Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 7, с. 420 – 423 © 2022 г. 10 апреля

К теории оптического диода на ионах железа в $FeZnMo_3O_8$

К. В. Васин, М. В. Еремин[1], А. Р. Нурмухаметов

Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 2 февраля 2022 г.
После переработки 27 февраля 2022 г.
Принята к публикации 1 марта 2022 г.

Рассчитаны параметры взаимодействия состояний $3d$-электрона с электромагнитной волной и вероятности магнитных и электрических дипольных переходов между состояниями основного терма иона железа, расщепленного под действием кристаллического поля, обменного и спин-орбитального взаимодействий. Построены графики зависимости линий поглощения от величины и направления приложенного магнитного поля. Показано, что эффект оптического диода, обнаруженный в работе [Sh. Yu, B. Gao, J. W. Kim, S.-W. Cheong, M. K. L. Man, J. Madeo, K. M. Dani, and D. Talbayev, Phys. Rev. Lett. **120**, 037601 (2018)], может быть объяснен интерференцией магнитных и электрических дипольных переходов.

DOI: 10.31857/S1234567822070035

1. Введение. В работе [1] обнаружен интересный эффект: в терагерцевом спектре поглощения ферримагнетика $FeZnMo_3O_8$ интенсивность света, передаваемого в одном направлении, более чем в 100 раз превышает интенсивность света, передаваемого в противоположном направлении. Авторы предположили, что этот эффект связан либо с некими, пока не известными, тороидальными моментами, либо с динамической магнитоэлектрической связью. В настоящей работе приводятся результаты микроскопического расчета уровней энергии, волновых функций и вероятностей переходов от суммы операторов взаимодействия электронов с магнитной и электрической компонентой электромагнитной волны при различных поляризациях. Полученные результаты дают основание заключить, что эффект оптического диода, обнаруженный в работе [1], объясняется интерференцией магнитных и электрических переходов между состояниями ионов железа основной конфигурации в октаэдрически координированных позициях из ионов кислорода. Согласно выводам работ [2, 3] тетраэдрические позиции Fe^{2+} в $FeZnMo_3O_8$ преимущественно заняты немагнитными ионами Zn. К такому же выводу можно прийти, сравнив спектры отражения для кристаллов $Fe_2Mo_3O_8$ и $FeZnMo_3O_8$, приведенные в [4] на Fig. 9. Переход с энергией $3500\,\text{см}^{-1}$, характерный для иона железа в тетраэдрической позиции, едва заметен в $FeZnMo_3O_8$.

2. Энергетическая схема уровней. Расчет энергетической схемы уровней низколежащих состояний иона Fe^{2+} в октаэдрических позициях проводился в рамках стандартной теории кристаллического поля [5] с учетом обменного (молекулярного) поля, действующего со стороны окружающих магнитных ионов. Оператор энергии записывался в виде:

$$H = \sum_{\substack{k=2,4,\\ q=0,\pm 3}} B_q^{(k)} C_q^{(k)} + \lambda \mathbf{LS} + \mu_B \mathbf{H}(g_e \mathbf{S} + \mathbf{L}) + \\ + \mu_B g_e B_{\text{mol}} S_z. \quad (1)$$

Параметры оператора кристаллического поля $B_q^{(k)}$ рассчитывались по структурным данным [4] с учетом эффектов ковалентной связи с соседними ионами кислорода, как это делалось для иона Fe^{2+} в $FeCr_2O_4$ [6]. В процессе расчета величины параметров $B_0^{(4)}$ и $B_3^{(4)}$ получились равными (в см^{-1}) -9369 и -9828 соответственно. Значение $B_0^{(2)} \simeq 550\,\text{см}^{-1}$ определяется суммой почти одинаковых вкладов от зарядов удаленных лигандов и полей ближайшего окружения, но с противоположными знаками, что приводит к большой погрешности в его теоретической оценке. Величина $B_0^{(2)}$ уточнялась по значению магнитного момента основного состояния $3.9\mu_B$/f.u., который был измерен в работе [7] методами мёссбауэровской спектроскопии. Параметр спин-орбитальной связи принимался равным $\lambda = -95\,\text{см}^{-1}$ [5]. Последние два слагаемых в (1) учитывают внешнее магнитное ($\mathbf{H}$) и суперобменное (молекулярное B_{mol}) поля. Ось квантования z выбрана вдоль оси c кристалла, а направления осей x и y – так, чтобы величина $\operatorname{Im} B_3^{(4)}$ оказалась равной нулю. В соответствии с имеющимися экспериментальными данными [7] предполагалось, что в магнитно-упорядоченном состоянии спины направлены вдоль оси c. Результат расчета частот переходов приведен на рис. 1.

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

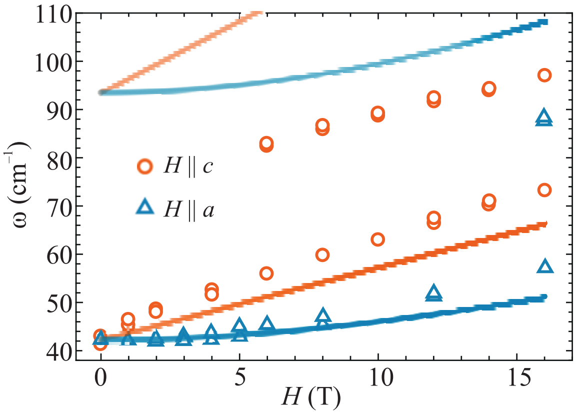

Рис. 1. (Цветной онлайн) Рассчитанные зависимости положения линий поглощения при различных значениях напряженности и ориентациях магнитного поля H. Символами изображены экспериментальные данные из работы [1]. Яркость рассчитанных нами линий пропорциональна вероятностям соответствующих переходов

Волновые функции низколежащих уровней энергии в нулевом магнитном поле имеют вид (в базисе $|M_L M_S\rangle$ и с энергией в аргументе в см$^{-1}$):

$$\begin{aligned}\psi_\uparrow(0) &\approx 0.65|2,2\rangle - 0.60|0,1\rangle - 0.4|-1,2\rangle,\\ \psi_0(42.4) &\approx -0.72|0,0\rangle + 0.46|2,1\rangle - 0.34|-2,-1\rangle,\\ &- 0.32|-1,1\rangle - 0.24|1,-1\rangle, \qquad (2)\\ \psi_\downarrow(93.6) &\approx -0.69|0,-1\rangle - 0.51|-2,-2\rangle,\\ &- 0.33|1,-2\rangle + 0.31|2,0\rangle - 0.23|-1,0\rangle.\end{aligned}$$

Величина обменного поля считалась равной $B_{\mathrm{mol}} \sim \sim -36.5$ Тл. Для предварительной оценки этого значения использовалась информация об обменных интегралах, полученная по температурным зависимостям магнитной восприимчивости в работе [2]. Параметры оператора кристаллического поля, как и величина обменного поля, затем уточнялись по положению терагерцовой линии поглощения 42 см$^{-1}$ в нулевом магнитном поле и в поле 12 Тл [1].

Наша модель отличается от предложенной в работе [1]. Используемая авторами модель одиночного центра с эффективным спином $S = 2$ ограничена в своем применении, так как не учитывает обменной связи между ионами железа, а также орбитальные степени свободы. Экспериментальные данные (кружки и треугольники), приведенные на рис. 1, получены при $T = 4$ K, что ниже температуры Кюри, которая по данным работы [7] равна 12 K.

Как видно из рис. 1, наш расчет верно передает тенденцию изменения частот переходов $\psi_\uparrow \to \psi_0$ при увеличении магнитного поля до 15 Тл. Рассчитанные вероятности переходов на состояние $\psi_\downarrow$, изображенные бледными линиями в области 100 см$^{-1}$, относительно малы, но растут с увеличением магнитного поля. Поэтому это состояние в эксперименте наблюдается только в поле порядка 16 Тл.

3. Эффект оптического диода как следствие интерференции магнитных и электрических дипольных переходов. Эффективный оператор взаимодействия $3d$-электрона с электрическим полем, в общем случае, имеет вид [8, 9]:

$$H_E = \sum_{p\ t\ k} \left\{E^{(1)} U^{(k)}\right\}_t^{(p)} D_t^{(1k)p}, \qquad (3)$$

где фигурные скобки обозначают прямое произведение сферических компонент вектора электрического поля и единичного неприводимого тензорного оператора. Индекс p принимают нечетные значения 1, 3 и 5, а индекс k – только четные 2 и 4. Так как позиция иона железа имеет тригональную симметрию, индекс t принимает значения $+3$, -3 и 0. Октаэдрическое окружение Fe^{2+} из ионов кислорода искажено – центр инверсии отсутствует [2], поэтому запрет на электрические-дипольные переходы по четности снимается из-за примеси возбужденных конфигураций противоположной четности. Величины параметров оператора (3) были рассчитаны на хартри-фоковских волновых функциях с учетом смешивания состояний основной электронной конфигурации $3d^6$ с возбужденной $3d^5 4p$ из-за нечетного кристаллического поля на позициях Fe^{2+}, а также с состояниями с переносом заряда: когда электроны из внешних электронных оболочек ионов кислорода перескакивают в $3d$-оболочку железа. В результате расчета получены следующие значения (в дебаях):

$$\begin{gathered}D_0^{(12)1} = -2.16, \quad D_0^{(12)3} = 1.04,\\ D_0^{(14)3} = -3.30, \quad D_0^{(14)5} = -0.05,\\ D_3^{(12)3} = 0.91, \quad D_0^{(14)3} = -2.39,\\ D_3^{(14)5} = 0.29. \qquad (4)\end{gathered}$$

Оператор взаимодействия с компонентой магнитного поля электромагнитной волны записывался в стандартном виде:

$$H_M = \mu_B n(\mathbf{L} + g_e \mathbf{S})\mathbf{H}^\omega, \qquad (5)$$

где n – коэффициент преломления, равный $n = 3.3$ [1]. Коэффициент поглощения пропорционален квадрату модуля от суммы операторов (3) и (5)

$$\alpha \propto |\langle f|H_E + H_M|0\rangle|^2. \qquad (6)$$

Из (6) видно, что если одновременно разрешены как электрические, так и магнитные дипольные переходы, то в вероятности суммарного перехода появляются слагаемые, пропорциональные произведению компонент магнитного и электрического полей, т.е. – это динамический магнитоэлектрический эффект. Интенсивность света, прошедшего через пластинку образца, при сохранении поляризации электрической компоненты изменяется также при изменении направления волнового вектора, так как при этом направление магнитной компоненты света изменяется на противоположное. В терминах магнитооптики можно говорить об эффекте невзаимности, обусловленной интерференцией магнитных и электрических дипольных переходов. Интересно отметить, что в этом случае видна интерференция взаимно ортогональных электрической и магнитной компонент в одной и той же световой волне. При этом, в отличие от статического магнитоэлектрического эффекта, наличие постоянного внешнего магнитного поля необязательно.

Для контроля правильности наших представлений о происхождении спектров возбуждения (в принципе они могли бы быть связаны с коллективными возбуждениями типа магнонов) для начала мы рассчитали относительные интенсивности переходов при различных поляризациях электромагнитной волны. Результаты нашего расчета для переходов в нулевом поле приведены на рис. 2. Как видно из рис. 1, 2, предложенная модель воспроизводит частоту и относительные интенсивности переходов в пределах низко лежащих состояний ионов железа в слабых магнитных полях. Таким образом, наблюдаемое в [1] поглощение на частоте 42 см$^{-1}$ мы интерпретируем как переход между состояниями $\psi_\uparrow$ и ψ_0.

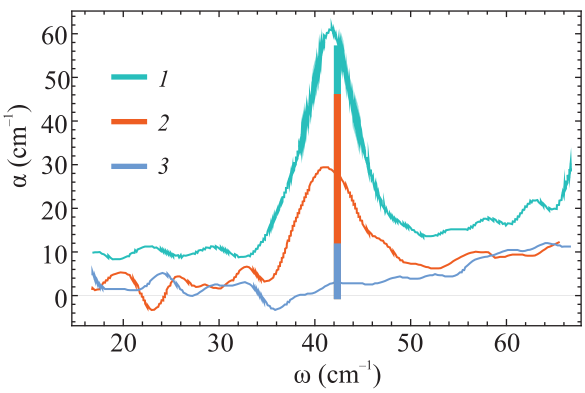

Рис. 2. (Цветной онлайн) Рассчитанные интенсивности поглощения при различных поляризациях падающего света изображены вертикальными отрезками. *1* – $E^\omega \perp c$ $H^\omega \perp c$; *2* – $E^\omega || c$ $H^\omega \perp c$; *3* – $E^\omega \perp c$ $H^\omega || c$. Подразумевается, что высота *1* равна сумме всех трех, а высота *2* – сумме двух нижних отрезков. Сплошными контурами изображены формы спектров поглощения из работы [1] при $T = 12{-}14$ К

Результаты расчетов вероятностей переходов при наложении внешнего магнитного поля представлены на рис. 3. Из-за примерного равенства матричных элементов от операторов магнитных и электрических дипольных переходов возник эффект оптического диода. Особенно ярко эффект интерференции проявляется на переходе $\psi_\uparrow \to \psi_0$. Сплошным контуром изображена форма спектра поглощения в магнитных полях 0 (зеленый) и ± 12 Тл (красный, бирюзовый) из [1]. Первая слева вертикальная линия – расчет по формуле (6) в нулевом внешнем магнитном поле. Как видно из рис. 1, 3, рассчитанный нами сдвиг частоты перехода при увеличении магнитного поля несколько отстает от того, который зарегистрирован экспериментально. Однако тенденция увеличения эффекта оптического диода соответствует эксперименту. На рисунке 3 видно, что рассчитанные коэффициенты поглощения при переключении направления внешнего магнитного поля 12 Тл действительно отличаются на два порядка величины, как об этом сообщалось в работе [1].

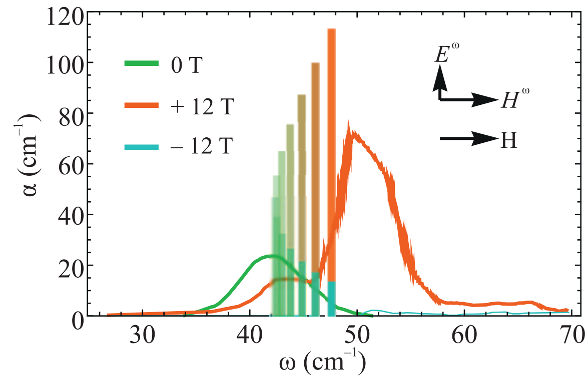

Рис. 3. (Цветной онлайн) Интенсивности поглощения при изменении направления внешнего магнитного поля в конфигурации $E^\omega || c$ $H^\omega \perp c$, рассчитанные по формуле (6) с шагом 2 Тл. Смысл вертикальных отрезков тот же, что и на рис. 2. Сплошными контурами изображены формы спектров поглощения [1] при $T = 4$ К

На рисунке 4 приведены рассчитанные нами зависимости интегральной интенсивности поглощения при изменении величины и направления внешнего магнитного поля, нормированные на их значения в нулевых магнитных полях.

Интересно отметить, что по нашим расчетам эффект оптического диода должен также наблюдаться и в конфигурациях (геометриях) $E^\omega || H \perp c$, $H^\omega || c$ и $E^\omega || c$, $H \perp H^\omega \perp c$. Этот вывод интересно было бы проверить экспериментально.

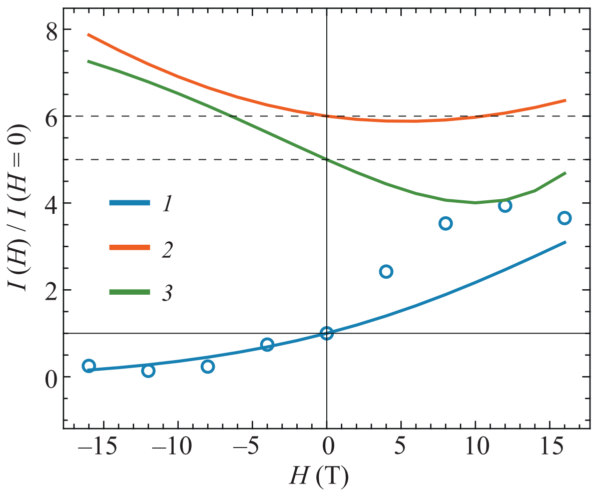

Рис. 4. (Цветной онлайн) Относительная интенсивность поглощения на переходе $\psi_\uparrow \to \psi_0$ при различных ориентациях компонент падающего света при постоянном направлении волнового вектора $\mathbf{k}$, нормированная на величину поглощения в нулевом магнитном поле. *1* – $E^\omega||c \;\; H||H^\omega \perp c$; *2* – $E^\omega||c \;\; H \perp H^\omega \perp c$; *3* – $E^\omega||H \perp c$ $H^\omega||c$. Кружками представлены относительные интенсивности, оцененные по площадям (интегральная интенсивность) под контурами поглощения $I = \int_\omega \alpha d\omega$ из работы [1]

Отклонение расчетной линии от экспериментальных точек (отмеченных кружками) в области положительных значений H, возможно, связано с наличием сателлита, неизвестного пока происхождения, в высокополевом крыле линии.

4. Заключение. Рассчитаны матричные элементы магнитных и электрических дипольных переходов между подуровнями тонкой структуры терма Fe^{2+} (^{5}D) в октаэдрических позициях кристалла $FeZnMo_3O_8$. Найдено, что они одного порядка величины, поэтому возможна интерференция электрических и магнитных дипольных переходов, из-за которой и возникает явление невзаимности. Полевая зависимость и правила отбора в терагерцовом спектре поглощения успешно воспроизводятся разработанной микроскопической моделью. Предложенная теория эффекта оптического диода может быть использована для предсказаний этого эффекта на различных переходах, как в терагецевом, так и в оптическом диапазонах частот в различных соединениях с незаполненными $3d$-оболочками.

Авторы благодарны доктору МВ Иоахиму Дейзенхоферу за обсуждение особенностей терагерцевой спектроскопии кристаллов $Fe_{(1-x)}Zn_xMo_3O_8$ и стимулирующие замечания.

Работа выполнена при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС”.

1. Sh. Yu, B. Gao, J. W. Kim, S.-W. Cheong, M. K. L. Man, J. Madeo, K. M. Dani, and D. Talbayev, Phys. Rev. Lett. **120**, 037601 (2018).
2. D. Bertrand and H. Kerner-Czeskleba, Le J. Phys. Colloq. **36**, 379 (1975).
3. S. V. Streltsov, D.-J. Huang, I. V. Solovyev, and D. I. Khomskii, JETP Lett. **109**, 786 (2019).
4. S. Reschke, A. A. Tsirlin, N. Khan, L. Prodan, V. Tsurkan, I. Kézsmárki, and J. Deisenhofer, Phys. Rev. B **102**, 094307 (2020).
5. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford (2012).
6. K. V. Vasin and M. V. Eremin, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 225501 (2021).
7. F. Varret, H. Czeskleba, F. Hartmann-Boutron, and P. Imbert, J. Phys. **33**, 549 (1972).