

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ И НЕ ТОЛЬКО: ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ МАГНИТНЫХ ТЕКСТУР

*Д. И. Хомский\**

*И. Институт физики, Кельнский университет  
50937, Кельн, Германия*

Поступила в редакцию 30 октября 2020 г.,  
после переработки 20 ноября 2020 г.  
Принята к публикации 20 ноября 2020 г.

Представлен краткий обзор многих нетривиальных эффектов, обусловленных взаимосвязью электрических и магнитных степеней свободы в твердых телах, начало изучения которой было положено И. Е. Дзялошинским в 1959 году. Кратко рассмотрены основные физические свойства мультиферроиков, мы остановимся на различных эффектах в других системах, основанных на тех же физических механизмах, которые действуют в мультиферроиках. В частности, эти механизмы приводят к нетривиальным электрическим свойствам различных магнитных текстур, таких как образование диполей на магнитных монополях в спиновом льде, на некоторых доменных стенках в обычных ферромагнетиках, на скирмионах и т. д. Также кратко обсуждается обратный эффект: появления магнитных монополей на электрических зарядах в магнитоэлектриках. Такая необычная электрическая активность различных магнитных текстур проявляется во многих физических свойствах этих материалов и может иметь прикладное значение.

*Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 90-летию И. Е. Дзялошинского*

DOI: 10.31857/S0044451021040015

Электричество и магнетизм представляют собой две стороны одного и того же физического явления, что следует, например, из уравнений Максвелла. Их сильное взаимное влияние играет большую роль как в фундаментальной физике, так и для практических приложений. Очередным поворотом в этой истории стало быстрое развитие спинтроники [1,2], новой прикладной области, в которой используется не только заряд, но и спин электронов. Развитие этой области до современного состояния можно проследить от основополагающих работ И. Э. Дзялошинского по слабому ферромагнетизму, в которых введено понятие антисимметричного обмена — взаимодействия Дзялошинского или Дзялошинского–Мория (ДМ) [3], и почти одновременно им была предложена идея линейного магнитоэлектрического эффекта [4]. Обе эти статьи оказали сильное влияние на развитие магнетизма. В частности, вторая ста-

тья привела к впечатляющему развитию таких направлений, как магнетоэлектрики и мультиферроики [5–13]. Знания, полученные при изучении этих материалов, можно также применять для исследования многих других явлений, обусловленных взаимосвязью электрических и магнитных свойств материалов, причем не только в специальных магнитоэлектрических и мультиферроидных соединениях, но и в обычных магнитных материалах с различными видами магнитных текстур, таких как магнитные доменные стенки, дефекты, скирмионы и т. д., проявляющих нетривиальную электрическую активность. Это является темой данной статьи, которая частично носит характер краткого обзора, но также содержит некоторые новые результаты. Таким образом, в названии данной статьи «Мультиферроики и не только» акцент будет сделан на словах «не только». Следует также отметить, что в своих недавних работах Дзялошинский возвращается к этой теме [14–17] и, таким образом, его имя снова и снова возникает в этой области.

\* E-mail: khomskii@ph2.uni-koeln.de

## 1. МУЛЬТИФЕРРОИКИ: НЕМНОГО ИСТОРИИ

Начнем с очень краткого описания развития исследований в области мультиферроиков в моем представлении. Как упоминалось выше, настоящая деятельность в этой области началась с публикации основополагающей статьи Дзялошинского [4], хотя иногда также цитируется короткая фраза из гораздо более ранней статьи Пьера Кюри 1894 года [18], в которой он упомянул, что нетривиальные электрические и магнитные свойства в принципе могут совмещаться в одном материале. Но это было лишь общее заявление без привлечения каких-либо конкретных физических идей. После сделанного Дзялошинским утверждения (вслед за коротким замечанием, высказанным в книге [19]) о возможном существовании в определенных магнитных системах магнитоэлектрического эффекта, индуцированной магнитным полем электрической поляризации, и обратного эффекта индуцирования намагниченности электрическим полем, этот эффект был очень быстро обнаружен Астровым [20] в соединении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вскоре последовало довольно быстрое развитие данной проблемы, причем внимание привлекли не только магнетоэлектрики, в которых интересные эффекты возникают во внешнем поле, но и материалы, которые в основном состоянии в отсутствие внешних полей могут сочетать магнитные и сегнетоэлектрические свойства. Такие материалы получили название мультиферроиков [21]. Помимо чисто научного интереса, эти системы могут найти важное практическое применение, наиболее существенным из которых в настоящее время является потенциальная возможность электрического управления магнитной памятью в компьютерных запоминающих устройствах за счет эффектов, не связанных с использованием обладающих диссипацией электрических токов. Это по-прежнему служит основным стимулом подобных исследований.

Особенно активный поиск и изучение таких систем на ранней стадии исследований проводились в бывшем Советском Союзе, в основном двумя группами, Смоленского в Ленинграде, ныне Санкт-Петербург, и Веневцева в Москве, см., например, [22, 23]. В этих двух группах были открыты несколько мультиферроиков, но их прикладное значение ограничивалось либо низкими температурами, при которых такое состояние существовало, либо относительно слабой связью между электрической и магнитной подсистемами, что до настоящего времени остается основным препятствием для широ-

кого практического использования, хотя за последние годы в этом направлении был достигнут огромный прогресс. Но, помимо потенциальных приложений, изучение этих материалов выдвинуло ряд серьезных общезначимых вопросов. Одним из них было первоначальное наблюдение, что в одном из самых обширных классов материалов, перовскитах  $\text{ABO}_3$ , к которым принадлежит довольно много магнитных систем, включая хорошо известные мангниты с колоссальным магнитосопротивлением, такие как  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , а также большинство интересных и практически важных сегнетоэлектриков, начиная с  $\text{BaTiO}_3$ , существует поразительное “взаимное исключение”: материалы, в которых переходные металлы  $B$  имеют частично заполненные  $d$ -оболочки, являются магнитными, тогда как при незаполненной  $d$ -оболочке с конфигурацией  $d^0$  они, естественно, будут немагнитными, но могут оказаться сегнетоэлектриками. Удивительно, но между этими двумя большими классами материалов практически не было перекрытия: либо они были сегнетоэлектриками, либо магнетиками, но почти никогда не проявляли оба свойства одновременно. Такое  $d^n-d^0$ -разделение было замечено давно, но долгое время не привлекало внимания. Я помню, что примерно в 1996 году рассказал об этой проблеме и вообще о попытках объединить в одном материале (ферро)магнитные и сегнетоэлектрические свойства очень хорошему и чрезвычайно эрудированному физики Джорджу Завадскому, с которым мы оба работали в то время в Гронингском университете, и его реакция была весьма характерной: «Это ведь очень интересно! Почему мы ничего об этом не знаем?» Некоторое время спустя на программе по квантовому магнетизму в КИТР в Санта-Барбаре в 1998 году было организовано широкое обсуждение на тему возможного сосуществования электричества и магнетизма. Никола Спалдин (в то время Никола Хилл) рассказала на этой встрече о своих *ab-initio* расчетах одного «подозрительного» материала  $\text{BiNiO}_3$  [24], и мы обсудили это эмпирическое наблюдение о взаимном исключении сегнетоэлектричества (конфигурация  $d^0$ ) и магнетизма (конфигурация  $d^n$ ).

Следующий важный шаг был сделан в 2001 году, когда Никола организовала специальную сессию S21 на мартовском митинге Американского физического общества, посвященную обсуждению мультиферроиков [25]. Можно сказать, что эта сессия действительно привела к возрождению интереса к этой проблеме и «прославила» мультиферроики. Действительно, в 2007 году на мартовском митинге APS было уже 7 специальных сессий по мультиферрои-

кам — сессий, а не докладов! В 2008 году термин «мультиферроики» присутствовал уже в названии 12 сессий мартовского митинга. А началось все с первой специальной сессии на мартовском митинга 2001 года.

Однако наиболее важным был экспериментальный прогресс в этой области, достигнутый несколько позже, в основном тремя группами. В работе [26] были обнаружены замечательные мультиферроидные свойства соединения  $TbMnO_3$ , а в работе [27] — соединения  $Tb_2Mn_2O_5$ . Фактически это стало открытием мультиферроиков нового вида, которые теперь называют мультиферроиками II типа — систем, в которых сегнетоэлектричество возникает вследствие определенного магнитного упорядочения, в отличие от мультиферроиков I типа, в которых сегнетоэлектричество и магнетизм появляются независимо, и чаще всего за них отвечают различные подсистемы и ионы. Третьим прорывом стал синтез группой Рамеша тонких пленок классического мультиферроика I типа  $BiFeO_3$  [28], до сих пор остающегося системой с наилучшими характеристиками и, наверное, с лучшими перспективами для практического применения (если говорить об одном материале, а не о композитных системах, таких как, например, многослойные структуры, состоящие из хороших сегнетоэлектриков и хороших ферромагнетиков). Пленки, выращенные в группе Рамеша, обладали весьма впечатляющими свойствами, демонстрируя гораздо более сильные эффекты, чем имеющиеся в то время объемные кристаллы  $BiFeO_3$  (хотя сейчас люди достигают таких характеристик и в объемном  $BFO$ ). Эти три экспериментальных прорыва наряду с осознанием некоторых фундаментальных теоретических проблем и задач привели к возрождению общего интереса к мультиферроикам и быстрому прогрессу в этой области. В настоящее время обнаружено много новых систем, и, наверное, можно сказать, что основные физические механизмы, обуславливающие это явление, уже поняты, хотя постоянный прогресс в этой области все еще продолжается, обнаруживаются новые материалы и новые явления. Помимо исследования собственно мультиферроиков, опыт и знания, приобретенные при их изучении, могут применяться для описания похожих явлений в других материалах. В этой статье я попробую обобщить некоторые из новых достижений, хотя, конечно, невозможно полностью охватить эту очень обширную область. Существует достаточно много общих обзорных работ по мультиферроикам [5–13], раздел по мультиферроикам включен в книгу [29], а также издана специальная книга по

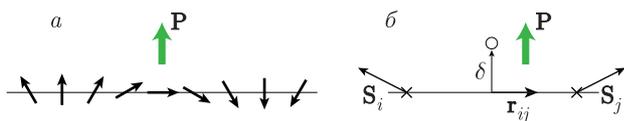
этим системам [30]. В данной работе я не буду подробно обсуждать эти явления, а больше сосредоточусь на «побочных эффектах» таких исследований, в основном, на относительно качественном уровне, уделив внимание тому, что происходит «за пределами мультиферроиков». Однако сначала будет сделан краткий обзор основных эффектов и механизмов самих мультиферроиков.

## 2. МУЛЬТИФЕРРОИКИ: ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мультиферроики можно условно разделить на две большие группы [11]. В первую группу, которую можно назвать мультиферроиками I типа, входят материалы, в которых магнетизм и сегнетоэлектричество хотя и взаимосвязаны, но проявляются независимо и обусловлены разными механизмами и подсистемами. В этих материалах значения критических температур магнитного и сегнетоэлектрического переходов часто бывают довольно высокими, причем сегнетоэлектрический переход обычно происходит при более высоких температурах. Лучшими примерами мультиферроиков I типа являются уже упомянутый  $BiFeO_3$ , в котором  $T_{FE} = 1100$  К и  $T_N = 643$  К, а также гексагональные манганиты  $RMnO_3$  ( $R$  — редкоземельный элемент) с  $T_{FE} \sim 1000$  К и  $T_N \sim 100$  К. Магнитная и сегнетоэлектрическая степени свободы в этих системах, разумеется, связаны, но эта связь обычно довольно слабая.

В мультиферроиках II типа сегнетоэлектричество наводится определенным типом магнитного упорядочения. Первыми открытыми мультиферроиками этого класса стали  $TbMnO_3$  [26] и  $TbMn_2O_5$  [27]. Парамагнитное состояние в этих системах не является сегнетоэлектрическим, однако сегнетоэлектрическая поляризация может возникать при определенном типе магнитного упорядочения. Именно эти новые материалы вызвали основной общезначимый интерес и привели к появлению нескольких новых физических концепций. Благодаря сильной внутренней связи магнетизма и сегнетоэлектричества эти материалы могут оказаться более многообещающими с практической точки зрения. Однако, к сожалению, большинство из них имеют относительно низкие значения критических температур, ниже которых наблюдается сосуществование сегнетоэлектричества и магнетизма.

Появление электрической поляризации в некоторых конкретных магнитоупорядоченных состояниях в мультиферроиках II типа можно объяснить



**Рис. 1.** *a* — Циклоидная магнитная структура и суммарная электрическая поляризация. *б* — Механизм возникновения дипольного момента (обратный механизм Дзялошинского) или поляризации для пары спинов, см. выражение (1). Крестиками обозначены положительно заряженные ионы переходного металла, а кружком, например, ион  $O^{-2}$ . Жирная зеленая стрелка показывает направление электрического дипольного момента или электрической поляризации

за счет двух основных механизмов. Одним из них является обычная магнитострикция: определенное магнитное упорядочение может нарушать инверсию, а соответствующее искажение решетки за счет магнитострикции в некоторых магнитных структурах может привести к появлению электрической поляризации (см., например, [31]). Этот механизм не требует наличия спин-орбитального взаимодействия. Другой, более распространенный и более интересный механизм в мультиферроиках II типа связан с релятивистским спин-орбитальным взаимодействием и больше напоминает изначальный механизм магнитоэлектричества, предложенный Дзялошинским. Существует несколько разновидностей этого механизма (см., например, [32, 33]). Наиболее распространенным и важным для выхода «за рамки мультиферроиков» является механизм возникновения электрической поляризации в магнетиках с циклоидной магнитной структурой. Этот механизм был описан в рамках микроскопического подхода в работе [34], а также получен с использованием разложения Ландау в работе [35]. Согласно этой теории, если спины двух соседних магнитных ионов неколлинеарны, для этой пары ионов возникнет электрическая поляризация, пропорциональная

$$\mathbf{P}_{ij} = c \mathbf{r}_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j], \quad (1)$$

где  $c$  — некоторый коэффициент. Для циклоидной магнитной структуры, показанной на рис. 1*a*, возникает отличная от нуля полная поляризация, поэтому циклоидным магнетикам присущи свойства мультиферроиков.

Микроскопический механизм возникновения электрической поляризации был объяснен в работе [36]. По сути он представляет собой обратный эффект Дзялошинского. Как указано в работе [3], в некоторых особых группах симметрии для пары

ионов  $i, j$  существует антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского – Мория (ДМ):

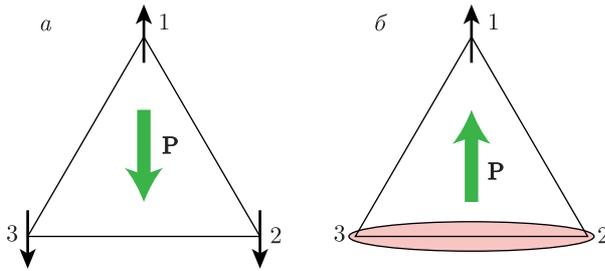
$$H_{DM} = -\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j). \quad (2)$$

Если вектор Дзялошинского  $\mathbf{D}$  отличен от нуля, это взаимодействие приводит к скосу соседних спинов. Также и наоборот, если спины по какой-либо причине неколлинеарны, то для выигрыша в энергии может оказаться выгодным искажение решетки со сдвигом ионов таким образом, чтобы сделать  $\mathbf{D} \neq \mathbf{0}$ . В типичных случаях, например, в перовскитах, обменное взаимодействие между ближайшими магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$  осуществляется за счет суперобмена через лиганд (например, ионы кислорода), расположенный между ними, см. рис. 1*б*. Если этот кислород расположен точно посередине связи  $(ij)$ , то по симметрии взаимодействие ДМ равно нулю [37]. Чтобы получить выигрыш в энергии ДМ (2), необходимо сместить такой кислород на некоторое расстояние  $\delta$  перпендикулярно связи  $(ij)$ , например, в направлении  $z$ , см. рис. 1*б*. Тогда возникает ненулевое взаимодействие ДМ с вектором  $\mathbf{D} \sim \mathbf{r}_{ij} \times \delta$ , так что теперь достигается выигрыш в энергии ДМ (2). Однако такое смещение отрицательно заряженных ионов кислорода в сторону от «центра тяжести» положительных зарядов ионов переходных металлов  $M_i$  и  $M_j$  создает электрический диполь или поляризацию в направлении  $z$ . Это обратный эффект Дзялошинского, который является основой мультиферроидного поведения во многих системах, и именно этот механизм может также привести к электрической поляризации различных магнитных текстур, таких как некоторые доменные стенки, скирмионы и т. д., что будет широко «использовано» в дальнейшем изложении.

### 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ СВЯЗИ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА И МАГНЕТИЗМА

Обычно появление электрической поляризации в магнитоэлектриках и мультиферроиках связано с соответствующими сдвигами ионов в решетке. Однако такая связь может возникнуть за счет чисто электронного механизма. В частности, этот механизм может работать во фрустрированных системах на основе треугольников из ионов переходных металлов (см. рис. 2). Если описывать  $d$ -электроны в таком треугольнике с помощью обычной модели Хаббарда

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (3)$$



**Рис. 2.** Образование электрической поляризации в треугольниках с определенной спиновой структурой. Овалом на панели *б* изображено синглетное состояние спинов  $\mathbf{S}_2$ ,  $\mathbf{S}_3$ , для которого  $\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 = \mathbf{0}$  и  $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 = -\frac{3}{4}$  (см. выражение (4))

то можно показать, что для определенных магнитных текстур (спиновых корреляционных функций) в треугольнике возникает перераспределение зарядов таким образом, что в отличие от обычных моттовских изоляторов заряд на узле  $i$  не равен в точности 1, а может оказаться больше или меньше 1. Соответственно, в данном случае на таком треугольнике образуется электрический диполь, величина и направление которого определяется спиновой структурой. Таким образом, мультиферроидное поведение обусловлено чисто электронным механизмом.

В работе [38] (см. также [39]) показано, что для треугольника при вычислении в модели (3) (для одного электрона на узел с сильными корреляциями  $t/U \ll 1$ ) до третьего порядка по  $(t/U)$ , заряд на узле 1 равен

$$n_1 \sim 1 + K [\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) - 2\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3], \quad K = 8t^3/U^2. \quad (4)$$

Аналогичные выражения получаются для  $n_2$ ,  $n_3$ . Таким образом, если входящая в выражение (4) спиновая корреляционная функция отлична от нуля, то в треугольнике возникает перераспределение заряда и образуется электрический дипольный момент (см. рис. 2). Этот эффект кажется довольно маленьким,  $\sim t^3/U^2 \ll 1$ , однако можно показать, что такое же выражение справедливо в случае  $t \sim U$ , только с другим значением коэффициента  $K$  в выражении (4). Таким образом, в общем случае этот чисто электронный механизм наведения электронной поляризации определенной магнитной текстурой может быть весьма значительным. (На самом деле вклад искажений решетки в этом случае приводит к такому же выражению для поляризации с той же зависимостью от спиновой структуры [39].)

Достаточно интересно, что в такой же ситуации для некоторых спиновых текстур в треугольниках могут также возникать спонтанные круговые токи с

соответствующим орбитальным моментом. Эти токи существуют для некопланарных спинов и определяются выражением [38]:

$$j_{123} = C\kappa(123), \quad (5)$$

где  $\kappa$  — скалярная спиновая киральность

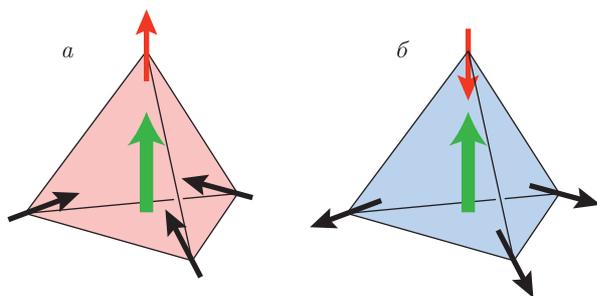
$$\kappa(123) = \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3). \quad (6)$$

Здесь коэффициент  $C$  в невырожденной модели Хаббарда равен  $C = 24et^3/hU^2$ . Таким образом, некопланарная спиновая текстура приведет к появлению не только фиктивного магнитного поля от фазы Берри [40], но также и реальных орбитальных токов и орбитальных моментов, пропорциональных скалярной спиновой киральности (6). Далее будут приведены примеры этого эффекта.

Физические механизмы, описанные в этом и предыдущих разделах, могут быть использованы для предсказания или объяснения не только некоторых свойств мультиферроиков, но также явлений, связанных со взаимодействием электрических и магнитных степеней свободы в других случаях. Это будет обсуждаться в следующих разделах.

#### 4. ДИПОЛИ НА МОНОПОЛЯХ В СПИНОВОМ ЛЬДЕ

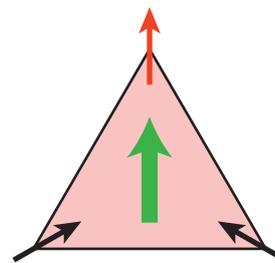
В некоторых фрустрированных системах (так называемом спиновом льде) было недавно обнаружено очень интересное явление образования возбуждений, обладающих свойствами магнитных монополей [41, 42]. После теоретического предсказания таких монополей они были обнаружены и широко изучены экспериментально (см., например, [43–45]). Подобные монополи были впервые предсказаны и наблюдались в спиновом льде на пироклорной решетке  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , состоящей из тетраэдров с изинговскими магнитными ионами (в данном случае диспрозия) в вершинах, магнитные моменты которых направлены к центру или от центра тетраэдров (рис. 3). Обычное основное состояние спинового льда соответствует конфигурации (2-in)–(2-out) (в каждом тетраэдре два момента направлены внутрь, два наружу); такое распределение спинов не является единственным и оказывается сильно фрустрированным. Конфигурация монополя, которая для обычного спинового льда является возбужденным состоянием при конечной температуре, но также может быть стабилизирована внешним магнитным полем, соответствует состоянию (3-in)–(1-out) (монополю  $\mu$  с магнитным зарядом внутри тетраэдра  $+2Q$ , где каждый спин представляется в виде



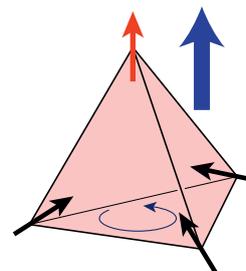
**Рис. 3.** Возникновение электрических диполей (жирные зеленые стрелки) для монополей (а) и антимонполей (б) на тетраэдрах с ионами металлов в вершинах, из которых образована пирохлорная решетка с состоянием спинового льда. Здесь и далее монополи изображены розовым, а антимонполю голубым цветом

пары магнитных зарядов  $(+Q, -Q)$ , или состоянию  $(1-in)-(3-out)$  (антимонполю  $\bar{\mu}$  с зарядом  $-2Q$ ). Такие монополи и антимонполю могут перемещаться в спиновом льде на пирохлорной решетке за счет переворачивания некоторых спинов, оставляя след из перевёрнутых спинов, но вследствие присущего состоянию спинового льда спиновому беспорядку, такие струны не обладают жесткостью (энергия не растет линейно с длиной струны, как в случае состояния с дальним порядком), т. е. между такими объектами отсутствует притяжение, поэтому монополи и антимонполю могут существовать в кристалле как независимые возбуждения.

Это относится к магнитным степеням свободы в таких системах. Однако в рамках подхода, описанного в предыдущем разделе [см. выражение (4)], можно показать, что в этом случае с каждым магнитным монополюм будет связан электрический диполь [46]. Действительно, из выражения (4) следует, что для обычных состояний спинового льда  $(2-in)-(2-out)$  [а также для состояний  $(4-in)$  или  $(4-out)$ ] суммарный дипольный момент отсутствует. Но из этого же выражения сразу видно, что в монополях и антимонполях будет ненулевой электрический дипольный момент (жирная зеленая стрелка), направленный в сторону «выделенного» спина (красная стрелка на рис. 3 — спин наружу в монополе, спин внутрь в антимонполе). (Поскольку выражение (4) является четным по спинам, переворот всех спинов при переходе от монополя к антимонполю не меняет направление диполя.) Такие электрические диполи на каждом магнитном монополе в обычном спиновом льде оказываются случайными и динамическими и вносят дополнительную электрическую активность в состояние с монополями. Такие



**Рис. 4.** Возникновение электрического диполя на магнитном треугольнике, из которых образованы кагоме-системы с состоянием спинового льда



**Рис. 5.** Спонтанный ток (тонкая круговая стрелка) и соответствующий орбитальный момент (жирная голубая стрелка) на магнитном монополе в пирохлорном спиновом льде. Поскольку выражение (6) нечетно по спинам, токи и орбитальные моменты в монополях и антимонполях направлены в разные стороны, в отличие от электрических диполей

диполи и их следствия действительно наблюдались экспериментально в  $Dy_2Ti_2O_7$  и  $Tb_2Ti_2O_7$  [47, 48]. В сильном магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel [111]$  на каждом узле спинового льда появляются упорядоченные монополи и антимонполю, и, соответственно, дипольные моменты на каждом тетраэдре будут упорядочены антисегнетоэлектрическим образом [46].

Аналогичный эффект должен существовать и в спиновом льде на решетке кагоме (рис. 4). В отличие от пирохлоров, здесь монополюльная  $[(2-in)-(1-out)]$  или антимонполюльная  $[(1-in)-(2-out)]$  конфигурации существуют на каждом треугольнике уже в основном состоянии. Поэтому из уравнения (4) следует, что на каждом треугольнике существуют электрические диполи. В реальном основном состоянии спинового льда спиновые конфигурации, то есть в данном случае монополи и антимонполю, являются случайными, поэтому связанные с ними диполи также будут случайными и флуктуирующими.

С помощью уравнений (5), (6) можно показать, что на магнитных монополях в пирохлорном спиновом льде также существуют спонтанные токи и орбитальные моменты (рис. 5). В состоянии спинового

льда с возбужденными монополями они являются случайными и динамическими. [Следует отметить, что в отличие от диполей, токи также существуют в тетраэдрах с обычной спиновой конфигурацией (2-in)–(2-out)].

### 5. ФРАГМЕНТИРОВАННЫЙ МОМЕНТ И ДИПОЛИ

Интересным поворотом в этой истории является сделанное недавно предположение [49] о том, что в спиновом льде может существовать новое состояние с фрагментированными спинами или магнитными моментами. Эта идея основана на разложении Гельмгольца намагниченности на безвихревую и бездивергентную компоненты, первая из которых фактически описывает распределение магнитных монополей — источников магнитного поля в системе.

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}_{\text{моно}} + \mathbf{M}_{\text{ice}} = -\nabla\rho + \text{curl} \mathbf{A}, \quad (7)$$

где  $\rho(\mathbf{r})$  — плотность магнитных зарядов («монополей»), а второе слагаемое представляет собой бездивергентную часть намагниченности, соответствующую исходной конфигурации спинового льда с состоянием (2-in)–(2-out) с нулевым полным магнитным зарядом на каждом тетраэдре. (Естественно, разложение (7) не противоречит уравнениям Максвелла, в частности  $\text{div} \mathbf{B} = 0$ , так как  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$  и  $\text{div} \mathbf{H} = -4\pi \text{div} \mathbf{M}$ , см., например, работу [50].) При этом наиболее интересной особенностью является возможность существования нетривиального частично упорядоченного состояния, в котором монополи и антимонполи существуют и полностью упорядочены в основном состоянии, тогда как сами спины по-прежнему разупорядочены (см. рис. 6 для спинового льда на решетке кагоме с фрагментированными моментами [51, 52]).

Возникает вопрос, что станет с дипольной электрической активностью в таком состоянии. Можно показать [53], что в таких состояниях диполи будут по-прежнему существовать, но не в свободном виде, а всегда объединенными в пары  $(\mathbf{d}, -\mathbf{d})$  (рис. 6). Таким образом, переход в состояние с фрагментированными моментами приводит к уменьшению электрической активности, например, микроволнового поглощения. Спонтанные токи и соответствующие орбитальные моменты на монополях также объединяются, в данном случае в пары  $(\mathbf{L}, \mathbf{L})$  с параллельными орбитальными моментами  $\mathbf{L}$  [53].

Существенной особенностью состояния с фрагментированными моментами в спиновом льде явля-

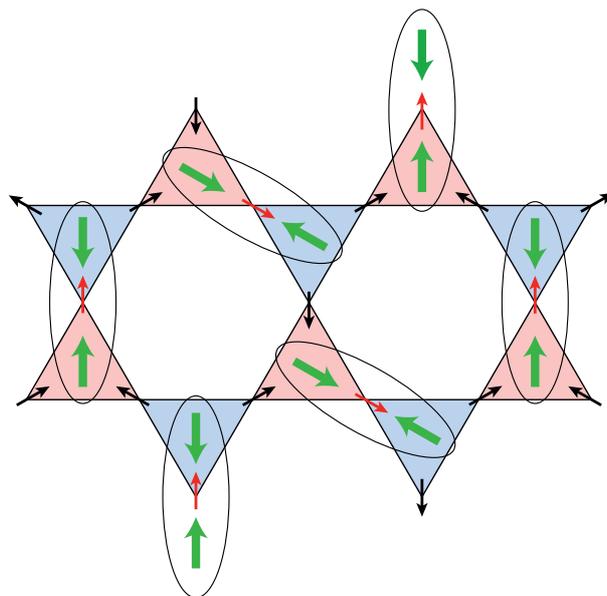
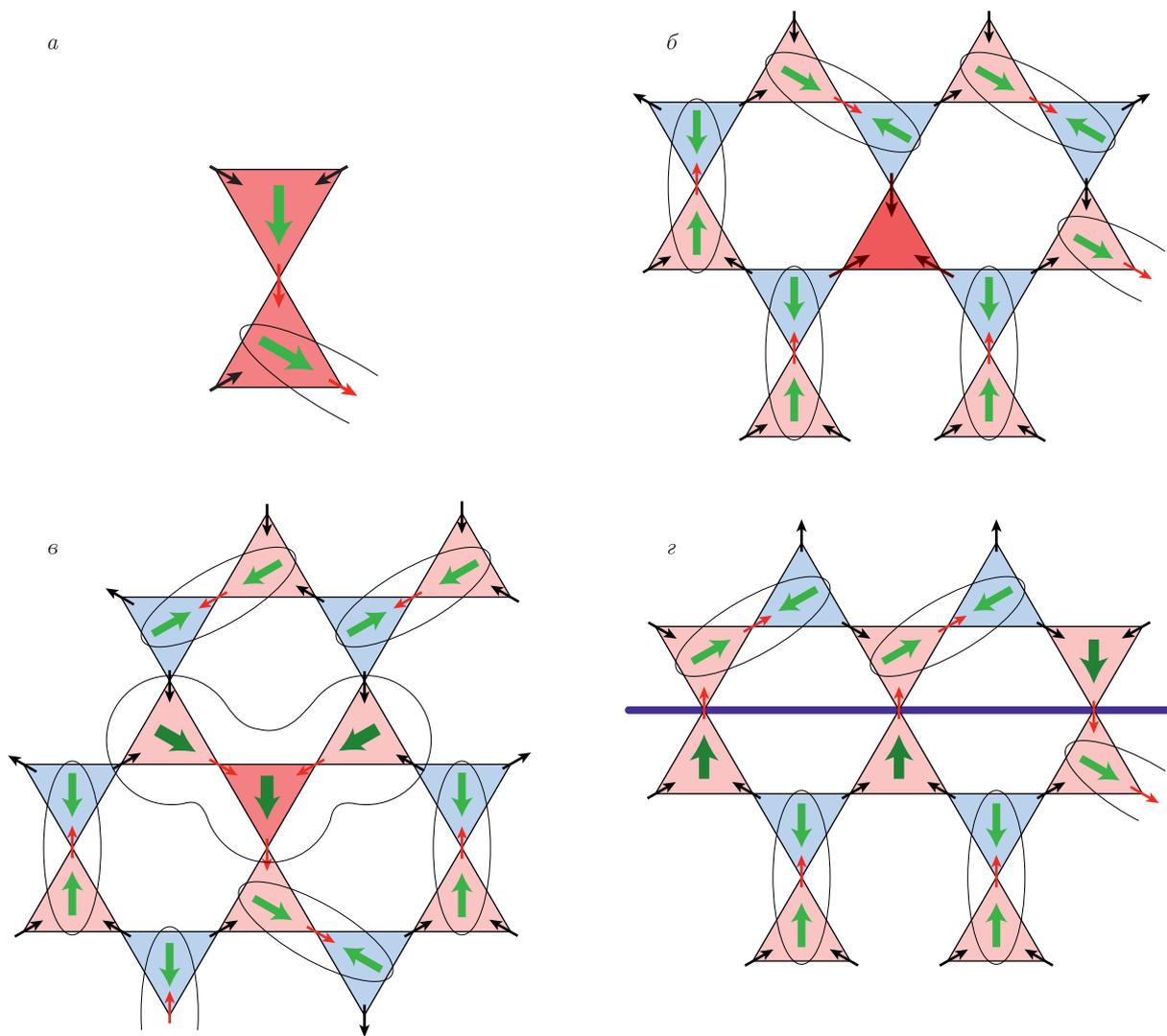


Рис. 6. Спиновый лед на решетке кагоме с фрагментированным моментом. В спиновом льде на пироклорной решетке такое состояние выглядит аналогично [49, 53]. Электрические диполи также показаны жирными зелеными стрелками

ется сосуществование в одной спиновой системе как упорядоченных (монополи), так и неупорядоченных (сами спины) компонент. Столь необычная ситуация определяет также необычные свойства дефектов и доменных границ в этих системах. В любом упорядоченном состоянии необходимо учитывать дефекты или возбуждения, нарушающие идеальный порядок, а также возникновение доменов и доменных стенок [54]. В данном случае можно также создавать точечные дефекты разных типов, например, «обратный» монополь, т. е. заменять антимонполь на монополь, или возбуждения нового типа, такие как состояние с тремя спинами внутрь («супермонополь» с магнитным зарядом  $3Q$  внутри треугольника) в спиновом льде на решетке кагоме, в котором на каждом треугольнике есть монополи и антимонполи (с зарядами  $\pm Q$ ) в упорядоченном состоянии с фрагментированными моментами. Можно также формировать доменные стенки в двухподрешеточном упорядоченном состоянии  $\mu - \bar{\mu}$  (такие как доменные стенки в антиферромагнетике). При этом все подобные дефекты или текстуры сосуществуют с сохранившимся спиновым беспорядком!

Можно показать, что такие дефекты или доменные стенки также могут изменять электрические свойства. На первый взгляд может показаться, что каждый такой дефект приводит к образованию сво-



**Рис. 7.** Электрические диполи на дефектах в состоянии спинового льда с фрагментированными моментами на решетке кагоме (в пирохлорах ситуация аналогична) [53]. *a* — Типичная ситуация для дефектов и доменных стенок: видно, что как минимум в одном из двух соседних треугольников с монополями имеется непарный диполь. *б* — «Супермонопольный» дефект (треугольник с тремя спинами внутрь). Путем перестановки спинов можно убрать непарные диполи. *в* — Образование непарных диполей при замене антимонполя на монополю. *г* — Один из типов доменной стенки в состоянии с упорядоченными монополями, на которой возникают непарные диполи

бодных диполей: в состоянии с фрагментированными моментами диполи объединяются в пары ( $\mathbf{d}, -\mathbf{d}$ ), дефекты удаляют из пары один диполь, а второй остается непарным. Но на самом деле это не всегда так. Например, «супермонополь» (состояние с тремя спинами внутрь на треугольнике в спиновом льде на решетке кагоме или с четырьмя спинами внутрь на тетраэдре в пирохлоре) не может создать такие свободные диполи: используя оставшуюся свободу спинов, можно «переставить» их таким образом, что свободные диполи исчезают, см. рис. 7б. Но другие

типы дефектов, например замена  $\mu$  на  $\bar{\mu}$ , обязательно приводят к образованию непарных диполей (даже сразу трех в спиновом льде на решетке кагоме, рис. 7в, и четырех в пирохлорах). Типичная конфигурация таких дефектов представляет собой пару соседних монополей, см. рис. 7а. Видно, что в таком случае должен возникнуть хотя бы один непарный диполь, что приводит к появлению непарных диполей на дефекте, изображенном на рис. 7в. Непарные диполи могут также возникать на доменных стенках различного типа, см., например, рис. 7г. Вероятно,

это можно использовать для управления, ориентирования и перемещения таких дефектов или доменных стенок с помощью (неоднородного) электрического поля, что потенциально может быть полезно для некоторых приложений.

## 6. ДИПОЛИ И МАГНИТНЫЕ ТЕКСТУРЫ В ОБЫЧНЫХ МАГНЕТИКАХ: ДОМЕННЫЕ СТЕНКИ, СКРМИОНЫ И Т. Д.

При рассмотрении мультиферроиков мы видели, что в определенных спиновых конфигурациях, например, циклоидных, должны возникать электрические диполи или поляризация, см. рис. 1а. Но такая же локальная спиновая конфигурация может существовать во многих других ситуациях, например, в доменных стенках неелевского типа в обычных ферромагнетиках (см. рис. 8). Магнитную структура такой доменной стенки можно представить в виде части циклоиды, т. е. согласно выражению (1) она также должна иметь отличную от нуля электрическую поляризацию [35]. Следовательно, можно подумать о воздействии на такие доменные стенки электрическим полем, что было предложено в работе [14]. Такая же идея возникла ранее у группы авторов из Московского университета, которые провели соответствующие эксперименты [55]. Используя пленки обычного магнитного граната, хорошего ферромагнитного изолятора с температурой  $T_c$  выше комнатной, авторам этой работы удалось наблюдать движение неелевских доменных стенок при приложении к образцу неоднородного электрического поля, просто создаваемого импульсом напряжения в заостренной медной проволоке, расположенной вблизи пленки (см. рис. 9): электрические диполи, существующие на неелевских доменных стенках, притягивались в область более сильного электрического поля вблизи острия. Этот идейно простой, но красивый эксперимент подтверждает основные физические идеи, впервые разработанные при изучении мультиферроиков, что теперь может быть использовано во многих других случаях.

На основе тех же физических принципов взаимосвязи магнитных и электрических степеней свободы в некоторых магнитных текстурах можно также объяснить эксперимент по созданию спиральных магнитных структур в тонких магнитных слоях на поверхности немагнитных металлов. Было обнаружено, что магнитная структура монослоя марганца на поверхности вольфрама оказывается циклоидальной вместо ожидаемой коллинеарной [56].

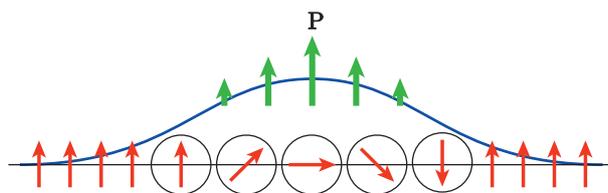


Рис. 8. Электрические диполи на неелевской доменной стенке в ферромагнетике

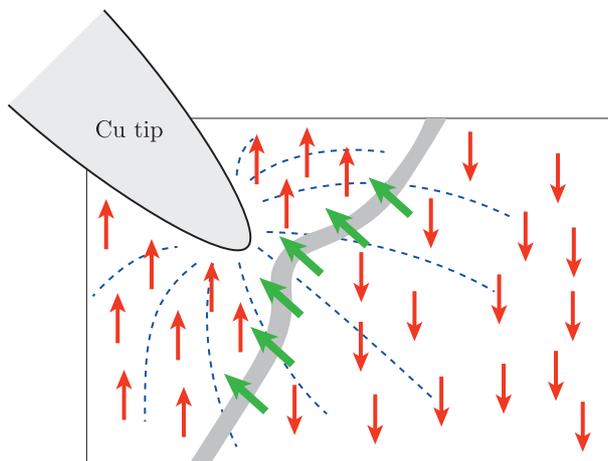
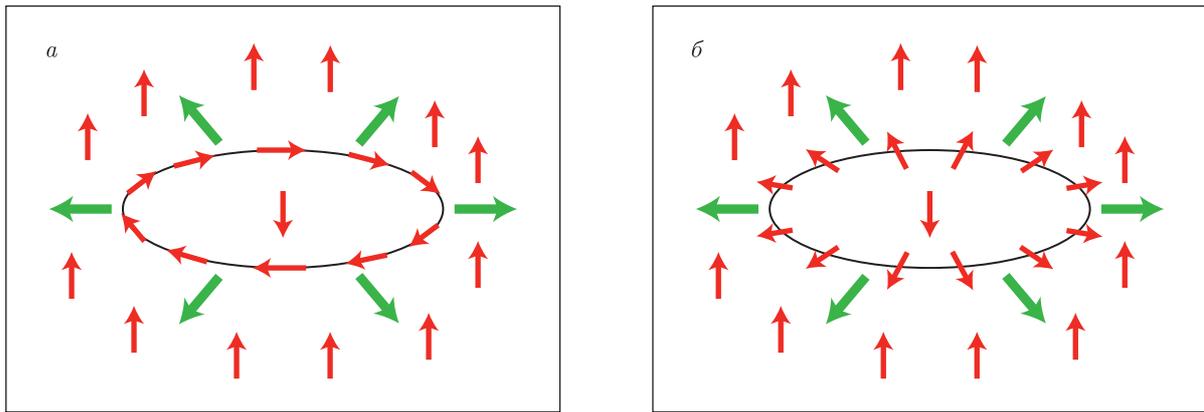


Рис. 9. Схема эксперимента из работы [55], показывающего движение доменной стенки неелевского типа в обычном ферромагнитном диэлектрике при приложении импульса напряжения, создающего неоднородное электрическое поле в образце. Красными стрелками показаны спины, жирные зеленые стрелки — электрические диполи на доменной стенке

Этот эффект был объяснен в работе [57] в рамках микроскопического подхода с учетом взаимодействия Дзялошинского–Мория, которое должно присутствовать на поверхности, которая, естественно, нарушает инверсию. Однако качественно этот эффект очень просто объясняется за счет того же механизма, что и возникновение электрической поляризации в циклоидальных структурах. Как показано на рис. 1а, циклоидальная структура приводит к возникновению электрической поляризации, направленной в плоскости циклоиды перпендикулярно ее направлению. Обратно, если в системе существует собственная поляризация или собственное электрическое поле, это приводит к образованию циклоидальной магнитной структуры. Такое электрическое поле всегда существует на поверхности металла из-за двойного слоя или перепада потенциала (работы выхода). Поэтому можно ожидать, что вместо коллинеарной магнитной структуры в этом случае возникнет циклоидальная структура с опре-



**Рис. 10.** Электрические диполи на скирмионах. Считается, что в объеме спины направлены вверх, а в центре скирмиона вниз. По мере приближения к центру спины (красные стрелки) поворачиваются таким образом, что на некоторой «средней» окружности оказываются в плоскости  $xy$ : *a* — блоховский скирмион, *б* — неелевский скирмион. Из выражения (1) следует, что в обоих случаях возникают радиальные электрические диполи (жирные зеленые стрелки)

деленным направлением вращения спинов. Именно это наблюдалось в работе [56]. Такое вращение спина связано с проигрышем в энергии анизотропии, поэтому слишком сильная анизотропия, например, легкоплоскостная (которая часто имеет место в магнитных пленках) может подавлять образование циклоид. Однако если анизотропия не слишком сильна, образование циклоид становится возможным. Помимо магнитных спиралей в подобных случаях могут возникать магнитные скирмионы, которые наблюдались в двойном слое железа на иридии [58].

Еще один интересный эффект на основе тех же физических принципов был обнаружен при приложении к системе неоднородного электрического поля. По сути этот эксперимент аналогичен описанному выше эксперименту группы МГУ. В работе [59] (см. также [60]) было обнаружено, что скирмионы можно создавать при помощи иглы туннельного микроскопа под электрическим напряжением, причем только при одной полярности. По крайней мере качественно это наблюдение можно снова объяснить описанным выше физическим механизмом. Существует два типа скирмионов: в одних спины вращаются как в блоховских доменных стенках, так что в середине скирмиона они направлены вдоль окружности, см. рис. 10*а*, а в других — как в неелевских доменных стенках, и тогда спины на «средней» окружности направлены от центра или к центру, см. рис. 10*б*. Используя выражение (1), можно показать [61], что в таких текстурах будут появляться локальные электрические диполи, причем в обоих случаях диполи будут направлены радиально (зе-

леные стрелки на рис. 10). (Для неелевских скирмионов также должна возникать полная поляризация, перпендикулярная плоскости скирмиона.) При приложении напряжения к наконечнику создается неоднородное электрическое поле. Его радиальная составляющая будет взаимодействовать с радиальными диполями скирмионов и, в зависимости от полярности, приведет либо к выигрышу, либо к проигрышу в энергии. Поэтому действительно можно ожидать, что поле одной полярности стабилизирует скирмионы под иглой, а поле противоположной полярности препятствует их возникновению. Эта простая картина может объяснить экспериментальное наблюдение [58].

## 7. ДИПОЛИ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ

С помощью использованного в предыдущем разделе подхода можно также предсказать нетривиальный эффект даже для обычных спиновых волн в ферромагнетиках. Боголюбов давно задавался вопросом [62], существует ли какой-нибудь нетривиальный электрический эффект, обусловленный спиновыми волнами. Он фактически рассмотрел то, что позже стало известно как модель Хаббарда, и применил ее по теории возмущений, предвосхищая, в частности, гораздо более позднюю трактовку сверхобмена Андерсоном, Гуденафом и другими. Далее он задал вопрос, могут ли магны (если рассматривать их не в чисто магнитных моделях, а вернуться к первоначальному электронному описанию) нести небольшой электрический заряд. В некотором смыс-

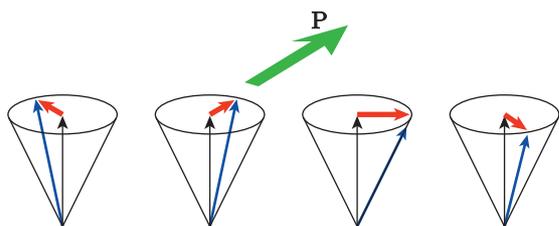


Рис. 11. Возникновение электрического диполя на магноне в ферромагнетике

ле рассмотрение в работе [38] по духу напоминает этот старый подход Боголюбова. Его вывод оказался несколько двусмысленным: он не получил никакого реального тока, переносимого магнонами, но в его результатах фактически содержались выражения, эквивалентные токам из-за спиновой киральности. Недавно аналогичный вопрос был рассмотрен в работе [63] для конкретного случая с токами сдвига в мультиферроиках. Было получено, что в определенных ситуациях на магнонах действительно могут существовать нетривиальные электрические эффекты.

Используя описанный выше подход, в частности, выражение (1) для электрической поляризации скошенных спинов, можно привести соображения, что обычные спиновые волны, например, в ферромагнетиках будут обладать электрической активностью, однако они будут нести не электрический заряд, а электрические диполи [11]. В самом деле, квазиклассическое представление магнона, мгновенный снимок которого показан на рис. 11, состоит в том, что спины слегка отклонены от направления средней намагниченности  $z$  и прецессируют вокруг него, причем в спиновой волне эта структура «движется» с определенной скоростью.

Если посмотреть на структуру, изображенную на рис. 11, сразу становится понятно, что в то время как  $z$ -компонента намагниченности постоянна (и лишь немного меньше  $M_{max}$ ), перпендикулярные  $x$  $y$ -компоненты намагниченности образуют в точности такую циклоиду, как на рис. 1! Поэтому из того же выражения (1) можно ожидать появления электрических диполей на обычных спиновых волнах, изображенных на рис. 11. Если создать пакет спиновых волн, то при движении в образце он будет переносить не только намагниченность, но и перпендикулярный электрический диполь. Трудно представить, какие экспериментальные проявления можно ожидать от наличия таких диполей; возможно, они могут вносить вклад, например, в рамановское рассеяние света на магнонах за счет изменения правил

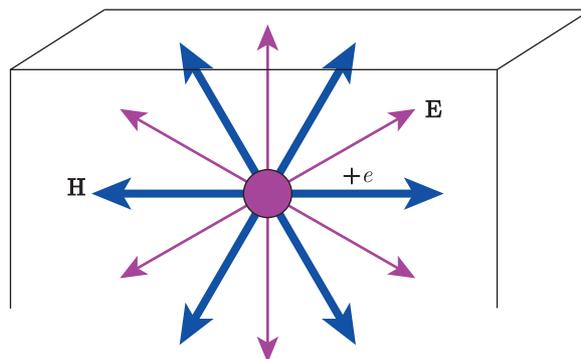


Рис. 12. Образование магнитного монополя (радиально-го магнитного поля) на заряде в магнитоэлектрическом материале (с ненулевыми диагональными компонентами магнитоэлектрического тензора  $\alpha_{ij}$ )

отбора или могут привести к некоторым другим подобным эффектам.

### 8. МОНОПОЛИ НА ЗАРЯДАХ В МАГНИТОЭЛЕКТРИКАХ

В предыдущих разделах мы обсудили несколько случаев, в которых определенные магнитные текстуры приводят к возникновению электрических диполей или токов. Однако существует и обратный эффект: в некоторых случаях электрические заряды могут вызывать магнитный отклик и, в частности, приводить к образованию магнитных монополей [16, 64]. Это происходит в магнитоэлектриках. Действительно, рассмотрим магнитоэлектрик с диагональным магнитоэлектрическим тензором  $\alpha_{ij}$ . Заряд, помещенный в такой материал, создает радиальное электрическое поле, но из-за магнитоэлектрического эффекта также появится намагниченность

$$M_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j. \tag{8}$$

В случае диагонального магнитоэлектрического тензора  $\alpha_{ij}$  эта намагниченность также окажется радиальной и будет иметь форму эллипсоида. Из того же разложения Гельмгольца (7) видно, что она будет иметь безвихревую компоненту (сферическую часть моментов, показанную на рис. 12), и бездивергентную компоненту квадрупольного вида. Первая компонента эквивалентна наличию магнитного монополя на месте пробного заряда.

Существование таких монополей может привести к ряду нетривиальных последствий, в частности для транспортных свойств таких систем [64].

Можно также обнаружить экспериментально измеримые эффекты путем размещения и передвижения зарядов над поверхностью таких магнитоэлектриков. Зеркальный заряд, создаваемый при этом внутри магнитоэлектрика, приведет к образованию магнитного монополя, магнитное поле которого вне образца может быть измерено экспериментально. Такие измерения, подтвердившие данную картину, были выполнены недавно в работе [17], соавтором которой является И. Е. Дзялошинский.

В заключение можно сказать, что в различных магнитных текстурах действительно существуют разнообразные и очень интересные электрические эффекты. Это еще одно проявление нетривиального взаимодействия магнитных и электрических степеней свободы в твердых телах, открытого Дзялошинским более 50 лет назад, но до сих пор преподносящего все новые и новые сюрпризы.

**Благодарности.** Я благодарен многим коллегам, с которыми долгое время сотрудничал по вопросам, обсуждаемым в этой статье.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Немецкий исследовательский фонд), проект № 277146847–CRC 1238.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ziese, M. J. Thornton, Eds., “Spin Electronics”, Lecture Notes in Physics, v. 569, Springer, Heidelberg–Berlin (2001).
2. I. Zutic and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
3. I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 41 (1958).
4. I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1959).
5. M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
6. D. I. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
7. W. Ehrenstein, N. Mazur, and J. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
8. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 1 (2007).
9. R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21 (2007).
10. Special issue of *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434201 (2008).
11. D. I. Khomskii, *Physics (Trends)* **2**, 20 (2009).
12. K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. in Physics* **58**, 321 (2009).
13. N. A. Spaldin and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **18**, 203 (2019).
14. I. Dzyaloshinskii, *Europhys. Lett.* **83**, 67001 (2008).
15. I. Dzyaloshinskii, *Europhys. Lett.* **96**, 17001 (2011).
16. M. Fechner, N. A. Spaldin, and I. E. Dzyaloshinskii, *Phys. Rev. B* **89**, 184415 (2014).
17. Q. N. Meier, M. Fechner, T. Nozaki et al., *Phys. Rev. X* **9**, 011011 (2019).
18. P. Curie, *J. Phys. Theor. Appl.* **3**, 393 (1894).
19. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Electrodynamics of Continuous Media*, Fizmatlit, Moscow (2001) (in Russian).
20. D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1969).
21. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
22. G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
23. Y. N. Venevtsev and V. V. Gagulin, *Ferroelectrics* **162**, 23 (2994).
24. N. A. Hill and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **59**, 8759 (1999).
25. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Section C 21 (2001).
26. T. Kimura et al., *Nature* **426**, 55 (2003).
27. N. Hur et al., *Nature* **429**, 392 (2004).
28. J. Wang et al., *Science* **299**, 1719 (2003).
29. D. I. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2014).
30. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques and Applications*, ed. by Juling Wang, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton–London–New York (2016–2017).
31. J. van den Brink and D. I. Khomskii, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434217 (2008).
32. Y. Tokura, Sh. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
33. R. Ono, S. Nikolaev, and I. Solovyev, *Phys. Rev. B* **102**, 064422 (2020).
34. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).

35. M. V. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
36. I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **97**, 227204 (2006).
37. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
38. L. N. Bulaevskii, C. D. Batista, M. V. Mostovoy, and D. I. Khomskii, Phys. Rev. B **78**, 028402 (2008).
39. D. I. Khomskii, J. Phys. Cond. Matter **22**, 164209 (2010).
40. Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Science **291**, 2573 (2001).
41. I. A. Ryzhkin, J. Exp. Theor. Phys. **101**, 481 (2005).
42. C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Nature **451**, 42 (2008).
43. D. J. P. Morris et al., Science **326**, 411 (2009).
44. T. Fennel et al., Science **326**, 415 (2009).
45. E. Mengotti et al., Nat. Phys. **7**, 68 (2010).
46. D. I. Khomskii, Nat. Commun. **3**, 904 (2012).
47. C. P. Grams, M. Valldor, M. Garst, and J. Hemberger, Nat. Commun. **5**, 4853 (2014).
48. F. Jin, C. Liu, A. Zhang, X. Wang, X. G. Chen, X. Sun, and Q. Zhang, Phys. Rev. Lett. **124**, 087601 (2020).
49. M. E. Brooks-Bartlett, S. T. Banks, L. D. C. Jaubert, A. Harman-Clarke, and P. C. W. Holdsworth, Phys. Rev. X **4**, 011007 (2014).
50. S. T. Bramwell, Phil. Trans. R. Soc. A **370**, 5738 (2012).
51. G. Moller and R. Moessner, Phys. Rev. B **80**, 140409(R) (2009).
52. G.-W. Chern, P. Mellado, and O. Tchernyshyov, Phys. Rev. Lett. **106**, 207202 (2011).
53. D. I. Khomskii, arXiv:2010.11149 (2020).
54. D. I. Khomskii, *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2010).
55. A. S. Logginov et al., JETP Lett. **86**, 115 (2007); Appl. Phys. Lett. **93**, 182510 (2008).
56. M. Bode et al., Nature **447**, 190 (2007).
57. P. Ferriani et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 027201 (2008).
58. J. Sasmannshausen, A. Kubetzka, P.-J. Hsu, K. von Bergmann, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **98**, 144443 (2018).
59. P.-J. Hsu et al., Nat. Nanotechnol. **12**, 123 (2017).
60. A. Rosch, Nat. Nanotechnol. **12**, 103 (2017).
61. K. T. Delaney, M. Mostovoy, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. Lett. **102**, 157203 (2009).
62. N. N. Bogoliubov, *Lectures on quantum statistics*, Vol. 1, Gordon and Breach, New York–London–Paris (1967).
63. T. Morimoto and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **100**, 235138 (2019).
64. D. I. Khomskii, Nat. Commun. **5**, 4793 (2014).