

С. С. Аплеснин, О. Н. Бандурина, О. Б. Романова, Л. И. Рябинкина, Е. В. Еремин

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В $Mn_{1-x}Co_xS^1$

Проведены измерения диэлектрической проницаемости в зависимости от внешнего электрического и магнитного поля на разных частотах в интервале температур 80...300 К. Найдено изменение диэлектрической проницаемости во внешнем магнитном поле в области образования спонтанного магнитного момента при $T_1 \sim 120$ К и при температуре $T_2 \sim 230$ К. Обнаружено нелинейное поведение диэлектрической восприимчивости, аналогичное суперпарамагнитному, от внешнего электрического поля при $T > 230$ К. Данные эффекты объясняются в модели образования связанного электрон-фононного состояния, характеризующемся несоразмерным дипольным упорядочением и ферромагнитным упорядочением орбитальных магнитных моментов.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, магнитоэлектрический эффект, мультиферроики.

Исследование мультиферроиков, в которых сосуществует хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического, является актуальной задачей, так как предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. В перспективе такие материалы могут использоваться в качестве сенсоров, датчиков, устройств записи-считывания информации. Если в спиновой электронике преобразование информации происходит через изменение намагниченности в электрическое напряжение, то в мультиферроиках связь между магнитной и электрической подсистемами проявляется через магнитоэлектрический эффект [1].

К мультиферроикам относятся бораты [2], гексагональные манганиты [3], сегнетомагнетики [4], например, феррит висмута $BiFeO_3$ [5], у которого температура Кюри ферроэлектрического фазового перехода превышает температуру магнитного фазового перехода. Для семейства манганитов RMn_2O_5 [6] магнитный и ферроэлектрический порядок образуются при близких температурах. Возможный механизм перехода связан с Ян–Теллеровским ионом Mn^{3+} и превалирующим спин-орбитальным взаимодействием, индуцирующим нарушение инверсионной симметрии. Неинвариантность относительно центра инверсии может быть образована топологией магнитной структуры. Так, в Gd_2CuO_4 [7] спины ионов меди упорядочиваются антиферромагнитно в базисных плоскостях тетрагональной кристаллической решетки, а спины ионов гадолиния образуют ферромагнитные слои, намагниченные параллельно базисным плоскостям. В результате медная и гадолиниевая подсистемы оказываются обладают различной магнитной симметрией.

В данной работе рассматриваются магнитоэлектрические эффекты, возникающие в результате электрон-фононного взаимодействия электронов 3d-элементов с упругими модами колебаний. В твердом растворе $Mn_{1-x}Co_xS$ наличие дырки в t_{2g} -уровне двухвалентного иона кобальта в октаэдрическом окружении обуславливает вырождение, которое снимается в результате взаимодействия с акустическими фононами, а резонансное взаимодействие с одной из мод октаэдра приводит к связанному

электрон-фононному состоянию, которое вырождено в импульсном пространстве.

Межорбитальное кулоновское взаимодействие между электронами индуцирует флуктуации электронной плотности на d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталях в ионах кобальта, имеющих в ближайшем окружении только ионы марганца. В результате возникает орбитальный магнитный момент на узле, хаотически распределенный по решетке в области высоких температур. Взаимодействие орбиталей через акустические моды колебаний приводит к их ферромагнитному упорядочению и к изменению величины интегралов перескока Co–S–Mn, что вызывает изменение расстояния Co–Mn в кубическом кристалле из-за взаимодействия с одной из мод колебаний октаэдра. Под действием внешних полей, магнитного или электрического, вырождение по направлению гибридизации связей Co–Mn снимается.

Цель данной работы заключается в установлении взаимосвязи между орбитальным магнитным упорядочением, наблюдаемым нами ранее [8], и электрическим состоянием в результате измерения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости во внешних электрических и магнитных полях.

Технология приготовления образцов описана в работе [8]. Реальная и мнимая части диэлектрической проницаемости измерены в области температур $80\text{ К} < T < 300\text{ К}$ на трех частотах $f = 1, 10, 100$ кГц как в магнитном, так и в постоянном электрическом поле в зависимости от предистории образца.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные на частоте $f = 1$ кГц для $Mn_{1-x}Co_xS$, к которому приложено постоянное внешнее электрическое поле изображены на рис. 1.

С ростом поля реальная часть диэлектрической проницаемости уменьшается, а ее мнимая часть растет, особенно отчетливо это наблюдается при $T > 200$ К (вставка на рис. 1). При нагревании меняется характер частотной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 2) при некотором значении температуры T^* , соответствующей пересечению кривых $\epsilon(T)$, измеренных на разных частотах. С ростом поля эта температура уменьшается от $T^* = 220$ К, $E = 0$ до $T^* = 175$ К, $E = 50$ В/см.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского и Белорусского фондов фундаментальных исследований, грант РФФИ-БРФФИ 04-02-81018.

При $T \sim 120$ К на частоте $f = 100$ кГц наблюдается небольшой максимум диэлектрической проницаемости, который наиболее отчетливо проявляется при вычислении производной $d\epsilon(T)/dT$. Постоянное магнитное поле также меняет величину диэлектрической проницаемости в сторону ее уменьшения.

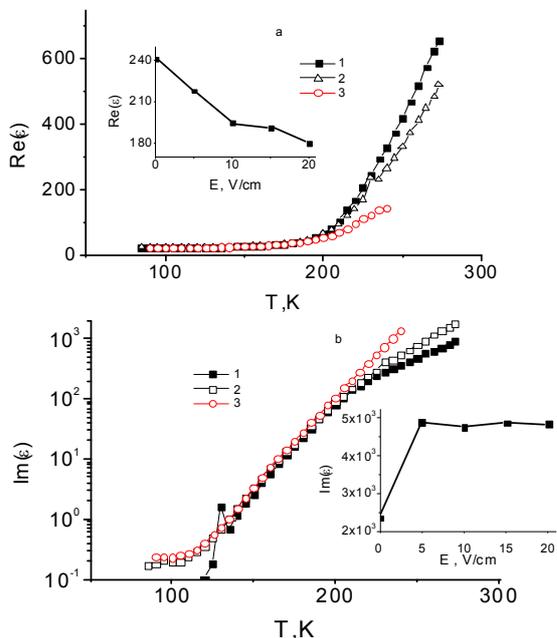


Рис. 1. Реальная $\text{Re}(\epsilon)$ (a) и мнимая $\text{Im}(\epsilon)$ (b) части диэлектрической проницаемости от температуры, измеренные на частоте $f = 1$ кГц при разных величинах электрического поля $E = 0$ (1), 5 В/см (2), 50 В/см (3). На вставках: зависимость $\text{Re}(\epsilon)$ и $\text{Im}(\epsilon)$ при температуре $T = 260$ К

Относительные изменения диэлектрической проницаемости, измеренные в нулевом магнитном поле и в поле $H = 5$ кЭ приведены на рис. 3. Найдено два максимума в $(\epsilon(H=0, T) - \epsilon(H, T))/\epsilon(H, T)$ при $T_1 \sim 125$ К и $T_2 \sim 225$ К. Величина магнитоэлектрического (МЭ) эффекта составляет 3 %, а мнимая часть $\epsilon(T)$ уменьшается в магнитном поле в десятки раз при $T \sim 110$ К. Величина МЭ эффекта в

постоянном электрическом поле $E = 5$ В/см возрастает на порядок при $T \sim 225$ К, а мнимая часть резко падает на два порядка при $T \sim 110$ К. Температуры $T = 110, 125$ К, соответствующие максимумам магнитоэлектрического эффекта, коррелируют с температурой, при которой образуется слабый спонтанный магнитный момент в $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ [8], в результате ферромагнитного упорядочения орбитальных магнитных моментов.

Описанные выше эффекты можно объяснить в модели орбитально-зарядового упорядочения. Кулоновское взаимодействие между электронами, находящимися на разных t_{2g} -орбиталях, понижает энергию в случае разной заселенности орбиталей и приводит к расщеплению уровней

В результате возникает пространственная анизотропия интегралов перескока между соседними ионами кобальта и марганца через анион серы (рис. 4).

При половинном заполнении орбиталей перенос электронной плотности между соседними узлами связан с сильным кулоновским отталкиванием электронов на узле (U) и эффективный интеграл перескока электронов между соседними катионами вдоль оси x через анион серы приводит к выражению $t_{ab}^x = E_{x,a} E_{x,b} / (e_p - e_d + U)$, где e_p, e_d энергия уровней для p - и d -орбиталей, $E_{x,a}$ – интеграл перекрытия между t_{2g} - и p_x -орбиталями, соответственно, для ионов $\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. Для данной электронной конфигурации (рис. 4), интеграл переноса в направлении оси Y , имеет меньшую величину из-за сильного кулоновского отталкивания электронов на узле (U) и отличается практически в два раза $(t^x - t^y)/t^x = U/(e_p - e_d)$. Неоднородное распределение электронной плотности по t_{2g} -состояниям индуцирует орбитальный магнитный момент $L^z = n_\alpha - n_\beta$, ($\alpha, \beta = d_{yz}, d_{xz}$), где n_α, n_β – числа заполнения электронов на соответствующих орбиталях.

На решетке (рис. 4) схематично представлено случайное распределение ионов кобальта по решетке с орбитальным моментом, направленным вверх и вниз и с сильным обменным взаимодействием между парой ближайших ионов марганца. Сильная величина ковалентной связи приводит к деформации октаэдра и к упругим искажениям в решетке. То есть электроны, локализованные в

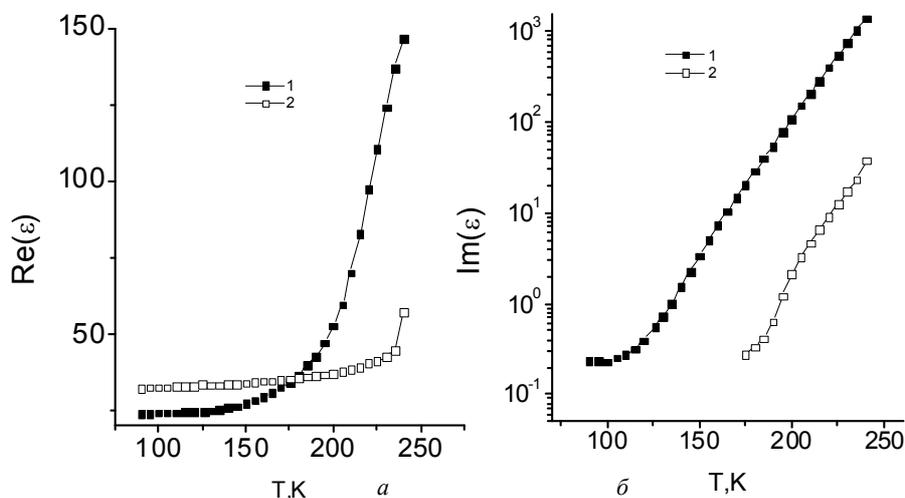


Рис. 2. Реальная (a) и мнимая (б) части диэлектрической проницаемости от температуры, измеренные на частотах $f = 1$ кГц (1), 100 кГц (2) во внешнем постоянном электрическом поле $E = 50$ В/см

кластере, взаимодействуют между собой посредством акустических и оптических мод колебаний, которые можно описать электрон-фононным взаимодействием. Среднее расстояние между ионами кобальта, находящимися только в окружении марганца $l/a = 1/c^{1/3}$, тогда модуль волнового вектора $Q = 2\sqrt{3}\pi/l = 2\sqrt{3}\pi c^{1/3}$, где концентрация соответствующих кластеров в ГЦК-решетки равна $c = 12x(1-x)^{11}$ и для концентрации $x = 0,05$ соответствует волновой вектор $Q = 2\sqrt{3}\pi/3$. В результате взаимодействия электронов с акустической и оптической модами колеба-

ний с вектором Q возникает связанное состояние и в спектре возбуждений наблюдается расталкивание соответствующих мод.

При асимметричном расположении ионов серы относительно катиона образуется электрический диполь. Можно оценить энергию взаимодействия между диполями во втором порядке теории возмущений по параметру электрон-фононного взаимодействия $H_{\text{eph}} \sim (dt_{ij}/du)u_i c_i^+ c_j$ либо с нелокальным диагональным взаимодействием $\sim g_h n_i u_{i+h}$. Смещение иона серы в октаэдре в оптической

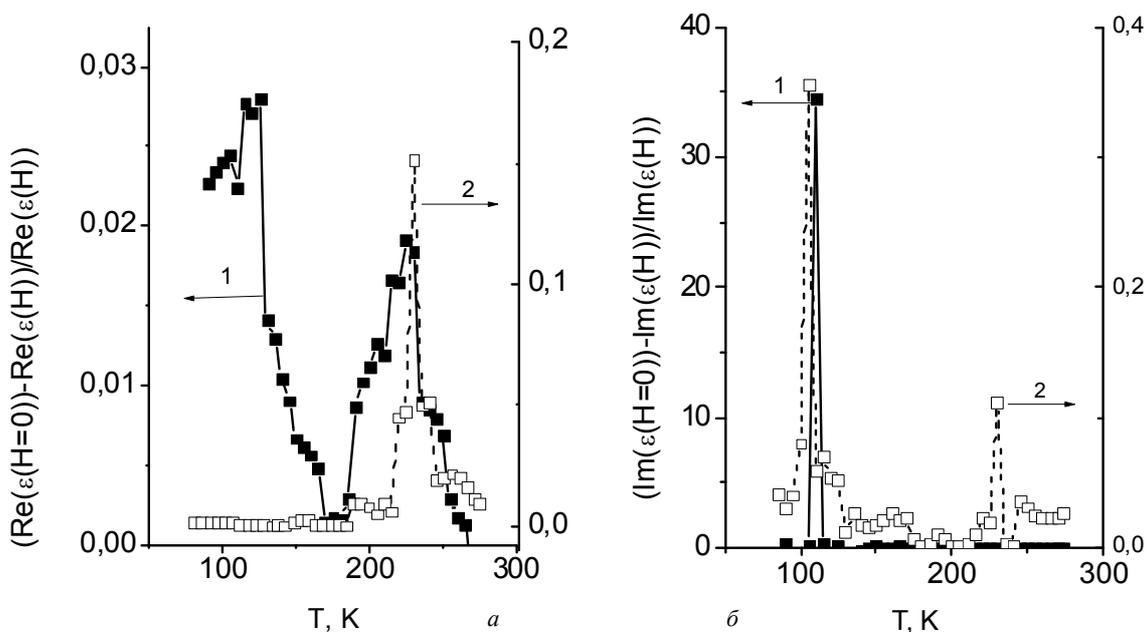


Рис. 3. Относительное изменение реальной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости в магнитном поле $H = 5$ кЭ от температуры на частоте $f = 1$ кГц в нулевом электрическом поле (1) и в поле $E = 5$ В/см (2)

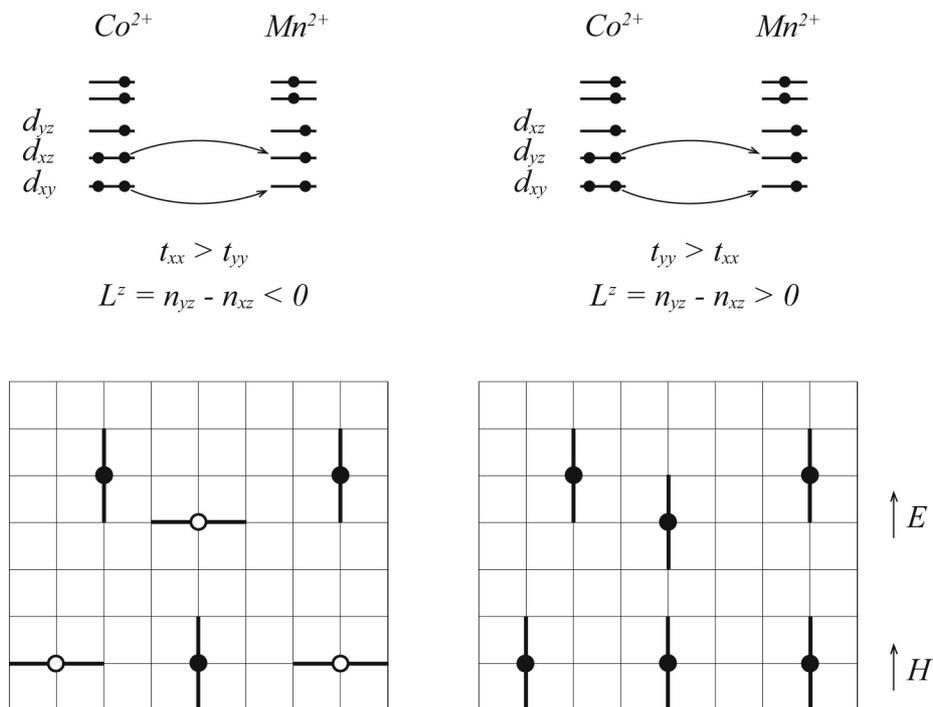


Рис. 4. Анизотропия интегралов перескока Co–Mn, обусловленная межорбитальным кулоновским взаимодействием. Схема распределения сильных обменных взаимодействий между электронами на парах Co–Mn (двойная линия) и орбитальных магнитных моментов, направленных вверх (точки) и вниз (пустые кружки) на решетке

моде колебаний приводит к нарушению операции центра инверсии и индуцирует локальный дипольный момент $P = (u_i - u_j)n_p$, где $u_i = y_i - y_{i+h}$, где y – локальное смещение иона на узле. При акустических колебаниях можно пренебречь слабой зависимостью корреляторов $\langle u_i u_{i+h} \rangle$ от расстояния и для оценки ограничиться $\langle u_{idh} u_{i+h} \rangle \sim \langle u^2 \rangle$, тогда при суммировании во втором порядке теории возмущений можно получить скалярное произведение орбитальных магнитных моментов и дипольных электрических моментов ионов, где наибольшим параметром является энергия зарядовой щели и кулоновское межорбитальное взаимодействие $\Delta = e_p - e_d + U_o$. Эффективный гамильтониан имеет вид

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} L_i L_j - \sum_{i,j} K_{ij} P_i P_j, \quad J_{ij} = (dt/du_d) \langle u^2 \rangle / \Delta; \quad K_{ij} = (dt/du_o) \langle u^2 \rangle / \Delta. \quad (1)$$

Взаимодействие между электрическими дипольными моментами и орбитальными магнитными моментами появляется в четвертом порядке теории возмущений $H_{int} \sim A_{ijkl} (L_i L_j) (P_k P_l)$. Полный гамильтониан с учетом взаимодействия между подсистемами, так и с внешними магнитным и электрическим полями имеет вид

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} L_i L_j - \sum_{i,j,kl} A_{ijkl} (L_i L_j) (P_k P_l) - \sum_{i,j} K_{ij} P_i P_j - \sum_i (H L_i + E P_i), \quad (2)$$

где H и E соответственно магнитное и электрическое поле. Электрические диполи образуют несоразмерную структуру с вектором Q , который вырожден в ГЦК-решетке. Это вырождение при нагревании снимается и исчезает упорядочение диполей, сопровождающееся максимумом в диэлектрической проницаемости и диэлектрической восприимчивости. Качественную зависимость $\chi(T)$ можно оценить в модели Шотки $\chi \sim 1/T \exp(-Kef/T)$, где эффективное взаимодействие между диполями зависит от корреляционной функции орбитальных магнитных моментов $Kef \sim K + A \langle L_i L_j \rangle$. Тогда, разлагая экспоненту $\chi(0)/\chi(H) \sim \exp(-A((L_i L_j)(H=0) - (L_i L_j)(H))/T)$ в ряд по малому параметру, получим оценку для относительного изменения диэлектрической проницаемости в магнитном поле $(\epsilon(H) - \epsilon(0))/\epsilon(H) \sim A((L_i L_j)(H=0) - (L_i L_j)(H))/T$. В области температур с упорядоченным расположением орбитальных магнитных моментов изменение корреляционной функции между ближайшими соседями стремится к нулю и имеет максимальное значение в окрестности перехода из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное. Так как существует две подсистемы с упорядочением орбитальных магнитных моментов между ионами кобальта и марганца с разными температурами упорядочения, что приводит к двум максимумам в температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости в магнитном поле (рис. 3).

При температурах $T > 200$ К нелинейность диэлектрической проницаемости от внешнего электрического поля (вставка на рис. 1) обусловлена вырождением фурье образа дипольного момента $P(Q) = 1/N \sum_j \exp(-iQr_j) P(r_j)$. Волновой вектор имеет шестикратное вырождение в импульсном пространстве. На рис. 5 даны значения $Q(k_x, k_y, k_z)$, полученные при решении уравнения $Q^2 = (2\pi n_x/La)^2 + (2\pi n_y/La)^2 + (2\pi n_z/La)^2$ с $L = 40$ для двух значений кон-

центраций. Внешнее электрическое поле приводит к асимметрии потенциальных ям и к понижению высоты потенциального барьера, разделяющих эти состояния, и в итоге при туннелировании результирующий дипольный момент увеличивается с ростом электрического поля, т. е. этот эффект аналогичен намагничиванию суперпарамагнитных частиц

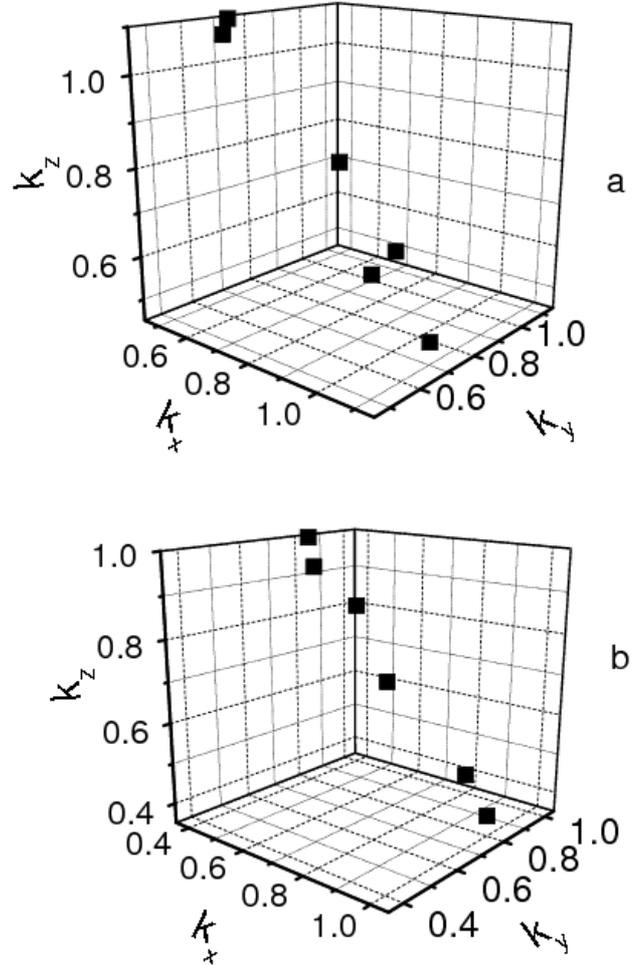


Рис. 5. Модуль волнового вектора $Q = 2\sqrt{3}\pi c^{1/3}$ для электрического диполя $P(Q)$, имеющего шестикратное вырождение в импульсном пространстве, для $x = 0,05(a), 0,15(b)$

Итак, в $Mn_{1-x}Co_xS$ обнаружен магнитоэлектрический эффект, имеющий максимальное значение при температурах $T \sim 120$ К и $T \sim 230$ К, величина которого увеличивается с ростом электрического поля. При $T > 200$ К найдена нелинейная зависимость диэлектрической восприимчивости от поля, характерная для суперпарамагнетиков. Экспериментальные данные объясняются за счет электрон-фононного взаимодействия дырки на t_{2g} -орбиталях с акустическими и оптическими модами колебаний. В результате чего образуется связанное электрон-фононное состояние, которое конденсируется в одном из шести вырожденных состояний для электрического диполя с несоразмерным волновым вектором, модуль которого задается концентрацией ионов кобальта, имеющих в ближайшем окружении ионы марганца.

Библиографический список

1. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng [et al.] // Science. 2003. Vol. 209. P. 1719.
2. Звездин, А. К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // УФИ. 2004. Т. 174. С. 465.
3. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites / A. Pimenov, A. Mukhin, V. Ivanov [et al.] // Nature Physics. 2006. Vol. 2. P. 97.
4. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев. М. : Наука, 1982.
5. Mechanisms of exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films / H. Beam, B. Dupe, X. Zhu [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 11. P. 100.
6. Golovenchits, E. Magnetic and magnetoelectric dynamics in RMn₂O₅ (R = Gd and Eu) / E. Golovenchits, V. Sanina // J. Phys.:Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 4325 .
7. Смирнов, А. И. Магнитоэлектрические эффекты и эффект Штарка в антиферромагнетике / А. И. Смирнов, И. Н. Хлюстикова // УФН. 1995. Т. 165. С. 1215.
8. Аплеснин, С. С. Транспортные свойства и ферромагнетизм сульфидов / С. С. Аплеснин, Л. И. Рябинкина, О. Б. Романова [и др.] // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. С. 875.

S. S. Aplesnin, O. N. Bandurina, O. B. Romanova, L. I. Raybincina, E. V. Eremin

MAGNETOELECTRIC EFFECT IN MN_{1-x}CO_xS

Dielectric permittivity measurements depending on magnetic and electric fields at various frequencies in the temperature limits 80...300 K are carried out. The change in the dielectric permittivity is found in the external magnetic field at the temperature associated with creation of spontaneous magnetic moment at $T_1 \sim 120$ K and at $T_2 \sim 230$ K. The nonlinear behavior of dielectric permittivity similarly to superparamagnetic versus external electric field at $T > 230$ K is revealed. These effects are explained in terms of formation of bounded electron-phonon state having incommensurate dipole ordering and ferromagnetic order of orbital magnetic moments.

Keywords: dielectric permittivity, magnetoelectric effect, multiferroic.

УДК 681.513

В. А. Лапко, С. С. Варочкин, И. А. Егорочкин

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ, ОСНОВАННОЙ НА ПРИНЦИПЕ ДЕКОМПОЗИЦИИ ОБУЧАЮЩЕЙ ВЫБОРКИ ПО ЕЕ ОБЪЕМУ¹

Предлагается двухуровневая непараметрическая оценка плотности вероятности, основанная на принципе декомпозиции обучающей выборки по ее объему. Данная оценка характеризуется высокой вычислительной эффективностью за счет возможности использования технологии параллельных вычислений. Приводятся результаты вычислительных экспериментов.

Ключевые слова: оценка плотности вероятности, большие выборки, асимптотические свойства, исследование свойств, параллельные вычислительные технологии.

Непараметрические методы принятия решений, основанные на оценках плотности вероятности ядерного типа, широко применяются при исследовании объектов различной природы в условиях априорной неопределенности.

Вычислительная эффективность непараметрических алгоритмов во многом определяется объемом n статистических данных и снижается по мере его увеличения, что проявляется в росте временных затрат обработки информации. Возникающие проблемы затрудняют построение непараметрических систем принятия решений при анализе аэрокосмической информации, исследовании

медико-биологических, экологических процессов и т. д., характеризующихся большими объемами априорной статистической информации.

Перспективным методом «обхода» возникающих проблем является применение принципов декомпозиции обучающих выборок по их объему и последовательных процедур принятия решений.

Цель данной работы – обосновать эффективность использования принципов декомпозиции при решении задач оценивания плотности вероятности в условиях больших выборок на основе анализа асимптотических свойств непараметрической оценки смеси плотностей вероятно-

¹ Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 07-01-00006.