

Ferroelectric properties of M-type hexaferrites

Hexaferrites and their solid solutions attract a lot of attention due to their outstanding physical properties. Relatively high values of the Curie temperature and resistivity characterize barium hexaferrite as an N-type semiconductor with stability over a wide temperature range. As a rule, the hexagonal crystal structure of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ is described with a nonpolar centrosymmetric space group (SG) $P6_3/mmc$. Its complex unit cell contains two formula units ($Z = 2$) and is characterized by significant crystalline and magnetic anisotropy (Fig. 1).

The discovery of ferroelectric properties (see Fig. 2a) coexisting with ferrimagnetic ordering in M-type hexaferrites contradicts the presence of an inversion center in their structure and allows these

materials to be characterized as promising multiferroics that can be used for nonvolatile memory at room temperature based on nonlinear magneto-electric effects. Attempts to revise the symmetry of both barium and strontium hexaferrites have been carried out in Ref. [1, 2], where M-type hexaferrite structure was investigated using X-ray and neutron diffraction (see Fig. 2b) and described in the framework of polar non-centrosymmetric SG $P6_3mc$ (see Fig. 1b). It should be noted that the lattice parameters have similar values for both SG unit cells. This means that the main difference between them should be associated with the local displacement of the ions that form the unit cell.

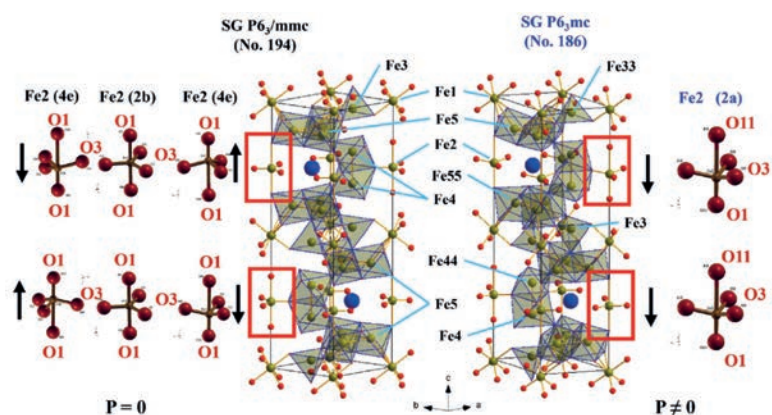
The displacement of Fe ions from the local cen-

Fig. 1

Representation of the crystal structure of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ in the framework of centrosymmetric $P6_3/mmc$ and non-centrosymmetric $P6_3mc$ space groups.

Рис. 1

Схематическое представление кристаллической структуры $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в рамках centrosимметричной $P6_3/mmc$ и нецентросимметричной $P6_3mc$ пространственных групп.



Сегнетоэлектрические свойства в гексаферритах М-типа

Гексаферриты и их твердые растворы привлекают большое внимание благодаря своим выдающимся физическим свойствам. Относительно высокие значения температуры Кюри и удельного сопротивления характеризуют гексаферрит бария как стабильный в широком диапазоне температур полупроводник N-типа. Как правило, кристаллическую структуру $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ описывают в рамках неполярной centrosимметричной пространственной группы пр. гр. $P6_3/mmc$. Его сложная элементарная ячейка содержит две формульные единицы ($Z = 2$) и характеризуется значительной кристаллической и магнитной анизотропией (рис. 1а).

Однако, обнаружение сегнетоэлектрических свойств (см. рис. 2), сосуществующих с ферромагнитным упорядочением в гексаферритах

М-типа, противоречит наличию центра инверсии в их структуре и позволяет охарактеризовать эти материалы как перспективные мультиферроики, которые могут быть использованы в качестве энергонезависимой памяти при комнатной температуре на основе нелинейных магнитоэлектрических эффектов. Попытки пересмотра симметрии как бариевых, так и стронциевых гексаферритов были предприняты в [1, 2], где структура гексаферрита М-типа исследовалась методом рентгеновской и нейтронной дифракции (см. рис. 2а) и описана в рамках полярной нецентросимметричной пр. гр. $P6_3mc$ (см. рис. 1б). Следует отметить, что параметры решетки имеют близкие значения для элементарных ячеек обеих пр. гр. Это означает, что основное различие между ними должно заключаться в локальном

сместении их кислорода, образующих элементарную ячейку. Вытеснение ионов Fe из локальных центров их кислородного окружения должно приводить к возникновению искажений кислородных полиэдров [2]. Основное отличие нецентросимметричной элементарной ячейки от centrosимметричной может быть связано с неэквивалентным искажением соседних кислородных полиэдров и возможностью смещения ионов железа, локализованных в тригонально-бипирамидальных полиэдрах, в одном направлении.

Разность поляризаций ΔP между полярной и неполярной фазами рассчитали с использованием предположения о непрерывном адиабатическом преобразовании, которое включает масштабирование внутренней деформации с параметром порядка η ($0 < \eta < 1$). Поскольку поляризация centrosимметричной структуры $P6_3/mmc$ совпадает с остаточной поляризацией неполярной фазы, ΔP совпадает с остаточной поляризацией неполярной фазы. Мы получили ин-

crement $\Delta P \approx 0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for each step $\Delta\eta$, which is very close to 1/4 of the full value. It is necessary to note that the transition path has no effect on the final result. The evolution of the electric polarization obtained by us is shown in Fig. 2c. Figure 2d allows us to estimate the value of the energy barrier of the system during the transition from the polar SG $P6_3mc$ configuration to the nonpolar SG $P6_3/mmc$ configuration. The total energy of the unit cell of SG $P6_3mc$ is less $\approx 0.04 \text{ eV}/\text{f.u.}$ compared to that of the nonpolar SG $P6_3/mmc$ cell. It should be noted that for simpler multiferroic systems, PbTiO_3 and PbZrO_3 , in which all atoms shift along the polarization direction, the energy barrier achieves values of 0.05 and 0.2 eV/f.u., respectively.

Fig. 2. Ferroelectric hysteresis loops (a); neutron powder diffraction pattern (b) measured in experiment for $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; electric polarization (c) and energy difference (d) calculated for transition from polar SG $P6_3mc$ to nonpolar SG $P6_3/mmc$ structure of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

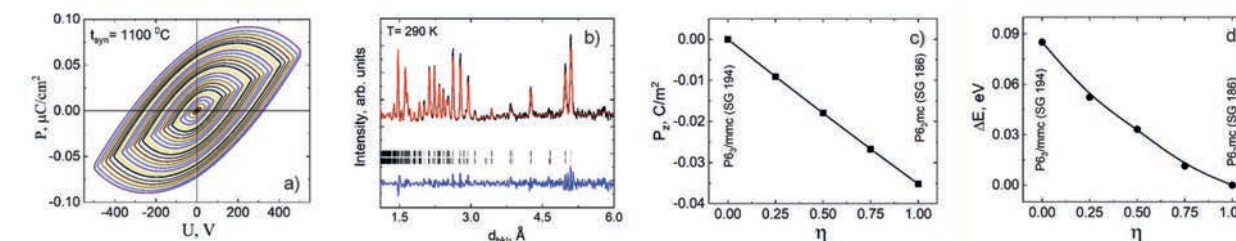


Рис. 2. Сегнетоэлектрические петли гистерезиса (а) и порошковая нейтронограмма (б) измеренные экспериментально для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; электрическая поляризация (с) и разность энергий (д), рассчитанная для перехода от полярной структуры $P6_3mc$ к неполярной $P6_3/mmc$ для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

сместении ионов, образующих элементарную ячейку.

Вытеснение ионов Fe из локальных центров их кислородного окружения должно приводить к возникновению искажений кислородных полиэдров [2]. Основное отличие нецентросимметричной элементарной ячейки от centrosимметричной может быть связано с неэквивалентным искажением соседних кислородных полиэдров и возможностью смещения ионов железа, локализованных в тригонально-бипирамидальных полиэдрах, в одном направлении.

Разность поляризаций ΔP между полярной и неполярной фазами рассчитали с использованием предположения о непрерывном адиабатическом преобразовании, которое включает масштабирование внутренней деформации с параметром порядка η ($0 < \eta < 1$). Поскольку поляризация centrosимметричной структуры $P6_3/mmc$

по симметрии обращается в нуль, ΔP совпадает с остаточной поляризацией неполярной фазы. Полученное приращение $\Delta P \approx 0.9 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ для каждого шага $\Delta\eta$ оказывается близко к 1/4 от полного значения. Необходимо отметить, что путь перехода не влияет на конечный результат. Эволюция полученной нами электрической поляризации показана на рис. 2с. Рисунок 2д позволяет оценить величину энергетического барьера системы на пути перехода от полярной конфигурации пр. гр. $P6_3mc$ к неполярной конфигурации пр. гр. $P6_3/mmc$. Полная энергия элементарной ячейки ($P6_3mc$) меньше $\approx 0.04 \text{ эВ}/\text{ф.е.}$ по сравнению с неполярной ячейкой ($P6_3/mmc$). Следует отметить, что для более простых систем мультиферроиков PbTiO_3 и PbZrO_3 , в которых все атомы смещаются вдоль направления поляризации, энергетический барьер достигает значений 0.05 и 0.2 эВ/ф.е., соответственно.