Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 4, с. 242 – 244 © 2019 г. 25 февраля

К теории электрической поляризации в ферримагнетике $FeCr_2O_4$

М. В. Еремин[1)]

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2018 г.
После переработки 5 декабря 2018 г.
Принята к публикации 19 декабря 2018 г.

Предложен механизм возникновения линейной электрической поляризации в ферримагнетике $FeCr_2O_4$. Она индуцируется нечетным электрическим полем на $3d$-электронах Fe^{2+} от тетраэдрического окружения из ионов кислорода, совместно со спин-орбитальным взаимодействием, обменным полем и орбитальным упорядочением. Рассчитанная поляризация направлена вдоль оси c кристалла.

DOI: 10.1134/S0370274X19040076

Соединение $FeCr_2O_4$ привлекло повышенное внимание в связи с обнаружением в нем довольно сильного магнитоэлектрического эффекта в ферримагнитной фазе. Ионы Cr(S = 3/2) находятся в позициях с октаэдрическим окружением из ионов кислорода, а ионы Fe^{2+}(S = 2) – в тетраэдрических позициях. Углы суперобменных связей между спинами Cr^{3+} через промежуточные ионы кислородов составляют 90°, что приводит к ферромагнитному упорядочению спинов в подрешетках ионов Cr^{3+}. Обменное взаимодействие ионов Fe^{2+} с ионами Cr^{3+} сравнительно слабое и имеет антиферромагнитный характер. Электрическая поляризация в ферримагнетике $FeCr_2O_4$ возникает ниже $T = 100\,\mathrm{K}$ [1]. Механизм ее возникновения не ясен. По мнению авторов [1], природа электрической поляризации как-то связана с наличием орбитального вырождения основного состояния иона Fe^{2+}, так как в соединении $CoCr_2O_4$ значение электрической поляризации в 10 раз меньше, чем в $FeCr_2O_4$. В данном сообщении мы разовьем эту идею и обратим внимание на другие важные особенности возникновения электрической поляризации в $FeCr_2O_4$, которые ранее, насколько нам известно, не обсуждались. Методом эффективного гамильтониана мы получим выражение для оператора магнито-электрической связи, позволяющее проводить численные оценки величины и направления электрической поляризации относительно кристаллографических осей кристалла.

Для расчета энергетической схемы уровней энергии иона $Fe^{2+}(^5E)$, как и в предшествующих работах по этому иону с тетраэдрической координацией (см., например, работу [2] по соединению $FeCr_2S_4$), используем эффективный гамильтониан вида

$$H_1 = A\left\{[3S_z^2 - S(S+1)U_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}(S_+^2 + S_-^2)U_\varepsilon\right) + \\ + V(U_\theta\cos\varphi + U_\varepsilon\sin\varphi) + g\mu_{\mathrm{B}}\mathbf{BS}. \quad (1)$$

Здесь первый член учитывает спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия. Величина A составляет $-3.3\,\mathrm{см}^{-1}$ [3], $U_\theta = |\varepsilon\rangle\langle\varepsilon| - |\theta\rangle\langle\theta|$ и $U_\theta = |\varepsilon\rangle\langle\theta| + |\theta\rangle\langle\varepsilon|$ – операторы типа паулиевских, определенные в базисе состояний орбитального дублета [4]. Слагаемое с параметром $V \cong 100\,\mathrm{см}^{-1}$ учитывает линейную ян-теллеровскую связь орбитальных степеней свободы с решеткой и электрическое поле, обусловленное орбитальным упорядочением [3, 5]. Последнее слагаемое в (1) учитывает обменное молекулярное поле на спинах железа со стороны спинов хрома.

Оператор энергии нечетного кристаллического поля на ионах железа от анионов кислорода, находящихся в вершинах тетраэдра запишем в виде $H_2 = B_2^{(3)}C_2^{(3)} + B_{-2}^{(3)}C_2^{(3)}$, где $C_q^{(3)} = \sqrt{4\pi/(2k+1)}Y_{kq}$ – компоненты сферического тензора. Нечетное поле тетраэдра примешивает к состояниям основной электронной конфигурации Fe^{2+} $(3d^6)$ возбужденные состояния противоположной четности Fe^{2+} $(3d^54p)$ [6] и тем самым индуцирует воздействие внешнего электрического поля на орбитальные степени свободы $3d$-электронов. Этот механизм является одним из основных в спектроскопии кристаллов [7], а также в теории электрополевых эффектов в парамагнетиках [8].

Эффективный оператор взаимодействия орбитальных состояний $3d$-электрона с электрическим полем получаем во втором порядке теории возмущений

$$H_3 = \frac{1}{|\Delta_{dp}|}\frac{2}{7}\sqrt{\frac{2}{7}}\big[B_2^{(3)}U_2^{(2)} + B_{-2}^{(3)}U_{-2}^{(2)})D_0^{(1)} - \\ - \sqrt{2}(B_2^{(3)}D_{-1}^{(1)}U_1^{(2)} + B_{-2}^{(3)}D_1^{(1)}U_{-1}^{(2)})\big] +$$

[1)]e-mail: meremin@kpfu.ru

$$+\frac{18}{7|\Delta_{dp}|}\sqrt{\frac{6}{35}}\big[(B_2^{(3)}U_2^{(4)}+B_{-2}^{(3)}U_{-2}^{(4)})D_0^{(1)}+$$

$$+\frac{1}{2}(B_2^{(3)}D_{-1}^{(1)}U_1^{(4)}+B_{-2}^{(3)}D_1^{(1)}U_{-1}^{(2)})+$$

$$+\frac{\sqrt{7}}{2}(B_2^{(3)}D_1^{(1)}U_3^{(4)}+B_{-2}^{(3)}D_{-1}^{(1)}U_{-3}^{(4)})\big]. \qquad (2)$$

Здесь $U_q^{(k)} = \sum_i u_q^{(k)}(i)$ – компоненты единичного неприводимого тензорного оператора, $D_0^{(1)} = \frac{\varepsilon+2}{3}e\langle r\rangle_{pd}E_z$, $D_{\pm1}^{(1)} = \mp\frac{\varepsilon+2}{3}e\langle r\rangle_{pd}\frac{1}{\sqrt{2}}(E_x \mp iE_y)$, $\varepsilon \cong 6.3$ – диэлектрическая проницаемость [1]. При выборе локальных осей фрагмента Fe(1)O4, как показано на рис. 1, параметры нечетного кристаллического поля оцениваются по формуле

$$B_{\pm2}^{(3)} = \mp i\frac{4e^2\langle r^3\rangle_{dp}}{3R_{\text{Fe-O}}^4}\sqrt{10}. \qquad (3)$$

Матричные элементы, вычисленные нами на харти-фоковских радиальных функциях $3d$- и $4p$-электронов [9] равны (в а.е.) $\langle r\rangle_{dp} = 0.55$ и $\langle r^3\rangle_{dp} = 3.26$. Энергетический интервал Δ_{dp} между основной $3d^6$ и возбужденной конфигурацией $3d^5 4p$ иона Fe^{2+} равен $\Delta_{dp} \cong 70000\,\text{см}^{-1}$ [10].

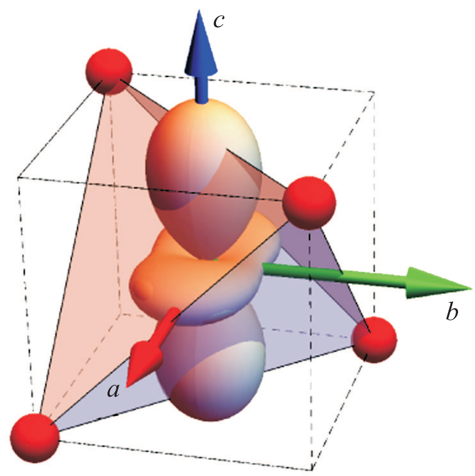

Рис. 1. (Цветной онлайн) Ориентация фрагмента Fe(1)O4 относительно кристаллографических осей. Ионы кислорода находятся в вершинах тетраэдра. Осевая симметрия в распределении $3d$-электронов Fe^{2+} нарушена (см. текст)

Связь спина с электрическим полем получается путем комбинирования оператора (3) с оператором спин-орбитального взаимодействия во втором порядке теории возмущений через возбужденное состояние $Fe^{2+}(^5T_2)$, $\Delta \cong 3500\,\text{см}^{-1}$ [3]. В базисе состояний $Fe^{2+}(^5E)$ эффективный оператор связи спина с электрическим полем записывается следующим образом:

$$H_4 = C(|\theta\rangle\langle\varepsilon| - |\varepsilon\rangle\langle\theta|)(B_2^{(3)} - B_{-2}^{(3)})\mathbf{ES}, \qquad (4)$$

где $C = (2e\lambda(\varepsilon+2)\langle r\rangle_{pd}/21|\Delta_{dp}\Delta|)\sqrt{(2/5)}$.

Средние значения компонент $\langle S_x U_\alpha\rangle$, $\langle S_y U_\alpha\rangle$, $\langle S_z U_\alpha\rangle$ рассчитываются на волновых функциях гамильтониана (1). Отметим, что оператор (4) эрмитов и инвариантен относительно обращения знака времени. $U_\alpha = i\langle\{|\theta\rangle\langle\varepsilon| - |\varepsilon\rangle\langle\theta|\}$ можно также записать через компоненты сферического тензора третьего ранга; $U_\alpha \propto -i(C_2^{(3)} - C_{-2}^{(3)}) \propto ixyz$. Видно, что он может быть интерпретирован как оператор октуполя, преобразующийся по неприводимому представлению кубической группы Γ_2. Нетрудно также убедиться, что в представлении полного орбитального момента $L = 2$, он может быть записан следующим образом: $U_\alpha = -i(L_+L_zL_+ - L_-L_zL_-)/4\sqrt{3}$. Учитывая эти свойства, нетрудно установить правила преобразования компонент $\langle S_x U_\alpha\rangle$, $\langle S_y U_\alpha\rangle$, $\langle S_z U_\alpha\rangle$, необходимые для учета геометрической фрустрации тетраэдров в кристаллической структуре. Фрагменты Fe(2)O4 повернуты относительно Fe(1)O4 на 90° вокруг оси c кристалла. В результате находим, что компоненты дипольных моментов вдоль оси c кристалла $d_c = 2C|B_2^{(3)}|\langle U_\alpha S_z\rangle$ в позициях Fe1 и Fe2 одинаковы.

При $T < 65$ K ферримагнетик $FeCr_2O_4$ имеет орторомбическую кристаллическую решетку [4]. По результатам исследований мессбауэровского спектра $Vzz < 0$, параметр асимметрии $\eta \cong 0.2$ [3]. Спины ионов железа лежат в плоскости ab кристалла под углом 45° по отношению к оси a [11][2)]. Диагонализация гамильтониана (1) с углом $\varphi \cong -6°$ воспроизводит значение параметра асимметрии $\eta \cong -0.2$ [3], а распределение электронной плотности соответствует характеру искажений кристаллической решетки $a > b > c$ [5]. Таким образом, у нас остается лишь один неизвестный параметр – внутреннее магнитное поле. При $g\mu_B|\mathbf{B}| = 15\,\text{см}^{-1}$ (что, по порядку величины, соответствует температуре ферримагнитного упорядочения) рассчитанные нами значения средних величин $\langle S_x U_\alpha\rangle$, $\langle S_y U_\alpha\rangle$ и $\langle S_z U_\alpha\rangle$ для Fe1 равны

[2)] Данные работы [11] об изменении угла φ_B при понижении температуры противоречивы. Сообщается о двух значениях углов; 60° и 0°. В кристаллической структуре $FeCr_2O_4$ имеются два тетраэдрических фрагмента Fe1O4 и Fe2O4, которые повернуты относительно друг друга на 90° вокруг оси c кристалла. Если для одного из фрагментов угол равен 60° , то для другого он должен составлять −30°. Проведя расчет электрической поляризации при такой ориентации спинов, мы нашли, что ее суммарное значение практически остается таким же, как и при $\varphi_B = \pm45°$.

0, 0.10 и 0 соответственно. Суммарная компонента электрической поляризации равна $P_c \cong 30$ мкК/м^2. Как видно, по модулю наша оценка соответствует экспериментально определенной в работе [1] $|P| = 35$ мкК/м^2. Измерение электрической поляризации в [1] проведено на порошках. Поэтому направление поляризации осталось не определенным. Отметим, что величина поляризации увеличивается при увеличении магнитного поля **B**. При совпадении направления вектора **B** с главной осью градиента электрического поля на ядре Fe электрическая поляризация по нашим расчетам отсутствует. Если внешним магнитным полем сориентировать спины вдоль оси a, то электрическая поляризация будет направлена вдоль оси b. Эти предсказания рассмотренного сценария интересно было бы проверить экспериментально.

В заключение подытожим основные предпосылки эффективности изложенного выше сценария возникновения электрической поляризации.

1. Нечетное кристаллическое поле от анионов решетки в ближайшей координационной сфере (тетраэдры, пирамиды и т.п.).

2. Достаточно сильное обменное поле со стороны окружающих магнитных ионов решетки.

3. Наличие почти вырожденных орбитальных состояний, перемешивающихся под действием искажений решетки, спин-орбитального взаимодействия, обменных и мультипольных полей.

Наличие этих условий не является исключительной особенностью $FeCr_2O_4$. Рассмотренный способ построения оператора линейной магнитоэлектрической связи может быть применен и для других соединений. Можно также надеяться, что он будет полезен при планировании исследований по поиску новых материалов с магнито-электрическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке субсидии, выделенной Казанскому (Приволжскому) федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект 3.6722.2017/8.9.

1. K. Singh, A. Maignan, Ch. Simon, and Ch. Martin, Appl. Phys. Lett. **99**, 172903 (2011).
2. L. F. Feiner, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 1955 (1981).
3. F. Hartmann-Boutron and P. Imbert, J. Appl. Phys. **39**, 775 (1968).
4. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford (1970) [А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, М. (1972), т. 2].
5. S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, and Y. Noda, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 176003 (2010).
6. W. Low and M. Weger, Phys. Rev. **118**, 1119 (1960).
7. B. R. Judd, Phys Rev. B **127**, 750 (1961).
8. W. B. Mims, *The linear electric field effect in paramagnetic resonance*, Clarendon Press, Oxford (1976) [В. Б. Мимс, *Электрополевой эффект в парамагнитном резонансе*, Наукова Думка, Киев (1982)].
9. M. Synek, A. E. Rainis, and E. A. Peterson, J. of Chem. Phys. **46**, 2039 (1967).
10. J. Simonetti and D. S. Mc Clure, Phys. Rev. B **16**(9), 3887 (1977).
11. Sh. Nakamura and A. Fuwa, Phys. Proc. **75**, 747 (2015).