

К теории электрической поляризации в ферримагнетике FeCr_2O_4 М. В. Еремин¹⁾

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 $\text{Cr}(S=3/2)$ находятся в позициях с октаэдрическим окружением из ионов кислорода, а ионы $\text{Fe}^{2+}(S=2)$ – в тетраэдрических позициях. Углы суперобменных связей между спинами Cr^{3+} через промежуточные ионы кислорода 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 $T = 100\text{ K}$ [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 $\text{Fe}^{2+}(^5E)$, как и в предшествующих работах по этому иону с тетраэдрической координацией (см., например, работу [2] по соединению FeCr_2S_4), используем эффективный гамильтониан вида

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

Здесь первый член учитывает спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия. Величина A составляет -3.3 см^{-1} [3], $U_\theta = |\varepsilon\rangle\langle\varepsilon| - |\theta\rangle\langle\theta|$ и $U_\varepsilon = |\varepsilon\rangle\langle\theta| + |\theta\rangle\langle\varepsilon|$ – операторы типа паулиевских, определенные в базисе состояний орбитального дублета [4]. Слагаемое с параметром $V \cong 100\text{ см}^{-1}$ 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 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ возбужденные состояния противоположной четности $\text{Fe}^{2+}(3d^54p)$ [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

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

¹⁾e-mail: meremin@kpfu.ru

$$\begin{aligned}
 & + \frac{18}{7|\Delta_{dp}|} \sqrt{\frac{6}{35}} [(B_2^{(3)}U_2^{(4)} + B_{-2}^{(3)}U_{-2}^{(4)})D_0^{(1)} + \\
 & + \frac{1}{2}(B_2^{(3)}D_{-1}^{(1)}U_1^{(4)} + B_{-2}^{(3)}D_1^{(1)}U_{-1}^{(2)}) + \\
 & + \frac{\sqrt{7}}{2}(B_2^{(3)}D_1^{(1)}U_3^{(4)} + B_{-2}^{(3)}D_{-1}^{(1)}U_{-3}^{(4)})]. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Здесь $U_q^{(k)} = \sum_i u_q^{(k)}(i)$ – компоненты единичного неприводимого тензорного оператора, $D_0^{(1)} = \frac{\varepsilon+2}{3}e\langle r \rangle_{pd}E_z$, $D_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{\varepsilon+2}{3}e\langle r \rangle_{pd} \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x \mp iE_y)$, $\varepsilon \cong 6.3$ – диэлектрическая проницаемость [1]. При выборе локальных осей фрагмента $\text{Fe}(1)\text{O}_4$, как показано на рис. 1, параметры нечетного кристаллического поля оцениваются по формуле

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

Матричные элементы, вычисленные нами на харти-фокковских 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].

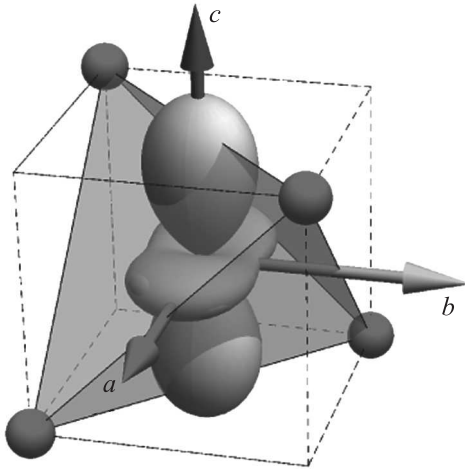


Рис. 1. (Цветной онлайн) Ориентация фрагмента $\text{Fe}(1)\text{O}_4$ относительно кристаллографических осей. Ионы кислорода находятся в вершинах тетраэдра. Осевая симметрия в распределении $3d$ -электронов Fe^{2+} нарушена (см. текст)

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

$\text{Fe}^{2+}({}^5E)$ эффективный оператор связи спина с электрическим полем записывается следующим образом:

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

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. $U_\alpha = i\{|\theta\rangle\langle\varepsilon| - |\varepsilon\rangle\langle\theta|\}$ можно также записать через компоненты сферического тензора третьего ранга; $U_\alpha \propto -i(C_2^{(3)} - C_{-2}^{(3)}) \propto xyz$. 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: $U_\alpha = -i(L_+ L_z L_+ - L_- L_z L_-)/4\sqrt{3}$. 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 $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ повернуты относительно $\text{Fe}(1)\text{O}_4$ 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 $\text{Fe}1$ и $\text{Fe}2$ одинаковы.

При $T < 65 \text{ К}$ ферримагнетик FeCr_2O_4 имеет орторомбическую кристаллическую решетку [4]. По результатам исследований мессбауэровского спектра $V_{zz} < 0$, 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 $\varphi \cong -6^\circ$ 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 $\text{Fe}1$ 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 $\text{Fe}1\text{O}_4$ и $\text{Fe}2\text{O}_4$, 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 $\varphi_B = \pm 45^\circ$.

0, 0.10 и 0 соответственно. Суммарная компонента электрической поляризации равна $P_c \cong 30 \text{ мкК/м}^2$. Как видно, по модулю наша оценка соответствует экспериментально определенной в работе [1] $|P| = 35 \text{ мкК/м}^2$. Измерение электрической поляризации в [1] проведено на порошках. Поэтому направление поляризации осталось не определенным. Отметим, что величина поляризации увеличивается при увеличении магнитного поля \mathbf{B} . При совпадении направления вектора \mathbf{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 поле-

зен 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. Блени, *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, *Электростатический 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).