

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ  
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
Проект РФФИ # 01-02-16468

## Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках

А. М. Кадомцева, А. К. Звездин\*, Ю. Ф. Попов<sup>1)</sup>, А. П. Пятаков, Г. П. Воробьев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

\*Институт общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 апреля 2004 г.

Рассмотрены свойства антиферромагнитных сред с нарушенной пространственной и временной четностью. Особое внимание уделено сегнетомагнетику ферриту висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Особенностью данного материала, отличающей его от прочих антиферромагнетиков, является то, что в нем центр инверсии отсутствует как в кристаллической, так и в магнитной структурах. Последнее обстоятельство приводит к большому разнообразию и необычности его свойств: наличию пространственно модулированной спиновой структуры, уникальной возможности одновременного существования линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнитного момента. Рассмотрены индуцированные магнитным полем фазовые переходы с разрушением спиновой модулированной структуры и появлением ряда новых и необычных эффектов, а именно, возникновения линейного магнитоэлектрического эффекта, тороидного момента и слабого ферромагнитного момента магнитоэлектрической природы.

PACS: 75.80.+q

**I. Введение.** Метод магнитной симметрии является изящным и эффективным инструментом исследования физических свойств кристаллов со сложной магнитной структурой, в особенности антиферромагнетиков. Основываясь на этом подходе, в прошлом столетии были открыты взаимодействие Дзялошинского-Мория и слабый ферромагнетизм [1–3], линейный магнитоэлектрический эффект [4–6], пьезомагнетизм [7, 8], и линейная магнитострикция [9] и целый ряд необычных оптических эффектов, связанных с вектором антиферромагнетизма, например, квадратичный эффект Фарадея [10] или линейное двулучепреломление [11, 12]. Подобные эффекты известны и в кинетике [13] (см. также [14–16]).

Возникновение тех или иных эффектов из упомянутых выше в антиферромагнитном кристалле с центросимметричной кристаллографической структурой зависит от четности его магнитной структуры относительно пространственной инверсии  $I$ . Так, например, слабый ферромагнетизм возникает в кри-

сталлах с четной магнитной структурой, в то время как линейный магнитоэлектрический эффект в них запрещен. Наоборот, в кристаллах с нечетной магнитной структурой разрешен линейный магнитоэлектрический эффект и запрещен слабый ферромагнетизм. Наиболее подробно изучены с этой точки зрения кристаллы тригональной симметрии – ромбоэдрические антиферромагнетики  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{FeVO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с четной магнитной структурой,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – с нечетной. Кристаллические структуры всех этих материалов обладают центром симметрии (они принадлежат к пространственной группе  $R3c = D_{3d}^6$ ). В настоящей работе рассмотрены физические свойства феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  (и других материалов на его основе), родственного упомянутым выше ромбоэдрическим антиферромагнетикам, но отличающегося от них тем, что центр инверсии отсутствует у него как в кристаллической, так и в магнитной структурах. Показано, что весьма богатое разнообразие и необычность его свойств обязаны именно этому обстоятельству.

<sup>1)</sup>e-mail: Popov@plms.phys.msu.ru

**II. Кристаллическая и магнитная структура  $\text{BiFeO}_3$ .** Кристаллическая структура феррита висмута характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой (рис.1а), очень близкой к кубу со стороной  $a_c = 3.96 \text{ \AA}$  и углом  $\alpha$  в грани

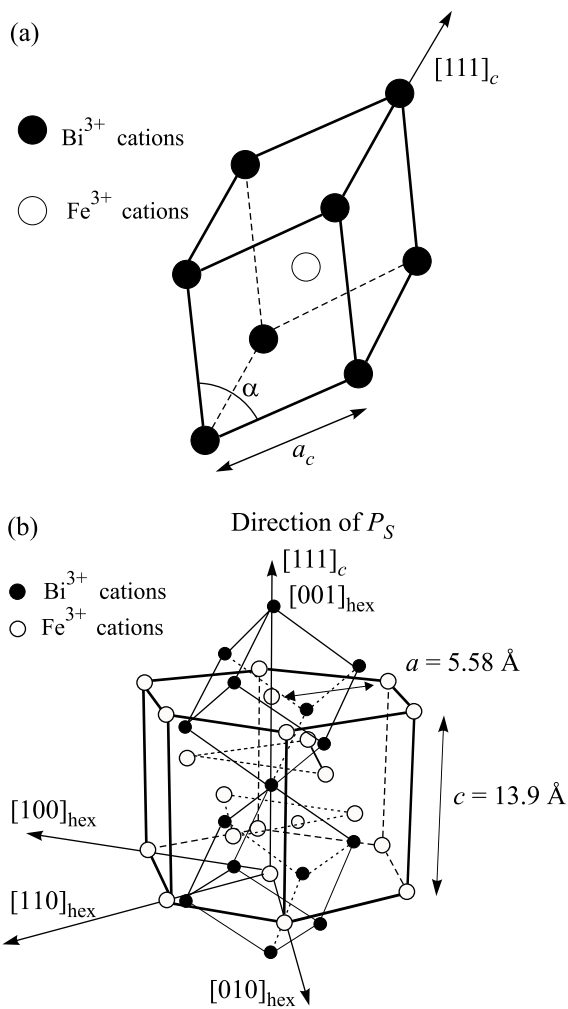


Рис. 1. Кристаллическая структура перовскита: (а) ромбоэдрическая ячейка, (б) гексагональная ячейка

$89.4^\circ$ , мало отличающимся от прямого. Однако при анализе свойств феррита висмута удобнее рассматривать гексагональную ячейку (рис.1б) с параметрами  $a_{\text{hex}} = 5.58 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 13.9 \text{ \AA}$ . Ионы железа и висмута смещены от своих centrosymmetric позиций, что приводит к возникновению спонтанной поляризации  $P_s$  вдоль направления  $[111]_c$  ( $[001]_{\text{hex}}$ ) [17]. Ранние нейтронографические исследования [18] показали, что в феррите висмута существует антиферромагнитное упорядочение  $G$ -типа, при котором каждый атом окружен шестью атомами с противоположной ориентацией спина. Это означало, что феррит висмута является сегнетомагнетиком [19], то есть

материалом, в котором магнитный и электрический параметры порядка сосуществуют.

Более точные измерения, проведенные на время-пролетном нейтронном дифрактометре [20], выявили наличие более сложной пространственно модулированной структуры с большим периодом  $\lambda = (620 \pm 20) \text{ \AA}$ , несоразмерным периодом кристаллической решетки. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально взаимную антиферромагнитную ориентацию  $G$ -типа, поворачиваются вдоль распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости. Распределение спинов по длине пространственно модулированной структуры было определено с помощью наблюдения спектров ядерного спинового резонанса в экспериментах Залесского [21 – 23].

**III. Симметрия и магнитоэлектрические взаимодействия.** При анализе магнитоэлектрических свойств феррита висмута выберем в качестве “прасимметрии” для изучаемой системы  $R3c$  пространственную группу  $R3\bar{c}$ , отличающуюся от  $R3c$  только наличием полярного вектора  $\mathbf{P} = (0, 0, P_s)$  в последней. В действительности, фазовый переход в  $\text{BiFeO}_3$  в точке Кюри  $T_C$  отличается от предполагаемого  $R3c \rightarrow R3\bar{c}$ , но это не имеет значения для нашей цели, то есть для определения адекватных инвариантов, определяющих свойства системы. Действительно, использование  $R3\bar{c}$  в качестве прасимметрии позволяет нам построить теорию возмущений для определения термодинамического потенциала системы и других физических величин. Плата за это – предположение о том, что величина  $\mathbf{P}$  является достаточно малой, то есть речь идет о теории возмущений по  $\mathbf{P}$ . Параметром малости здесь является  $\xi = \Delta a/a$ , где  $a$  – постоянная решетки,  $\Delta a$  – характерное отклонение атомов в  $R3c$  от симметричных в отношении пространственной инверсии положений.

Обменная магнитная структура, то есть взаимные направления магнитных моментов в кристалле, определяется следующим шифром (по терминологии Турова [24]):  $I^-, 3_Z^+, 2_X^+$ , где  $I$  – элемент пространственной инверсии,  $3_Z$  – ось третьего порядка, направленная вдоль оси  $c$ ,  $x$  – ось второго порядка – генераторы группы, индексы  $\pm$  у этих элементов определяют их четность относительно перестановки магнитных подрешеток, то есть знак “+” означает, что элемент симметрии преобразует друг в друга ионы в пределах одной магнитной подрешетки антиферромагнетика, знак “–” – что подрешетка при преобразовании симметрии переходит в подрешетку с противоположным направлением спина. Эти особенности

операторов симметрии влияют на правила преобразования вектора антиферромагнетизма:

$$I^\pm \mathbf{L} = \pm \mathbf{L}, \quad 2_X^\pm L_X = \pm L_X, \quad 2_X^\pm L_{Y(Z)} = \mp L_{Y(Z)}.$$

По отношению к остальным векторам действие элементов с различными индексами одинаково:

$$I^\pm \mathbf{m} = \mathbf{m}, \quad 2_X^\pm m_X = m_X, \quad 2_X^\pm m_{Y(Z)} = -m_{Y(Z)},$$

$$I^\pm \mathbf{P} = \mathbf{P}, \quad 2_X^\pm P_X = P_X, \quad 2_X^\pm P_{Y(Z)} = -P_{Y(Z)}.$$

На рис.2а показано расположение элементов группы относительно магнитных ионов в феррите висмута.

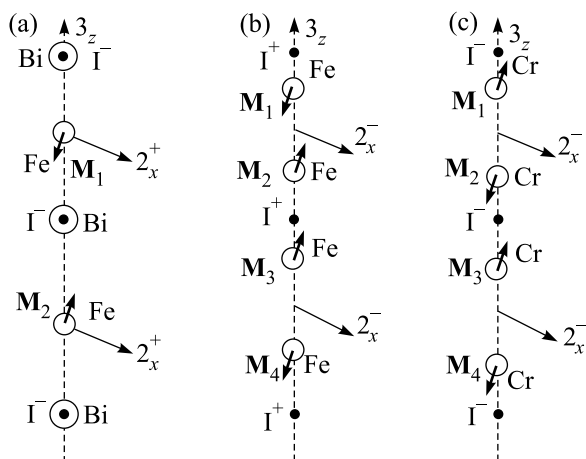


Рис.2. (а) Обменная структура феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$   $\mathbf{L}_1 = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ , (б) обменная структура гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   $\mathbf{L}_2 = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4$ , (с) обменная структура хромита  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\mathbf{L}_3 = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4$

Интересно сравнить шифр этой структуры ( $\text{BiFeO}_3$ ) с шифрами других антиферромагнитных соединений, принадлежащих пространственной группе  $R3\bar{c}$ : гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ):  $I^+$ ,  $3_X^+$ ,  $2_X^-$  и хромита ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ):  $I^-$ ,  $3_Z^+$ ,  $2_X^-$ , обменные структуры которых показаны на рис.2б и 2с), соответственно. Насколько нам известно, материалы с шифром  $I^-$ ,  $3_Z^+$ ,  $2_X^+$  ранее не рассматривались.

Пространственная группа  $R3\bar{c}$  насчитывает 8 неприводимых представлений: четыре одномерных ( $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$ ) и четыре двумерных ( $\Gamma_3, \Gamma'_3, \Gamma_6, \Gamma'_6$ ) (табл.1). В столбцах, соответствующих порождающим элементам симметрии, расположены их матричные представления. Компоненты векторов электрического поля  $\mathbf{E}$ , магнитного поля  $\mathbf{H}$ , электрической поляризации  $\mathbf{P}$ , намагниченности  $\mathbf{m}$  и вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$  и  $\mathbf{L}_3$  для обменных структур феррита висмута, гематита и хромита, соответственно (рис.2), образуют неприводимые

представления и расположены в таблице в соответствии с их трансформационными свойствами. Так, например, из табл.1 следует, что после преобразования симметрии  $2_X^+$  компонента  $(L_z)_1$  меняет знак, а вектор  $L_\perp = (L_x, L_y)_1$  преобразуется в  $(L_x, -L_y)_1$ . В табл.2 показаны трансформационные свойства произведений  $M_i L_i, H_i E_i, L_i E_i$  для феррита висмута.

Из табл.1 нетрудно убедиться, что для гематита комбинация  $(H_x l_y - H_y l_x)$ , где  $\mathbf{l} = \mathbf{L}_2/2M_0$  – единичный вектор антиферромагнетизма, соответствует 1-му неприводимому представлению, то есть является инвариантной. Этот инвариант ответствен за образование слабой намагниченности в гематите  $(M_x, M_y) \sim (l_y, -l_x)$ , то есть гематит является слабым ферромагнетиком: вектор намагниченности перпендикулярен вектору антиферромагнетизма.

Также можно показать, что в хромите  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  запрещено наличие спонтанной намагниченности. Сочетания  $H_j l_k$ , где  $\mathbf{l} = \mathbf{L}_3/2M_0$ , не являются инвариантами. В то же время, симметрия хромита разрешает магнитоэлектрический эффект в силу наличия инвариантов  $(E_x H_x + E_y H_y) l_z, E_z H_z l_z, H_z (E_x l_x + E_y l_y), E_z (H_x l_x + H_y l_y)$ .

Пользуясь табл.1 и 2, для феррита висмута легко построить инвариант:

$$2M_0 P_z (m_y l_x - m_x l_y), \quad (1)$$

где  $P_z$  – компонента спонтанной поляризации  $\mathbf{P} = (0, 0, P_z)$  вдоль оси  $c$ ;  $M_0$  – модуль вектора намагниченности подрешеток,  $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$  и  $\mathbf{l} = \mathbf{L}_1/2M_0$  – единичные векторы намагниченности и антиферромагнетизма. Это взаимодействие имеет такой же вид, что и известное взаимодействие Дзялошинского–Мория и поэтому также определяет существование слабого ферромагнетизма, характеризующегося намагниченностью:

$$\mathbf{m} \sim (P_z l_y, -P_z l_x, 0). \quad (2)$$

Здесь, конечно, нет противоречия с известной теоремой из теории антиферромагнетизма о невозможности сосуществования слабого ферромагнетизма и магнитоэлектрического эффекта [24]. Последнее относится к антиферромагнетикам, пространственная группа которых содержит элемент пространственной инверсии (кристаллическая структура которых является четной относительно пространственной инверсии). В данном случае ( $\text{BiFeO}_3$ ) речь идет о сегнетомагнетиках, где это требование является заведомо нарушенным. Нужно заметить, что физическая природа возникновения слабого ферромагнетизма в сегнетомагнетиках существенно иная, чем в

Таблица неприводимых представлений пространственной группы  $R3\bar{c}$ 

	$E^+$	$I^\pm$	$3_z^+$	$2_x^\pm$	$E_i; P_i$	$H_i; M_i$	$L_i$
$\Gamma_1$	1	1	1	1			$(L_z)_2$
$\Gamma_2$	1	1	1	-1		$H_z, m_z$	
$\Gamma_3$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix}$	
$\Gamma'_3$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}_2$
$\Gamma_4$	1	-1	1	1			$(L_z)_3$
$\Gamma_5$	1	-1	1	-1	$E_z, P_z, \nabla_z$		$(L_z)_1$
$\Gamma_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} \nabla_x \\ \nabla_y \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}_1$
$\Gamma'_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}_3$

Примечание.  $R$  – матрица поворота на  $120^\circ$  вокруг оси  $z$  (ось  $c$  в гексагональной установке).

Таблица неприводимых представлений для феррита висмута

	$E^+$	$I^-$	$3_z^+$	$2_x^+$	$M_i L_i; H_i L_i;$ $H_i E_i; L_i E_i;$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	$(E_x L_x + E_y L_y)$
$\Gamma_2$	1	1	1	-1	$(E_x L_y - E_y L_x)$
$\Gamma_3$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	
$\Gamma'_3$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$\Gamma_4$	1	-1	1	1	$(m_x L_x + m_y L_y)$
$\Gamma_5$	1	-1	1	-1	$(m_y L_x - m_x L_y);$ $(H_y L_x - H_x L_y);$ $(H_y E_x - H_x E_y);$
$\Gamma_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_y L_y - H_x L_x \\ H_x L_y + H_y L_x \end{pmatrix}$
$\Gamma'_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	R	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	

Примечание.  $R$  – матрица поворота на  $120^\circ$  вокруг оси  $z$  (ось  $c$  в гексагональной установке).

случае Дзялошинского–Мория. В сегнетомагнетиках слабоферромагнитный момент есть результат магнитоэлектрического взаимодействия. Можно сказать, что это есть магнитный момент, возникающий под влиянием магнитоэлектрического взаимодействия во внутреннем эффективном электрическом поле.

В выражении для плотности свободной энергии будут также присутствовать магнитоэлектрические слагаемые, пропорциональные инвариантам вида  $H_i E_i l_i$ :

$$f = \dots - a_1 |E_x (H_y l_y - H_x l_x) +$$

$$+ E_y (H_x l_y + H_y l_x)] - a_2 H_z (E_x l_y - E_y l_x) -$$

$$- a_3 E_z (H_y l_x - H_x l_y) - a_4 l_z (H_y E_x - H_x E_y) + \dots \quad (3)$$

для тензора линейного магнитоэлектрического эффекта, связывающего вектор поляризации, индуцированной магнитным полем, с вектором магнитного поля, получаем:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} -a_1 l_x & a_4 l_z + a_1 l_y & a_2 l_y \\ a_1 l_y - a_4 l_z & a_1 l_x & -a_2 l_x \\ -a_3 l_y & a_3 l_x & 0 \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Помимо магнитоэлектрического (МЭ) эффекта и спонтанной намагниченности, магнитная симметрия феррита висмута разрешает также существование особого вида магнитного упорядочения – *тороидного* [25, 26]. Существование тороидного момента связано с наличием в свободной энергии слагаемого, пропорционального инварианту:

$$(\mathbf{T}[\mathbf{E} \times \mathbf{H}]) \quad (5)$$

откуда следует, что компоненты вектора тороидного момента пропорциональны антисимметричной части тензора линейного МЭ эффекта:

$$T_i = \varepsilon_{ijk} \alpha_{jk}, \quad (6)$$

то есть

$$T_1 \sim \alpha_{23} - \alpha_{32}, \quad T_2 \sim \alpha_{31} - \alpha_{13}, \quad T_3 \sim \alpha_{12} - \alpha_{21}. \quad (6a)$$

Нетрудно проверить, воспользовавшись (6a) и формулой (4), что для феррита висмута компоненты вектора тороидного момента пропорциональны компонентам вектора антиферромагнетизма:

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} l_x \\ l_y \end{pmatrix}; \quad T_z \sim l_z. \quad (7)$$

Анализ на основе неприводимых представлений пространственных групп кристаллов позволяет не только предсказывать свойства магнитных материалов, но и их микроскопическую магнитную структуру. Учитывая, что дифференциальный оператор  $\nabla$  преобразуется как полярный вектор, получаем новое слагаемое, входящее в выражение для плотности свободной энергии (табл.1):

$$f_L = \gamma \cdot P_z (l_x \nabla_x l_z + l_y \nabla_y l_z - l_z \nabla_x l_x - l_z \nabla_y l_y), \quad (8)$$

где  $\gamma$  – коэффициент, имеющий МЭ природу. Стоит отметить, что комбинация (8) названа инвариантом Лифшица по аналогии с инвариантом вида  $l_i (\partial l_j / \partial x) - l_j (\partial l_i / \partial x)$ , но отличительной особенностью комбинации (8), является то, что для ее существования необходимо наличие спонтанной поляризации. Инвариант Лифшица (8) имеет МЭ природу, однако в отличие от однородного МЭ взаимодействия типа Дзялошинского–Мория он существует только при наличии неоднородной антиферромагнитной структуры, то есть при отличных от нуля пространственных производных вектора антиферромагнетизма.

Таким образом, в феррите висмута существуют два вида МЭ взаимодействия: однородное, характеризующееся тензором линейного МЭ эффекта  $\alpha_{ij}$ ,

и неоднородное, характеризующееся константой  $\gamma$ . Особенностью феррита висмута является наличие в нем спонтанной поляризации, что означает отсутствие элемента пространственной инверсии в кристаллографической группе кристалла, и проявляется в виде сосуществования слабого ферромагнетизма (2), МЭ эффекта (4) и неоднородного МЭ взаимодействия (8).

Интересно, что при приложении внешнего электрического поля  $E^{\text{ext}}$  вдоль оси  $c$  в хромите  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  инверсионная симметрия нарушается и становится возможным существование спонтанной намагниченности:

$$\mathbf{m} \sim (E^{\text{ext}} l_x, E^{\text{ext}} l_y, 0), \quad (9)$$

где единичный вектор антиферромагнетизма  $\mathbf{l} = \mathbf{L}_3 / 2M_0$ .

**IV. Пространственно модулированная структура и индуцированные магнитным полем фазовые переходы.** Полное выражение для плотности свободной энергии записывается в виде

$$f = f_L + f_{\text{exch}} + f_{\text{an}}, \quad (10)$$

где

$$f_{\text{exch}} = A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2 = A((\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \varphi)^2) \quad (11)$$

– обменная энергия,  $A = 3 \cdot 10^7$  эрг/см – константа неоднородного обмена (обменная жесткость);

$$f_{\text{an}} = K_u \sin^2 \theta \quad (12)$$

– энергия анизотропии,  $\theta, \varphi$  – полярный и азимутальный углы единичного вектора антиферромагнетизма,  $\mathbf{l} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$  в сферической системе координат с полярной осью вдоль главной оси  $c$  (гексагональная установка).

Задача о минимизации функционала свободной энергии  $F = \int f \cdot dV$  методом Лагранжа–Эйлера дает для функций  $\theta(x, y, z)$  и  $\varphi(x, y, z)$  в приближении, не учитывающем анизотропию, решения [27, 28]

$$\varphi_0 = \text{const} = \text{arctg}(q_y/q_x), \quad \theta_0 = q_x x + q_y y, \quad (13)$$

где  $\mathbf{q}$  – волновой вектор спирали. Решение (13) представляет собой циклоиду, плоскость которой перпендикулярна базисной плоскости и ориентирована вдоль направления распространения волны модуляции.

Более точное решение, учитывающее анизотропию материала,  $K_u$ , задается формулой [28, 29]:

$$\cos \theta = \text{sn}(q_x x, m = -K_u/E), \quad (14)$$

что соответствует ангармоничной циклоиде. Модуль эллиптического синуса  $m$  при константе анизотропии, много меньшей обменной энергии  $K_u \ll Aq^2$ , стремится к нулю, и решение (14) переходит в гармоническое решение (13).

Здесь стоит отметить, что существование пространственно модулированной структуры, помимо нейтронографии, было подтверждено другим способом: наблюдением ядерного магнитного резонанса [21–23]. Вместо одиночного пика, соответствующего однородной структуре, наблюдалась спектральная линия сложной формы с двумя максимумами, соответствующими ориентации спинов перпендикулярно и параллельно главной оси (рис.3). Анализ формы спектральной линии позволил не только обнаружить

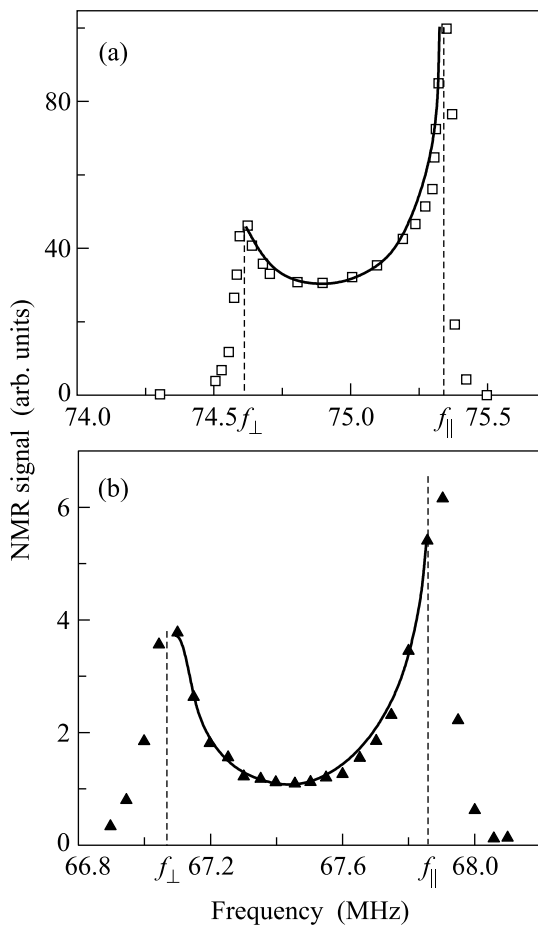


Рис. 3. ЯМР спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFeO}_3$  при 77 К (а) и 304 К (б) [21]

наличие циклоиды, но и воспроизвести распределение спинов по длине циклоиды, которое оказалось при низких температурах ( $T = 4.2$  К) существенно ангармоничным: спины большую часть периода циклоиды находятся под малым углом к оси, что проявляется

в большей интенсивности высокочастотного пика. С повышением температуры форма линии становится более симметричной, ангармоничность уменьшается, и при комнатной температуре зависимость угла от координаты приближается к линейной [21] (рис.3а и б). Подставляя (13) в (10), для среднего по объему значения плотности свободной энергии в приближении гармонической циклоиды имеем

$$\langle F \rangle = Aq^2 - (\gamma P_z)q + K_u/2. \quad (15)$$

Значение волнового вектора, соответствующего минимуму энергии,

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\gamma \cdot P_z}{2A}. \quad (16)$$

Зная период структуры ( $\lambda = 620 \text{ \AA}$ ) и полагая поляризацию равной  $P_z = 6 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ , а обменную константу  $A = 3 \cdot 10^{-7} \text{ эрг/см}$ , можно оценить значение неоднородного МЭ коэффициента:  $\gamma = 10^5 \text{ эрг/Кл} = 10^{-2} \text{ В}$ .

Наличие циклоиды приводит к тому, что в среднем по объему МЭ эффект (4), спонтанная намагниченность (2) и тороидный момент (7) равны нулю. Необходимым условием возникновения всех трех эффектов является разрушение пространственно модулированной структуры.

Одним из способов подавления модулированной структуры может быть приложение сильного магнитного поля. Магнитное поле добавляет слагаемое в выражение для константы анизотропии (поле приложено вдоль оси третьего порядка с):

$$K_u = K_u^0 - \chi_{\perp} \frac{H_z^2}{2}, \quad (17)$$

где  $\chi_{\perp}$  – магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма,  $K_u^0$  – константа одноосной анизотропии в отсутствие поля. При значениях поля, больших некоторого критического, существование пространственно модулированной структуры может стать энергетически невыгодным по сравнению с однородным состоянием, энергия которого определяется формулой

$$E_{\text{hom}} = K_u, \quad (18)$$

где  $K_u$  – эффективная анизотропия (17).

Зависимости плотности свободной энергии от приложенного поля для пространственно модулированной структуры (15) и однородного состояния (18) показаны на рис.4. Хотя в области малых полей пространственно модулированная структура более энергетически выгодна, чем модулированное состояние, ситуация изменяется в области высоких полей.

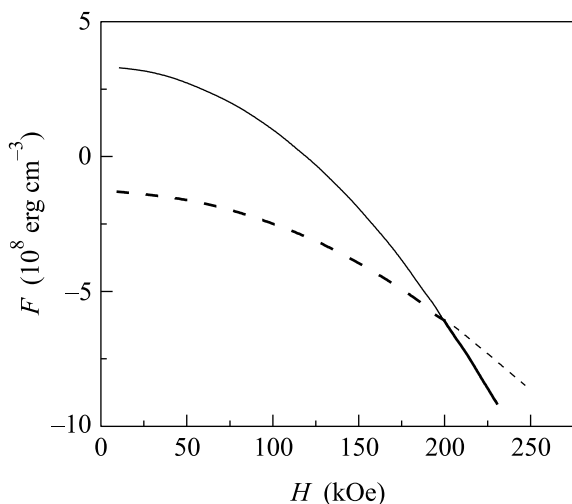


Рис.4. Зависимости плотности свободной энергии от магнитного поля. Сплошная линия – однородное состояние, штриховая линия – пространственно модулированное

Критическое поле  $H_c$ , при котором происходит фазовый переход в однородное состояние, находится из (15) и (18):

$$H_c = \sqrt{\frac{2(K_u^0 + 2Aq^2)}{\chi_{\perp}}}. \quad (19)$$

Оценка для  $K_u^0 \ll Aq^2$ ,  $A = 3 \cdot 10^{-7}$  эрг/см,  $\chi_{\perp} = 4.7 \cdot 10^{-5}$  дает значение критического поля  $\sim 200$  кЭ. Теоретическое рассмотрение фазовых переходов в феррите висмута с учетом ангармонического характера циклоиды проведено в [29].

Разрушение пространственно модулированной структуры в феррите висмута и появление линейного МЭ эффекта и тороидного момента было подтверждено экспериментально путем измерения зависимости поляризации от магнитного поля в импульсных полях [27, 30, 31]. При  $H < H_c$  поляризация зависит от поля практически квадратично, однако при поле, равном критическому, наблюдается резкий скачок поляризации, сопровождаемый возникновением линейного МЭ эффекта и перенормировкой тензора квадратичного МЭ эффекта (рис.5). Значения критического поля и линейного МЭ эффекта составили  $\sim 200$  кЭ и  $\sim 10^{-10}$  Кл/м<sup>2</sup> · Э, соответственно.

Из измерений электрической поляризации вдоль осей  $a$ ,  $b$  от величины магнитного поля, приложенного вдоль оси  $c$  кристалла, оказалось возможным определить ориентацию плоскости циклоиды в кристалле [31]. На рис.6 представлены зависимости  $P_a(H_c)$  и  $P_b(H_c)$ . Видно, что после разрушения циклоиды в поле  $H_c \approx 200$  кЭ, электрическая поляризация скач-

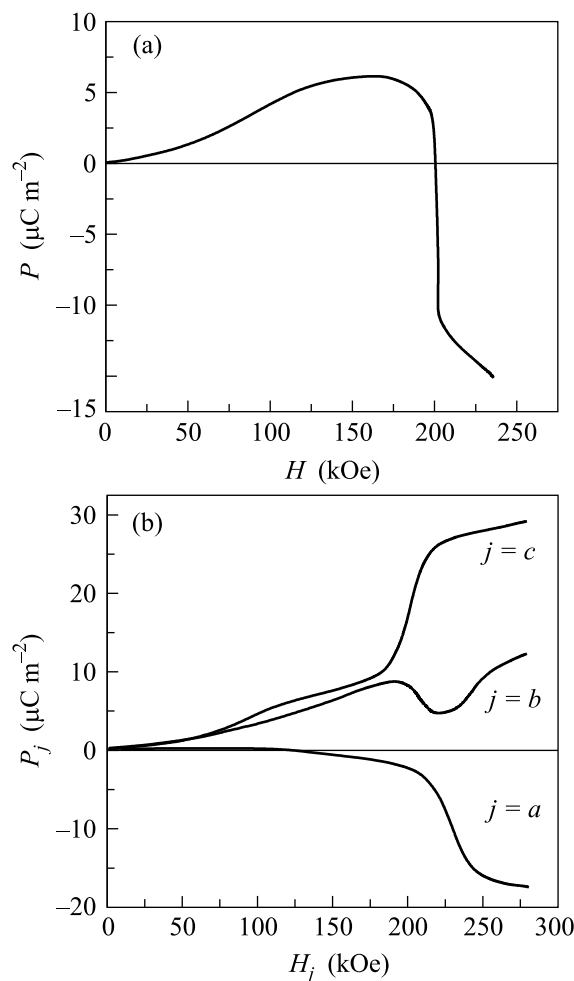


Рис.5. Зависимости продольной электрической поляризации от магнитного поля для различных кристаллографических направлений: вдоль кубической оси кристалла (а), вдоль осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в гексагональной установке (б) [27, 30]

ком возрастает и при  $H > 250$  кЭ изменяется с полем практически линейно. Естественно предположить, что при этом спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , не выходя из плоскости циклоиды, “ложатся” в базисную плоскость так, что  $L_z = 0$ ,  $L_y/L_x = \text{tg}\varphi$ , где  $\varphi$  – угол, который, согласно нейтронографическим измерениям, плоскость циклоиды составляет с осью  $a$  кристалла. Тогда в линейном по полю приближении, в соответствии с (4), из наклона линейных участков экспериментальных кривых (показан штрихами на рис.6) получаем

$$\frac{dP_a/dH}{dP_b/dH} = \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{23}} = -\frac{l_y}{l_x} = -1.8. \quad (20)$$

Отсюда следует, что  $\varphi = -60^\circ$ , это соответствует значению угла, полученному из данных по нейтронографии (направление  $[110]_h$  на рис.1б) [20].

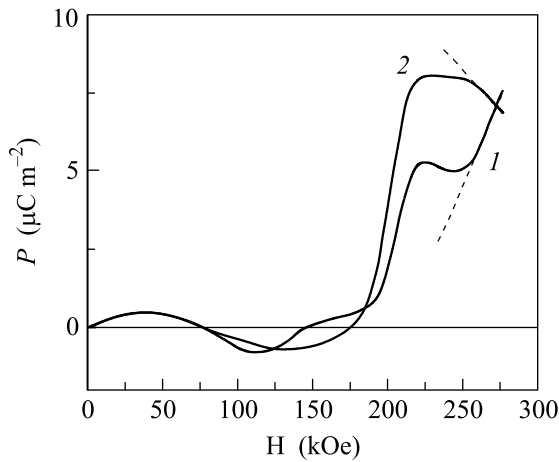


Рис.6. Экспериментальные кривые для поляризации вдоль различных направлений как функции магнитного поля  $H \parallel c$  при температуре 18 К: кривая 1 – в направлении оси  $b$  кристалла, 2 – в направлении оси  $a$  кристалла. Штриховые линии показывают наклон линейных зависимостей при  $H > 250$  кЭ, которые были использованы для вычисления производных  $dP_a/dH$  и  $dP_b/dH$  в формуле (20)

Измерения [27, 30, 31] проводились в импульсных полях. Проведенные в последнее время эксперименты по наблюдению антиферромагнитного резонанса феррита висмута в постоянном магнитном поле показали, что спектр собственных частот существенно изменяется вблизи отметки  $H_c = 180$  кЭ (рис.7), что авторы эксперимента связывают с магнитным фазо-

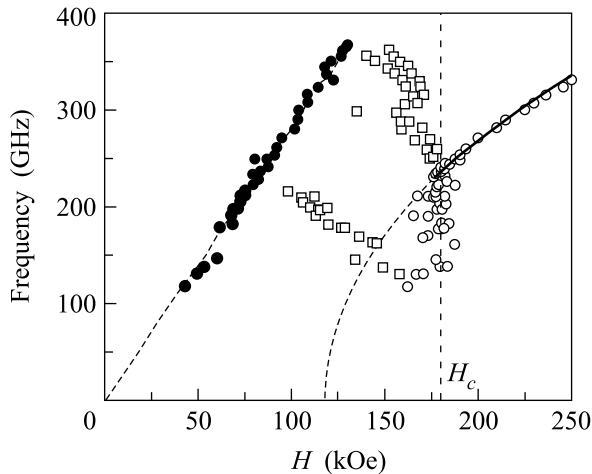


Рис.7. Зависимости частот антиферромагнитного резонанса от магнитного поля  $H$  ( $T = 4.2$  К) [32]

вым переходом от пространственно модулированной структуры к однородной [32]. Также показано, что фазовый переход сопровождается значительным гистерезисом резонансной линии при возрастании и убы-

вании поля (рис.8). Найденное путем аппроксимации экспериментальных зависимостей в полях выше кри-

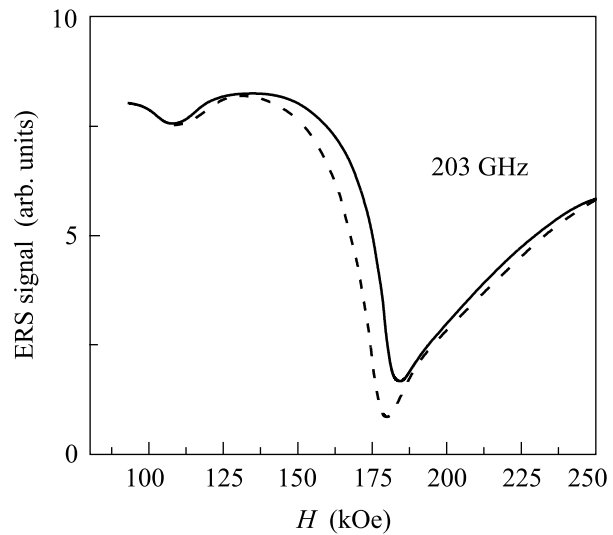


Рис.8. Магнитный гистерезис пика поглощения. Сплошная линия – результаты измерения в возрастающем магнитном поле, штриховая – в убывающем

тического значения МЭ коэффициента  $3.3 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$  находится в хорошем согласии со значением гигантского МЭ эффекта в тонких пленках феррита висмута [33].

**V. Слабый ферромагнетизм.** Как было показано при симметричном анализе свойств кристалла, в феррите висмута допустимо существование слабого ферромагнетизма, обусловленного скосом намагниченностей подрешеток  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$ .

Спонтанная намагниченность (2) зависит от взаимного расположения векторов поляризации и антиферромагнетизма, и пропорциональна синусу угла между поляризацией и вектором антиферромагнетизма:

$$m \sim PL \sin \theta. \quad (21)$$

Отсюда следует, что угол скоса  $\varphi$  между намагниченностями подрешеток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  определяется следующим образом:

$$\varphi = m/L \sim \sin \theta, \quad (22)$$

то есть максимален, когда вектор антиферромагнетизма перпендикулярен главной оси кристалла, и равен нулю, когда он параллелен ей.

Наличие пространственно модулированной структуры приводит к периодическому изменению угла скоса подрешеток, так что среднее значение намагниченности (21) за период циклоиды равно нулю.



Естественно предположить, что в полях выше критического  $H_c$ , когда пространственно модулированная структура разрушается и устанавливается однородное антиферромагнитное упорядочение, можно ожидать появления спонтанной намагниченности.

В самое последнее время [34] были проведены измерения зависимости намагниченности  $\text{ViFeO}_3$  от магнитного поля (рис.9). Измерения велись при  $T =$

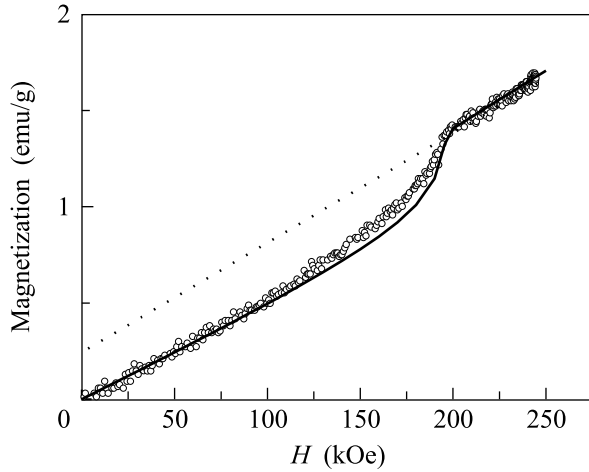


Рис.9. Зависимость намагниченности феррита висмута от магнитного поля при 10 К [34]. Точками обозначена экспериментальная кривая, полученная в поле, ориентированном вдоль направления  $[001]_c$ , сплошная линия – теоретическая зависимость (формула 28)

$= 10$  К для направления  $[001]_c$  (вдоль ребра кристалла с естественными гранями, по форме близкими к граням куба). Идентичные кривые намагничивания получены и для направлений  $[100]_c$  и  $[010]_c$ . Измерения в геометрии  $\mathbf{H} \parallel c$  не проводились вследствие недостаточной чувствительности установки (для этого пришлось бы использовать ориентированные образцы малых размеров).

Видно, что кривая намагничивания при значениях поля, близких критическому  $H_c \sim 200$  кЭ резко изменяет свой ход, что связано с подавлением магнитным полем циклоиды и переходом кристалла в однородную антиферромагнитную фазу.

Экспериментальная зависимость намагниченности в диапазоне малых и больших полей хорошо описывается линейными зависимостями:

$$M = \chi \cdot H, \quad H < 100 \text{ Э}, \quad (23a)$$

$$M = M_{[001]}^{\text{spont}} + \chi_{\perp} H, \quad H > H_c, \quad (23b)$$

то есть в полях, выше критического  $H_c$  в феррите висмута наблюдается возникновение спонтанной намагниченности  $M_{[001]}^{\text{spont}} = 0.25 \pm 0.02 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  ( $1.95 \pm$

$\pm 0.15 \text{ Гс}$ ), а зависимость от поля описывается линейной функцией с коэффициентом наклона, равным восприимчивости материала в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма,  $\chi_{\perp} = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г} \cdot \text{Э}$  [35]. В малых полях ( $H < 100$  кЭ) зависимость намагниченности от поля хорошо описывается прямой пропорциональностью, где величина восприимчивости  $\chi$  составляет примерно 5/6 от величины полной восприимчивости  $\chi_{\perp}$ . В области промежуточных полей ( $100 \text{ кЭ} < H < 200 \text{ кЭ}$ ) зависимость становится сильно нелинейной.

Наблюдаемая экспериментальная кривая может быть объяснена зависимостью средней за период циклоиды спонтанной намагниченности  $\langle M^{sp} \rangle$  и индуцированной магнитным полем  $M^H$  намагниченности от внешнего поля  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{M}(H) = \langle \mathbf{M}^{\text{spont}} \rangle(H) + \mathbf{M}^H(H). \quad (24)$$

Учитывая, что поле в эксперименте направлено вдоль оси  $[001]_c$ :  $\mathbf{H} = (H\sqrt{2}/\sqrt{3}, 0, H/\sqrt{3})$ , для полной намагниченности вдоль направления  $[001]_c$  имеем:

$$M_{[001]}(H) = M_{[001]}^{\text{spont}} \langle \sin \theta \rangle_{\lambda} + \underbrace{\frac{2}{3} \chi_{\perp} H}_{M_{x[001]}^H} + \underbrace{\frac{1}{3} \chi_{\perp} H \langle \sin^2 \theta \rangle_{\lambda}}_{M_{z[001]}^H}, \quad (25)$$

где  $\theta$  – угол между направлением спонтанной поляризации  $P_z$  ( $c$ -ось) и вектором антиферромагнетизма,  $M_{x[001]}^H$  и  $M_{z[001]}^H$  – проекции компонент  $M_x$  и  $M_z$  на направление  $[001]_c$  (рис.10). Формула (25) позво-

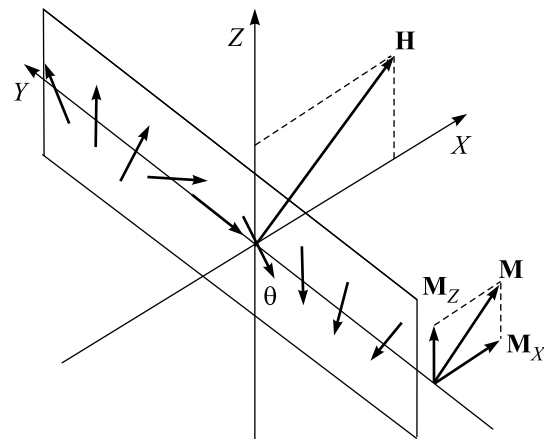


Рис.10. Циклоидальная спиновая структура во внешнем магнитном поле. Направления магнитного поля  $\mathbf{H}$  и намагниченности  $\mathbf{M}$  различаются в силу анизотропии пространственно модулированной спиновой структуры

ляет объяснить экспериментально наблюдаемые зависимости (23). Усредненные по пространственному

периоду  $\lambda$  значения синуса  $\langle \sin \theta(y) \rangle_\lambda$  и квадрата синуса  $\langle \sin^2 \theta(y) \rangle_\lambda$  различны в случае малых,  $H \approx 0$ , и больших  $H \rightarrow H_c$ , поля и меняются в пределах (0, 1) и (1/2, 1), соответственно. Зависимость (25) переходит в (23а) при  $H \rightarrow 0$ , и в (23б) при  $H \rightarrow H_c$ .

**VI. Тороидное упорядочение.** Измерения зависимости электрической поляризации от магнитного поля позволили наблюдать возникновение тороидного момента при магнитном фазовом переходе в феррите висмута [31].

Для нахождения тороидного момента в  $\text{BiFeO}_3$  была исследована пропорциональная ему антисимметричная часть компонент тензора линейного МЭ эффекта в полях  $H$ , больших поля фазового перехода  $H_c$ , при ориентации магнитного поля в базисной плоскости под углом  $45^\circ$  к осям  $a$  и  $b$  кристалла. Такая ориентация поля позволяет измерять компоненты поляризации  $P_a(H)$  и  $P_b(H)$  при одинаковых магнитных состояниях образца.

При указанной выше ориентации поля и  $H > H_c$  вектор антиферромагнетизма ориентирован вдоль оси третьего порядка  $L \parallel c$  ( $L_x = L_y = 0$ ), кристалл относится к магнитному классу  $3m$ , так что единственными отличными от нуля компонентами являются  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  (см. (4)), причем

$$\alpha_{12} = -\alpha_{21}. \quad (26)$$

Матрица квадратичного по магнитному полю МЭ эффекта  $\beta_{ijk}$  имеет более громоздкий вид, при этом из существенных для данного случая элементов матрицы отличны от нуля следующие:

$$\beta_{111} = \gamma_1, \quad \beta_{122} = \beta_{212} = \beta_{221} = -\gamma_1. \quad (27)$$

Таким образом, с учетом  $H_a = H_b = H/\sqrt{2}$  получаем:

$$P_a = \frac{\alpha_{12}}{\sqrt{2}} H, \quad P_b = \frac{\alpha_{21}}{\sqrt{2}} H - \gamma_1 H^2. \quad (28)$$

Из обработки “хвостов” экспериментальных кривых (рис.11) линейной (для  $P_a(H)$ ) и квадратичной (для  $P_b(H)$ ) аппроксимациями (аппроксимирующие прямая и парабола изображены штриховыми линиями) были найдены следующие значения МЭ коэффициентов:

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= -(0.029 \pm 0.003) \cdot 10^{-6} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{кЭ}), \\ \alpha_{21} &= +(0.032 \pm 0.003) \cdot 10^{-6} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{кЭ}), \\ \gamma_1 &= 5 \cdot 10^{-11} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{кЭ}^2), \end{aligned} \quad (29)$$

Таким образом, в полном согласии с соотношением (29) найденные значения компонент  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  отличаются только знаком и в пределах погрешностей равны по модулю. Асимметрия недиагональных компонент тензора линейного МЭ эффекта свидетельствует

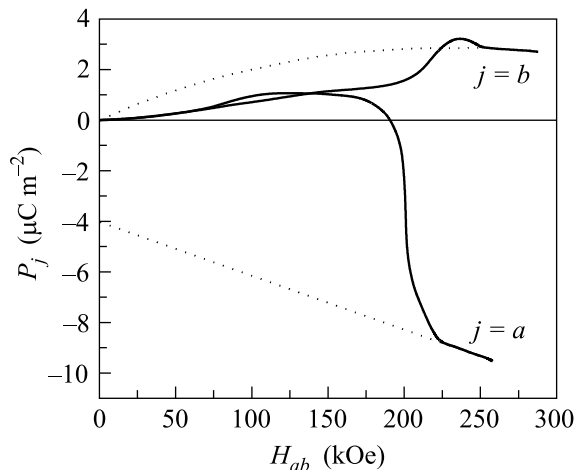


Рис.11. Зависимости поляризации вдоль направлений  $a$  и  $b$  от поля, приложенного в базисной плоскости под углом  $45^\circ$  к оси  $a$  [31]. Пунктирные кривые – теоретические зависимости в соответствии с формулами (28)

о возникновении тороидного момента  $T_z \sim (\alpha_{12} - \alpha_{21})$  при разрушении циклоиды.

**VII. Новые материалы с гигантским магнитоэлектрическим эффектом.** Помимо приложения сильных магнитных полей, существуют и другие способы подавления пространственно модулированной структуры. Одним из них является замещение ионов висмута редкоземельными ионами. Соединения с формулой  $\text{RFeO}_3$  (редкоземельные ортоферриты) также имеют перовскитовую структуру, но орторомбически искаженную. Введение редкоземельных примесей в феррит висмута может увеличить константу анизотропии настолько, что существование пространственно модулированной структуры станет энергетически невыгодно. Измерения зависимостей поляризации от магнитного поля в соединениях  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Dy}, 0.4 < x < 0.5$ ), проводимые в работах [35–38], показали наличие линейного МЭ эффекта вплоть до температур жидкого азота, что говорит о подавлении пространственно модулированной спиновой структуры в этом виде соединений. Измерения поляризации в высоких полях для феррита висмута с меньшим содержанием ионов лантана ( $x < 0.3$ ) показали, что при таких концентрациях примеси пространственно модулированная структура сохраняется, но наличие лантановых добавок приводит к уменьшению поля перехода из пространственно модулированного в однородное состояние [37, 38].

Интересные результаты получены в тонких пленках феррита висмута размером 50–500 нм [33], в которых наблюдался МЭ эффект  $dE/dH = 3 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ ,

на порядок превосходящий наблюдаемый в классическом магнитоэлектрике хромите. В принятой терминологии такие эффекты называют гигантскими. Разрушение пространственно модулированной структуры в них, возможно, происходит вследствие напряжений, возникающих при выращивании эпитаксиальных пленок, которые через магнитострикционный или пьезоэлектрический механизмы могут создать критические для фазовых переходов напряженности магнитного и электрического полей.

Внимание исследователей, занятых поиском материалов с гигантским МЭ эффектом, привлекают также твердотельные растворы на основе феррита висмута  $\text{BiFeO}_3 - x\text{PbTiO}_3$  с замещением ионов висмута лантаном [39]. В таких соединениях вблизи границы фазового перехода от орторомбической к тетрагональной фазе (содержание  $\text{PbTiO}_3$ :  $x \sim 30\%$ ) [40] наблюдаются аномально большие значения электрической поляризации и возникновение спонтанной намагниченности [39]. Эти два явления могут служить косвенным свидетельством существования достаточного большого МЭ эффекта в этих материалах.

**VIII. Заключение.** Методом симметричного анализа рассмотрены магнитные и магнитоэлектрические свойства антиферромагнетиков. Показано, что нарушение инверсионной симметрии в антиферромагнетике феррите висмута,  $\text{BiFeO}_3$ , как в кристаллической, так и в магнитной структурах приводит к уникальной возможности одновременного существования линейного МЭ эффекта и слабого ферромагнитного момента в  $\text{BiFeO}_3$ , что для обычных антиферромагнетиков принципиально невозможно. Наличие поляризации, нарушающей центральную симметрию кристалла, проявляется также в существовании неоднородного МЭ взаимодействия (инварианта Лифшица), что приводит к образованию пространственно модулированной спиновой структуры в материале. Необходимым условием проявления линейного МЭ эффекта, спонтанной намагниченности и тороидного момента является разрушение пространственно модулированной спиновой структуры. Одним из способов подавления спиновой циклоиды является приложение сильных магнитных полей, в которых происходит фазовый переход из пространственно модулированного состояния в однородное состояние, сопровождаемый возникновением всех трех эффектов. Другие методы подавления спиновой циклоиды (замещение ионов висмута редкоземельными ионами, изготовление эпитаксиальных пленок феррита висмута) позволили получить гигантский МЭ эффект, на порядок превосходящий наблюдаемый ранее.

1. L. Neel and R. Pauthenet, CR **234**, 2172 (1952).
2. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, ЖЭТФ **31**, 579 (1956).
3. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957); F. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
4. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **37**, 881 (1959).
5. Д. Н. Астров, ЖЭТФ **38**, 984 (1960).
6. V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder, Phys. Rev. Lett. **6**, 607 (1961).
7. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **33**, 807 (1957).
8. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ **38**, 1088 (1960).
9. A. S. Borovik-Romanov and B. E. Javelov, Proc. 3rd Reg. Conf. Magn, Prague, 1963, p. 81.
10. Н. Ф. Харченко, А. В. Бибик, В. В. Еременко, Письма в ЖЭТФ **42**, 533 (1985).
11. В. С. Островский, В. М. Локтев, Письма в ЖЭТФ **26**, 134 (1977).
12. C. Leykuras, H. Legal, D. Minella et al., Physica **B89**, 43 (1977).
13. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, Известия АН СССР, серия физ. **27**, 1487 (1963).
14. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, ЖЭТФ **45**, 349 (1963).
15. К. Б. Власов и др., Динамические и кинетические свойства магнетиков, под ред. С. В. Вонсовского, Е. А. Турова, М.: 1986.
16. Е. А. Туров, Кинетические, оптические, акустические свойства антиферромагнетиков, Свердловск, 1990.
17. J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, Solid State Commun. **8**, 1073 (1970).
18. С. В. Киселев, Р. П. Озеров, Г. С. Жданов, ДАН СССР **145**, 1255 (1962).
19. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).
20. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, J. Phys. C, Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
21. А. В. Залесский, А. К. Звездин, А. А. Фролов, А. А. Буш, Письма в ЖЭТФ **71**, 682 (2000).
22. А. В. Залесский, А. А. Фролов, А. К. Звездин и др., ЖЭТФ **122**, 116 (2002).
23. А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич, А. А. Буш, ФТТ **45**, 134 (2003).
24. Е. А. Туров, УФН **164**, 325 (1994).
25. V. L. Ginzburg, A. A. Gorbatsevich, Yu. V. Kopaev, and B. A. Volkov, Solid State Comm. **50**, 339 (1984).
26. H. Schmid, Ferroelectrics **252**, 41 (2001).
27. Ю. Ф. Попов, А. К. Звездин, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **57**, 65 (1993).
28. I. Sosnowska and A. K. Zvezdin, JMMM **140-144**, 167 (1995).
29. M. M. Tehrani, N. F. Kubrakov, and A. K. Zvezdin, Ferroelectrics **204**, 181 (1997).
30. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, and A. K. Zvezdin, Ferroelectrics **162**, 135 (1994).

31. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, С. С. Кротов и др., ФНТ **27**, 649 (2001).
32. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov et al., Phys. Rev. **B69**, 064114 (2004).
33. J. Wang, H. Zheng, V. Nagarajan et al., Science **299**, 1719 (2003).
34. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, A. K. Zvezdin et al., *Magnetoelectronic phenomena in Crystals*, Ed. Manfred Fiebig, Kluwer Academic Publishers, 2004.
35. Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvezdin et al., Phys. Lett. **A158**, 491 (1991).
36. В. А. Мурашев, Д. Н. Раков, И. С. Дубенко и др., Кристаллография **35**, 912 (1990).
37. А. М. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, and A. K. Zvezdin, Physica **B211**, 327 (1995).
38. Г. П. Воробьев, А. К. Зvezдин, А. М. Кадомцева и др., ФТТ **37**, 2428 (1995).
39. Naigang Wang, J. Cheng, A. Pyatakov et al., submitted to J. Appl. Phys.
40. С. А. Федулов, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, Кристаллография **7**, 77 (1962).