Звягина, Г.А. Магнитоупругие эффекты в ферроборате тербия / Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, И.В. Бильтч, А.А. Звягин // *ФНТ.* – 2008. – Т. 34. – С. 1142-1151.
75. Демидов, А.А. Магнитные фазовые переходы в ферроборатах $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ / А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 141. – Б. 2. – С. 294-309.
76. Demidov, A.A. Magnetic properties of $Nd_{0.9}Dy_{0.1}Fe_3(BO_3)_4$ / A.A. Demidov, I.A. Gudim, E.V. Eremin // *Physica B.* – 2012. – V. 407. – P. 393-397.
76. Бегунов, А.И. Магнитные свойства ферробората $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ с малым замещением в подсистеме редкоземельных элементов / А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 144. – С. 990-1003.
77. Pankrats, A.I. Transformation from easy plane to easy axis antiferromagnetic structure in the mixed rare-earth ferroborates $Pr_xY_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$: magnetic properties and crystal field calculations / A.I. Pankrats, A.A. Demidov, C. Ritter, D.A. Velikanov, S.V. Semenov, V.I. Tugarinov, V.L. Temerov, I.A. Gudim // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2016. – V. 28. – N. 39. – P. 396001-396018.
78. Ritter, C. Inclined magnetic structure of iron borate $Pr_xY_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$: a neutron diffraction study and crystal-field calculations / C. Ritter, A.I. Pankrats, A.A. Demidov, D.A. Velikanov, V.L. Temerov, I.A. Gudim // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – P. 134416-134426.

79. Gehring, G. A. On the microscopic theory of the magnetoelectric effect // Ferroelectrics. – 1994. – V. 161. I. 1.– P. 275-285.
80. Rado G.T. Mechanism of the Magnetoelectric Effect in an Antiferromagnet // Phys. Rev. Lett. – 1961. – V. 6. N. 11. – P. 609-610.
81. Date, M. Origin of Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ / Date M., Kanamori J., Tachiki M. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1961. – V. 16. N. 12. – P. 2589.
82. Hornreich, R.M. Statistical Mechanics and Origin of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ / Hornreich R.M., Shtrikman S. // Phys. Rev. – 1967. – V.161. – P. 506-512.
83. Popov, A.I. Quantum theory of magnetoelectricity in rare-earth multiferroics: Nd, Sm, and Eu ferroborates / A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87. – P. 024413-024419.
84. Saburo, Takahashi. Spin current, spin accumulation and spin Hall effect / Saburo Takahashi and Sadamichi Maekawa // Sci. Technol. Adv. Matter. V. 9, 2008, P. 014105-1– 014105-11.
85. Jonker, G.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G.H. Jonker and J.H.V. Santen // Physic. – 1950. – V. 16. – P. 337.
86. Jin, S. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films / S. Jin, T.H. Tiefel, M.M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen // Science. – 1994. – V. 264. – P. 413-415.
87. Нагаев, Э.Л. Мanganиты лантана и другие магнитные полупроводники // УФН. – 1996. – Т.166. – Б.8. – С.833–853.
88. Salamon, M. The physics of manganites: Structure and transport / Salamon M., Jaime M. // Reviews of Modern Physics. – 2001. –V.73. – N.3. – P.583-628.
89. Dagotto, E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation / Dagotto E., Hotta T., Moreo A // Physics Reports. – 2001. – V.344. – P. 1-153.
90. Zhou, J.S. Phonon-Assisted Double Exchange in Perovskite Manganites / Zhou J.S., Goodenough J.B. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – N.12. – P.2665-2668.

91. Uehara, M. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites / Uehara M., Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W. // *Nature*. – 1999. – V.399. – P.560–563.
92. Feth, M. Spatially inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites / Feth M., Freisem S., Menovsky A.A., Tomioka Y., Aarts J., Mydosh J.A. // *Science*. – 1999. – V. 285. – P. 1540–1542.
93. Ibarra, M. Colossal magnetoresistance in manganese oxide perovskites / Ibarra M., Teresa J. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1998. – V. 177–181. – N. 2002. – P.846–849.
94. Colossal Magetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / Eds.: V., Rao C.N.R., Reveau B. – Singapore: World Scientific, 1998. – 356 p.
95. Wollan, E.O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ / Wollan E.O., Koehler W.C. // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100. – N. 2. – P.545–563.
96. Lynn, J.W. Magnetic, structural, and spin dynamical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / Lynn J.W., Erwin R.W., Borchers J.A., Santoro A., Huang Q., Peng P.-L. // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V.81. – N.8. – P.5488–5490.
97. Booth, C.H. Lattice effects in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-->1$): Relationships between distortions, charge distribution, and magnetism / Booth C.H., Bridges F., Kwei G.H., Lawrernce J.M., Cornelius A.L., Neumeier J.J. // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 57. – N. 17. – P.10440-10454.
98. Lanzara, A. Crossover from Large to Small Polarons across the Metal-Insulator Transition in Manganites / Lanzara A., Saini N.L., Brunelli M., Natali F., Bianconi A., Radaelli P., Cheong S.-W. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – N. 4. – P. 878-881.
99. Allodi, G. First Order Nucleation of Charge Ordered Domains in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ Detected by ^{139}La and ^{55}Mn NMR / Allodi G., De Renzi R., Licci F., Pieper M.W. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – N. 21. – P. 4736-4739.

100. Лошкарева, Н.Н. Эволюция оптических спектров LaMnO₃ при слабом электроном и дырочном легировании и разделение фаз / Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Мостовщикова Е.В., Номерованная Л.В., Махнев А.А., Наумов С.В., Москвин А.С., Балбашов А.М. // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 121. – № 2. – С.412-418.
101. Merzbacher, E. The early history of quantum tunneling / Merzbacher E. // Physics Today. – 2002. – V. 55. – N. 8. – P. 44-49.
102. Holm R. Messungen mit Hilfe von flüssigem helium. XIII, Kontaktwiderstand zwischen supraleitern und nichtsupraleitern / Holm R. and Meissner W. // Z. Phys. – 1932. – V. 74. – P. 715-735.
103. Holm, R. Kontaktwiderstandsmessungen bei tiefen temperaturen / Holm R. and Meissner W. // Z. Phys. – 1933. – V. 86. – P. 787-791.
104. Josephson, B.D. Possible new effect in superconductive tunneling / Josephson B.D. // Phys. Lett. – 1962. – V. 1. – P. 251-253.
105. Duke, C.B. Tunneling in Solids / Duke C.B. // In Solid State Physics, 1969. – Supplement 10, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehreinreich (Academic, New York).
106. Kwok, S.P. Metal-Oxide-Metal (M-O-M) Detector / Kwok S.P., Haddad G.I., and Lobov G. // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – № 2. – P. 554-563.
107. Meservey, R. Magnetic field splitting of the quasiparticle states in superconducting aluminum film / Meservey R., Tedrov P.M., and Peter F. // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V. 25. – № 18. – P. 1270-1272.
108. Fulde, P. High field superconductivity in thin films / Fulde P. // Adv. Phys. – 1973. – V. 22. – P. 667-719.
109. Tedrov, P.M. Spin-polarized electron tunneling / Tedrov P.M. and Meservey R. // Phys. Rep. – 1994. – V. 238. – № 4. – P. 173-243.
110. Moodera, J.S. Electron-spin polarization in tunnel junction in zero applied field with ferromagnetic EuS barrier / Moodera J.S., Hao X., Gibson G.A. and Meservey R. // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 42. – № 13. – P. 8235-8243.

111. Simmons, J. G. Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions / Simmons J. G. // *J. Appl. Phys.* – 1963. – V. 34. – P. 238-239.
112. Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film / Simmons J. G. // *J. Appl. Phys.* – 1963. – V. 34. – I. 6. – P. 1793-1803.
113. Simmons, J. G. Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film / Simmons J. G. // *J. Appl. Phys.* – 1963. – V.34. – I. 9. – P. 2581.
114. Bardeen, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View / Bardeen J. // *Phys. Rev. Letters.* – 1963. – V. 6. – I. 2. – P. 57-59.
115. Stratton, R. J. Volt-current characteristics for tunneling through insulating films / Stratton R. J. // *Phys. Chem. Solids.* – 1962. – V. 23. – I. 9. – P. 1177-1190.
116. Harrison, W. H. Tunneling from an Independent-Particle Point of View / Harrison W. H. // *Phys. Rev.* – 1961. – V. 123. – I. 1. – P. 85–89.
117. Pickett, W.E. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system / Pickett W.E. and Singh D. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – I. 3. – P.1146–1160.
118. Moodera, J.S. Spin-polarized tunneling, in Magnetoelectronics (Ed. M Johnson) / Moodera J.S. and Meservey R.H.; Ed. M Johnson. – Elsevier, 2004. – 264 p.
119. Worledge, D.C. Maki analysis of spin-polarized tunneling in an oxide ferromagnet / Worledge D. C. and Geballe T.H. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – I. 1. – P. 447–451.
120. Park, J.-H. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet / J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan // *Nature.* – 1998. – V. 392. – P. 794-796.

121. Fert, A. The present and the future of spintronics / A. Fert. // Thin Solid Films. – 2008. – V. 2-5. – P. 517.
122. Schmidt, G. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor / G. Schmidt, D. Ferrand, and L. W. Molenkamp // Phys. Rev. B. – 2000 – V. 62 – P. R4790.
123. Lee, W.Y. Magnetization reversal and magnetoresistance in a lateral spin-injection device / W.Y. Lee, S. Gardelis, B.C. Choi, Y.B. Xu, C.G. Smith, C.H. W. Barnes, D.A. Ritchie, E.H. Linfield, and J.A. C. Bland. // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 6682.
124. Hammar, P.R. Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface / P.R. Hammar, B.R. Bennet, M.J. Yang, and M. Johnson // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 83. – P. 203.
125. Fiederling, R. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode / R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp // Nature. – 1999. – V. 402. – P. 787.
126. Ohno, Y. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom // Nature. – 1999. – V. 402. – P. 790.
127. Van Son, P.C. Boundary Resistance of the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Metal Interface / P. C. van Son, H. van Kempen, and P. Wyder // Phys. Rev. Lett. – 1975. – V. 58. I. 21. – P. 2271-2273.
128. Valet, T. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers / T. Valet and A. Fert. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – I. 10. – P. 7099-7113.
129. Jedema, F.J. Spin-accumulation-induced resistance in mesoscopic ferromagnet-superconductor junctions / F.J. Jedema, B.J. van Wees, B.H. Hoving, A.T. Filip, and T.M. Klapwijk // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. I. 24. – P. 16549-16552.
130. A. Fert, H. Jaffres. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. I. 18. – P. 184420-9.

131. Dai, J. Channel switching and magnetoresistance of a metal–SiO₂–Si structure / J. Dai, L. Spinu, K-Y. Wang, L. Malkinski, and J. Tang // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 33. – I. 11. P. L65-L67.
132. Tang, J. Current-controlled channel switching and magnetoresistance in an Fe₃C island film supported on a Si substrate / J. Tang, J. Dai, K. Wang, W. Zhou, N. Ruzycki, and U. Diebold // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 8411-8413.
133. Witanachchi, S. Anomalous conductivity and positive magnetoresistance in FeSi–SiO₂–Sistructures in the vicinity of a resistive transition / S. Witanachchi, H. Abou Mourad, H. Srikanth, and P. Mukherjee // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 052102-3.
134. Overend, N. Temperature dependence of large positive magnetoresistance in hybrid ferromagnetic/semiconductor devices / N. Overend, A. Nogaret, B.L. Gallagher, P.C. Main, M. Henini, C.H. Marrows, M.A. Howson, and S.P. Beaumont. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 1724-1726.
135. Dobrovolsky, V.N. Theory of magnetic-field-sensitive metal–oxide–semiconductor field-effect transistors / V.N. Dobrovolsky, and A.N. Krolevets // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 1956-1960.
136. Chien, W.C. Enhancement and inverse behaviors of magnetoimpedance in a magnetotunneling junction by driving frequency / W. C. Chien, C. K. Lo, L. C. Hsieh, Y. D. Yao, X. F. Han, Z. M. Zeng, T. Y. Peng, and P. Lin // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 202515-3
137. Padhan, P. Frequency-dependent magnetoresistance and magnetocapacitance properties of magnetic tunnel junctions with MgO tunnel barrier / P. Padhan, P. LeClair, A. Gupta, K. Tsunekawa, and D.D. Djayaprawira // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 142105-3
138. Kuo, Ming-Feng. Bias voltage dependence of tunnel magnetoimpedance in AlOx-based magnetic tunnel junctions / Ming-Feng Kuo, Chao-Ming Fu, Xiu-Feng Han, Chia-Ou Chang, and Chan-Shin Chou // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 07C718-3.

139. Barik, S.K. Anomalous alternating current magnetoresistance in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0.04$) / S.K. Barik, and R. Mahendiran // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 07D724-3.
140. Kanoun, M. Electrical study of ferromagnet-oxide-semiconductor diode for a magnetic memory device integrated on silicon / M. Kanoun, R. Benabderrahmane, C. Duluard, C. Baraduc, N. Bruyant, H. Achard and A. Bsiesy // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 192508-3.
141. Тугаринов, В.И. Автоматизированный спектрометр магнитного резонанса с импульсным магнитным полем / В.И. Тугаринов, А.И. Панкрац, И.Я. Макиевский // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – №4. – С. 56-61.
142. Безматерных, Л.Н. Раствор-расплавная кристаллизация тригонального $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в условиях конкуренции с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Л.Н. Безматерных, С.А. Харламова, В.Л. Темеров // Кристаллография. – 2004. – Т. 49. В. 5. – С. 944-946.
143. Gilles, D. Impact of the electronic structure on the solubility and diffusion of 3d transition elements in silicon / D. Gilles, W.R. Schroter and W. Bergholz // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 41. – I. 9. P. 5770-5782.
144. Ctistis, G. Growth of thin Mn films on $\text{Si}(111)-7\times7$ and $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}:\text{Bi}$ / G. Ctistis, U. Deffke, K. Schwinge, J. J. Paggel, P. Fumagalli // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. I. 3. P. 5431-5439.
145. Варнаков, С. Н. Автоматизация технологического оборудования для получения многослойных структур в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев, С.Г. Овчинников, А.С. Паршин, М.М. Коршунов, Р. Nevoral // ПТЭ. – 2004. – Т. 6. – С. 125.
146. Chukalina, E.P. Spectroscopic study of the magnetic ordering in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // *Phys. Lett. A.* – 2010. – V. 374. – P. 1790-1792.
147. Кузьменко, А.М. Эффекты взаимодействия R- и Fe-мод магнитного резонанса в редкоземельных ферроборатах / А.М. Кузьменко, А.А. Мухин,

В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, Л.Н. Безматерных // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94. – С. 318-324.

148. Демидов, А.А. Магнитные свойства редкоземельного ферробората $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, В.Л. Темеров // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 143. С. 922-928.
149. Ritter, C. Determination of the magnetic structure of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by neutron diffraction: comparison with other $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ iron borates / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov // J. Phys.: Cond. Matter. – 2012. – V. 24. – P. 386002-8.
150. Еремин, Е.В. Особенности магнитных свойств редкоземельных ферроборатов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Е.В. Еремин, Н.В. Волков, В.Л. Темеров, И.А. Гудим, А.Ф. Бовина // ФТТ. – 2015. – Т. 54. – В. 3. – С. 556-561.
151. Liang, K.-C. Giant magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83 P. – 180417-4.
152. Chaudhury, R.P. Magnetoelectricity and magnetostriction due to rare-earth moment in $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 220402-4.
153. Liang, K.-C. Magnetoelectricity in the system $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Tb, Ho, Er, Tm}$) / K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, C.W. Chu // J. of Phys.: Conf. Ser. – 2012. – V. 400. – P. 032046-6.
154. Бегунов, А.И. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / А. И. Бегунов, А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97. – В. 9. – С. 611–618.
155. Кадомцева, А.М. Исследование аномалий магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при фазовых переходах // А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, С.С. Кротов, А.К.

- Звездин, Г.П. Воробьев, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова // ФНТ. – 2005. – Т. 31. С. 1059-1067.
156. Волков, Н.В. Намагниченность, магнитоэлектрическая поляризация и теплоемкость $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ / Волков Н.В., Гудим И.А., Еремин Е.В., Бегунов А.И., Демидов А.А., Болдырев К.Н. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – №1-2. – С. 72-80.
157. Baraldi, A. Hyperfine interactions in YAB:Ho³⁺: A high-resolution spectroscopy investigation /A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, N. Magnani, I. Földvári and E. Beregi // Phys. Rev. B. – 2007. V. 76. – I. 16. – P. 165130-10.
158. Петраковский, Г.А. Спектр магнитного резонанса двухфазного состояния в монокристаллах манганита лантана $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Петраковский Г.А., Волков Н.В., Васильев В.Н., Саблина К.А. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – В. 4. – С. 210-214.
159. Уайт, Р. Квантовая теория магнетизма / Р. Уайт. – М.: Мир, 1972. – 306 с.
160. Hwang, H.Y. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃ / H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, B. Batlogg // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – I. 5. – P. 914-917.
161. Maignan, A. Size mismatch: A crucial factor for generating a spin-glass insulator in manganites / A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, B. Raveau // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – I. 22. – P. 15214-15219.
162. Dagotto E. Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates? / E. Dagotto, J. Burgoy, A. Moreo // Solid State Com. – 2003. – V. 126. – I. 1-2. P. 9-22.
163. Звездин, А.К. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. – М.: Наука, 1985. – 296 с.
164. Teale, R. Photoinduced change in the magnetic anisotropy of silicon doped yttrium iron garnet / Teale R., Weatherley D. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1973. – V. 6. – N. 4. – P. 750-754.

165. Liu, G.-L. Competing magnetic phases in mixed-valent manganese oxide perovskites / G.-L. Liu, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough // Phys. Rev. B. – 2004. – V 70. I. 22 – P. 224421-7.
166. Seehra, M.S. The linear temperature dependence of the paramagnetic resonance linewidth in the manganate perovskites $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / Seehra M.S., Ibrahim M.M., Baby V.S. and Srinivasan G. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – V. 8. – N. 50. – P. 11283–11289.
167. Huber, D.L. EPR linewidths in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: $0 < x < 1$ / Huber D.L., Alejandro G., Caneiro A., Causa M.T., Prado F., Tovar M., Oseroff S.B. // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – N. 17. – P. 12155–12161.
168. Shengelaya, A. EPR in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Relaxation and bottleneck / Shengelaya A., Zhao G., Keller H., Muller K.A., Kochelaev B.I. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – N. 9. – P. 5888–5890.
169. Rivadulla, F. Electron-spin-resonance line broadening around the magnetic phase transition in manganites / Rivadulla F., Lopez-Quintela M.A., Hueso L.E., Rivas J., Causa M.T., Ramos C., Sanchez R.D., Tovar M. // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – N. 17. – P. 11922–11925.
170. Volkov, N.V. Observation of mixed two-phase state in $\text{Eu}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal by magnetic resonance method / Volkov N.V., Petrakovskii G.A., Vasiliev V.N., Velikanov D.A., Sablina K.A., Patrin K.G. // Physica B. – 2002. – V. 324/1-4. – P. 254-260.
171. Volkov, N.V. Magnetic resonance probe of the phase separation in $\text{Eu}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal / Volkov N.V., Petrakovskii G.A., Sablina K.A., Vasiliev V.N., Patrin K.G. // JMMM. – 2003. – V. 258-259C. – P. 302-305.
172. Kim, B.H. The universal relation between thermopower and magnetic susceptibility for a charge ordered manganite: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) / Kim Byung Hoon, Kim Jun Sung, Park Tae Hoi, Park Seung Joo, Kim Kyung Hyun, Kim Bog G., Park Yung Woo // J. Phys. Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – P. 296205.

173. Darriet, P.B. Structure crystalline de $Pb_3Mn_7O_{15}$ / P.B. Darriet, M. Devalette, and B. Latourrette // *Acta Cryst. B.* – 1978. – V. 34. – I. 12. – P. 3528-3532.
174. Marsh R.E. Some additional changes in space groups of published crystal structures / R.E. Marsh and F.H. Herbstein // *Acta Cryst. B.* – 1983. V. 39. – I. 2. – P. 280-287.
175. Le Page Y. $Pb_3Mn_7O_{15}$: a further change in the space group of a published crystal structure / Y. Le Page and L.D. Calvert // *Acta Cryst. C.* – 1984. V. 40. – I. 11. – P. 1787-1789.
176. Holtstam, D. Zenzenite $Pb_3(Fe^{3+},Mn^{3+})_4Mn^{4+}O_{15}$, a new mineral species from Langban, Filipstad, Sweden / D. Holtstam, B. Lindqvist, M. Johnsson, and R. Norrestam // *Canad. Mineral.* – 1991. – V. 29. – N. 2. – P. 347-354.
177. Rasch, Julia C.E. Structural properties of $Pb_3Mn_7O_{15}$ determined from high-resolution synchrotron powder diffraction / Julia C.E. Rasch, D.V. Sheptyakov, J. Schefer, L. Keller, M. Boehm, F. Gozzo, N.V. Volkov, K.A. Sablina, G.A. Petrakovskii, H. Grimmer, K. Conder, J.F. Loffler // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – P. 1188-1192.
178. Volkov, N.V. Temperature-dependent features of $Pb_3Mn_7O_{15}$ crystal structure / Volkov N.V., Solovyov L.A., Eremin E.V., Sablina K.A., Misjul S.V., Molokeev M.S., Zaitsev A.I., Gorev M.V., Bovina A.F., Mihashenok N.V. // *Physica B-Condensed Matter.* – 2012. – V. 407. – N. 4. – P. 689-693.
179. Volkov, N.V. Suppression of the long-range magnetic order in $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ upon substitution of Fe for Mn / N.V. Volkov, E.V. Eremin, O.A. Bayukov, K.A. Sablina, L.A. Solov'ev, D.A. Velikanov, N.V. Mikhashenok, E.I. Osetrov, J. Schefer, L. Keller, M. Boehm // *JMMM.* – 2013. – V. 342. – P. 100-107.
180. Kimber, S. A.J. Charge and orbital order in frustrated $Pb_3Mn_7O_{15}$ / S. A.J. Kimber // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24. – P. 186002 (7pp).
181. Anderson, P.W. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions / P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 115. – P. 2-13.
182. Еремин, М.В. К теории косвенного обменного взаимодействия ионов в диэлектриках / М.В. Еремин // *ФТТ.* – Т. 24. – Б. 2. – С. 423-432.

183. Баюков, О.А. Прогноз магнитных свойств диэлектриков возможен / О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий // ФТТ. – 1984. – Т. 36. – В. 7. – С. 1923-1938.
184. Li, W. Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics / Li W, Chen K, Yao Y, Zhu J and Wang Y // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.85. – P. 4717-4719.
185. Freitas, R.S. Magnetodielectric consequences of phase separation in the colossal magnetoresistance manganite $Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO_3$ / Freitas R.S., Mitchell J.F. and Schiffer P. // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – I. 11. – P. 144429-6.
186. Holstein, T. Studies of polaron motion / Holstein T // Ann. Phys. – 1959. – V. 8. – I. 3. – P. 325-389.
187. Mott, N.F Electronic Processes in Non-Crystalline Materials / Mott N.F. and Davies E. A. – Oxford: Oxford University Press, 1979. – 439 p.
188. Ферт, А. Происхождение, развитие и перспективы спинtronики / Ферт А. // УФН. – 2008. – Т. 178, № 12. – С. 1336-1348.
189. Klein, J. On the nature of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites / J. Klein, C. Höfener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Büchner and R. Gross. // Europhys. Lett. – 1999. – V. 47. –I. 3. P. 371.
190. Furukawa, N.J. Anomalous Shift of Chemical Potential in the Double-Exchange Systems / Furukawa N. J. // Phys. Soc. Jpn. – 1997. – V. 66. – P. 2523-2524.
191. Hortamani, M. Epitaxy of Mn on Si(001): Adsorption, surface diffusion, and magnetic properties studied by density-functional theory / M. Hortamani, H. Wu, P. Kratzer, M. Schefflerю // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74. – I. 20. P. 5305-5315.
192. Mitra, C. Observation of Minority Spin Character of the New Electron Doped Manganite $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ from Tunneling Magnetoresistance / C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz, P. M. Oppeneer, and S. Wirth // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – I. 1. – P. 7202-7206.
193. Волков, Н.В. Туннельный магниторезистивный элемент / Н.В. Волков, Е.В. Еремин, Г.С. Патрин, П.Д. Ким // Патент РФ № 2392697. – 2010. – Бюл. №17.

194. Zutic, I. Spin Injection and Detection in Silicon / I. Zutic, J. Fabian, and S.C. Erwin // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 97. – P. 026602-4.
195. Zutic, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. – 2004 – V. 76 – P. 323-328.
196. Tyryshkin, I.M. Electron spin relaxation times of phosphorus donors in silicon / I.M. Tyryshkin, S.A. Lyon, A.V. Astashkin, and A.M. Raitsimring // Phys. Rev. B. – 2003 – V. 68 – P. 193207-4.
197. Rashba, E.I. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem / E.I. Rashba // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. R16267-16270.
198. Sze, S.M. Semiconductor Devices / S.M. Sze. – New York: Wiley, 1985. – 568 p.
199. Ziman, J.M. Principles of the theory of solids / J.M. Ziman. – Cambridge: At the University Press, 1972. – 426 p.
200. Shklovskii, B.I. Electrical Properties of Doped Semiconductors / B.I. Shklovskii, and A.L. Efros. – Berlin: Springer, 1984. – 560 p.
201. Lee, P.A. Disordered electronic systems / P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan // Rev. Mod. Phys. – 1985. – V. 57. – P. 287-290.
202. Kaiju, H. Magnetocapacitance effect of spin tunneling junctions / H. Kaiju, S. Fujita, T. Morozumi, and K. Shiiki. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – P. 7430-3.
203. Peng, T.Y. Impedance behavior of spin-valve transistor / T.Y. Peng, S.Y. Chen, L.C. Hsieh, C.K. Lo, Y.W. Huang, W.C. Chien, Y.D. Yao // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99. – P.08H710-3.
204. Monsma, D. Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/Al₂O₃ interfaces using copper-doped aluminum superconducting films / D. Monsma and S. Parkin // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 720-722.
205. Jansen, R. Oscillatory spin-polarized tunneling from silicon quantum wells controlled by electric field / R. Jansen, B-C. Min, and S.P. Dash. // Nature Materials. – 2010. – V. 9 – P. 133-140.

206. Appelbaum, I. Electronic measurement and control of spin transport in silicon / Ian Appelbaum, Binqin Huang, Douwe J. Monsma // *Nature*. – 2007. – V. 447. – P. 295-308.
207. Volkov, N.V. Magnetic-field- and bias-sensitive conductivity of a hybrid Fe/SiO₂/p-Si structure in planar geometry / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov and S.M. Zharkov // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 123924-8.
208. Losee, D.L. Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers / D.L. Losee // *J. Appl. Phys.* – 1975. – V. 46. – P. 2204.
209. Istratov, A.A. Iron and its complexes in silicon / A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber // *Appl. Phys.* – 1999 – V. A69. – P. 13.
210. Istratov, A.A. Iron contamination in silicon technology / A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber // *Appl. Phys.* – 2000. – V. A 70. – P. 489.
211. Yoshikawa, T. Thermodynamics of impurity elements in solid silicon / T. Yoshikawa, K. Morita, S. Kawanishi, T. Tanaka / *Journal of Alloys and Compounds*. –2010. – V. 490. – P. 31.
212. Nakashima, H. Electrical and thermal properties of structurally metastable iron-boron pairs in silicon / H. Nakashima, T. Sadoh, and Tsurushima // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49. – I. 24. – P. 16983.
213. Wunstel, K. Interstitial iron and iron-acceptor pairs in silicon / K. Wunstel, P. Wagner // *Appl. Phys.* – 1982. – V. A27. – P. 207.
214. Lemke, H. Doping properties of Iron in Silicon / H. Lemke // *Phys. Status Solidi A*. – 1981. – V. 64. – P. 215.
215. Brotherton, S.D. Iron and the iron-boron complex in silicon / S.D. Brotherton, P. Bradley, A. Gill // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 57. – P. 1941.

216. Graff, K. The Properties of Iron in Silicon / K. Graff, H. Pieper // J. Electrochem. Soc. – 1981 – V.128 – P. 669.
217. Schoonus, J.J.H.M. Extremely Large Magnetoresistance in Boron-Doped Silicon / J.J.H.M. Schoonus, F.L. Bloom, W. Wagemans, H.J.M. Swagten, and B. Koopmans // Phys. Rev. Lett. – 2008 – V.100. – P. 127202-4.
218. Hickmott, T.W. Admittance measurements of magnetic freezeout in n⁻-type GaAs / T.W. Hickmott // Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – P. 12342-12352.
219. Sun, Z.G. Magnetic-field-controllable avalanche breakdown and giant magnetoresistive effects in Gold/semi-insulating-GaAs Schottky diode / Z.G. Sun, M. Mizuguchi, T. Manago, and H. Akinaga // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.85. – P. 5643.
220. Tran, M. Enhancement of the Spin Accumulation at the Interface between a Spin-Polarized Tunnel Junction and a Semiconductor / M. Tran, H. Jaffres, C. Deranlot, J.-M. George, A. Fert, A. Miard, and A. Lemaitre // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V.102. – P. 036601-4.
221. Jansen, R. Injection and detection of spin in a semiconductor by tunneling via interface states / R. Jansen, A.M. Deac, H. Saito and S. Yuasa // Phys. Rev. B. – 2012. – V.85. – P. 134420-5.