

Энергетический спектр низколежащих состояний в $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ и природа магнитоэлектрического эффекта

М. В. Еремин¹⁾

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

Поступила в редакцию 13 апреля 2017 г.

После переработки 21 апреля 2017 г.

Обсуждается механизм возникновения магнитоэлектрического эффекта, обусловленный комбинированным действием нечетного кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и связи орбитального момента с магнитным полем. Получен эффективный оператор энергии спиновых состояний иона Fe^{2+} , позволивший описать данные терагерцевой спектроскопии и рассчитать как влияние электрического поля на намагниченность, так и действие магнитного поля на электрическую поляризацию образца. Найдено, что магнитоэлектрический эффект усиливается при уменьшении тетрагонального искажения лигандных тетраэдров.

DOI: 10.7868/S0370274X17110029

Введение. Поиск новых перспективных материалов – одно из важнейших направлений современных исследований. Повышенное внимание привлекают вещества, меняющие намагниченность при наложении внешнего электрического поля, а также диэлектрическую восприимчивость под действием магнитного поля (потенциальные мультиферроики). В случае соединений переходных металлов с невырожденными основными состояниями обычно обсуждаются мультиферроики со спиральными спиновыми структурами, обусловленными антисимметричным обменным взаимодействием спинов [1, 2]. В данном сообщении на примере $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ обсуждается природа магнитоэлектрической связи в принципиально новом классе веществ с *вырожденными* основными состояниями ионов переходных металлов Fe^{2+} , Co^{3+} и др. в кристаллах без центра инверсии.

Ионы Fe^{2+} имеют пятикратно вырожденное основное состояние и находятся в центре сжатых вдоль оси c тетраэдров, в вершинах которых располагаются ионы кислорода. Точечная группа симметрии S_4 . Температура Нееля для $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ составляет примерно 5 К [3, 4]. Механизм передачи действия электрического поля на спины ионов железа, который мы анализируем, заключается в следующем.

Нечетное кристаллическое поле от ионов кислорода перемешивает состояния основной электронной конфигурации $3d^6$ иона железа с состояниями противоположной четности ($3d^54p$ и др.) и, следовательно, индуцирует связь орбитальных степеней свободы

иона железа с внешним электрическим полем. С другой стороны, орбитальный момент железа связан со спином через спин-орбитальное взаимодействие. Таким образом, спин основного состояния иона железа $t_2^3e^3(^5E)$ оказывается связанным с напряженностью электрического поля.

Описанный механизм связи спинов с электрическим полем достаточно эффективен и, вообще говоря, уже применяется для описания электрополевых эффектов в теории магнитного резонанса примесных центров [5]. В случае магнитно-концентрированных соединений имеется важное дополнение. Связи орбитальных степеней свободы, с одной стороны, с электрическим полем, а с другой, с магнитным полем, усиленным из-за обменных взаимодействий ионов железа, существенно увеличивают перекрестный магнитоэлектрический вклад в свободную энергию, связанный с произведением напряженностей магнитных и электрических полей.

Эффективный оператор энергии состояний $\text{Fe}^{2+}(^5E)$. Экспериментальные сведения об энергетической структуре спектра иона Fe^{2+} получены в [3] методами терагерцевой спектроскопии. Результаты интерпретированы в схеме промежуточного кристаллического поля с использованием базиса состояний 5D -терма. Нам сейчас удобнее использовать схему сильного кристаллического поля [6]. В этом случае набор базисных функций начального приближения уменьшается. Он содержит только два орбитальных состояния 5D -терма: $|\vartheta\rangle = |D, M_L = 0\rangle$ и $|\varepsilon\rangle = \{|D, M_L = 2\rangle + |D, M_L = -2\rangle\}/\sqrt{2}$, которые образуют базис неприводимого представления 5E груп-

¹⁾e-mail: meremin@kpfu.ru

пы симметрии неискаженного тетраэдра. Из данных работы [3] следует, что состояния ${}^5E_\vartheta$ и ${}^5E_\varepsilon$ расщеплены (из-за искажений тетраэдра вдоль оси c) примерно на величину $\Delta_{\theta\varepsilon} \approx 800 \text{ см}^{-1}$. Спиновая структура основного состояния ${}^5E_\vartheta$ в первом приближении описывается эффективным оператором

$$H_0 = -D \left\{ [3S_z^2 - S(S+1)]U_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}(S_+^2 + S_-^2)U_\varepsilon \right\}, \quad (1)$$

где $D = (\rho + \lambda^2/\Delta_{\text{cr}}) \cong 4 \text{ см}^{-1}$ – параметр, учитывающий спин-спиновые и спин-орбитальные взаимодействия 3d-электронов [3, 7]. Эти взаимодействия представлены соответственно параметрами ρ и λ , Δ_{cr} – энергетический интервал между 5T_2 и 5E состояниями иона Fe^{2+} , примерно равный 8000 см^{-1} [3]. $U_\theta = |\varepsilon\rangle\langle\varepsilon| - |\vartheta\rangle\langle\vartheta|$, $U_\varepsilon = |\varepsilon\rangle\langle\vartheta| + |\vartheta\rangle\langle\varepsilon|$ – операторы типа паулиевских, определенные в базисе орбитальных 5E состояний ${}^5E_\vartheta$, ${}^5E_\varepsilon$. Как следует из данных в [3], спиновые состояния ${}^5E_\varepsilon$ и ${}^5E_\vartheta$ расщеплены на величину $\Delta_{\theta\varepsilon} \cong 800 \text{ см}^{-1}$ [3].

Основным в группе нижних состояний ${}^5E_\vartheta$ является синглет $|\vartheta, 0\rangle$. Возбужденные состояния двукратно вырождены и отстоят от основного примерно на 12 см^{-1} ($E_\pm \cong 3D$) и 48 см^{-1} ($E_\pm \cong 12D$) [3]. Волновые функции $|\vartheta, M_s\rangle$ с учетом примеси возбужденных состояний $|\varepsilon, M_s\rangle$ имеют вид

$$\begin{aligned} |\bar{\vartheta}, 0\rangle &= |\vartheta, 0\rangle + \frac{3D\sqrt{2}}{\Delta_{\theta\varepsilon}}[|\varepsilon, 2\rangle + |\varepsilon, -2\rangle], \\ |\bar{\vartheta}, \pm 1\rangle &= |\vartheta, \pm 1\rangle + \frac{3D\sqrt{3}}{\Delta_{\theta\varepsilon}}|\varepsilon, \mp 1\rangle, \\ |\bar{\vartheta}, \pm 2\rangle &= |\vartheta, \pm 2\rangle + \frac{3D\sqrt{2}}{\Delta_{\theta\varepsilon}}|\varepsilon, 0\rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Магнитно-дипольный переход между $|\bar{\vartheta}, 0\rangle$ и $|\bar{\vartheta}, \pm 2\rangle$ состояниями, как следует из (2), запрещен. Наблюдение этого перехода в [3], причем такой же примерно интенсивности, как и в случае разрешенных магнитно-дипольных переходов $|\bar{\vartheta}, 0\rangle \leftrightarrow |\bar{\vartheta}, \pm 1\rangle$ и $|\bar{\vartheta}, \pm 1\rangle \leftrightarrow |\bar{\vartheta}, \pm 2\rangle$ – свидетельство перемешивания состояний противоположной четности нечетным кристаллическим полем тетраэдра.

Рассчитанные нами относительные вероятности электрических дипольных переходов, индуцированных смешиванием состояний 3d⁶- и 3d⁵4p-конфигураций нечетным кристаллическим полем тетраэдра, записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} W(\bar{\vartheta}, 0 \leftrightarrow \bar{\vartheta}, 1) &= W(\bar{\vartheta}, 0 \leftrightarrow \bar{\vartheta}, -1) \approx \frac{50}{64}(E_x^2 + E_y^2), \\ W(\bar{\vartheta}, 0 \leftrightarrow \bar{\vartheta}, 2) &= W(\bar{\vartheta}, 0 \leftrightarrow \bar{\vartheta}, -2) \approx 2E_z^2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$W(\bar{\vartheta}, 1 \leftrightarrow \bar{\vartheta}, 2) = W(\bar{\vartheta}, -1 \leftrightarrow \bar{\vartheta}, -2) \approx 3(E_x^2 + E_y^2).$$

Качественно этот результат соответствует экспериментальным данным, представленным в [3]. Для количественного сопоставления необходимы более четкие экспериментальные сведения. Для дальнейшего важно отметить, что описанные расщепления основного состояния ${}^5E_\vartheta$ достаточно малы. При температурах T порядка 50 К все они уже заселены и, следовательно, при анализе магнитоэлектрических эффектов необходимо учитывать все пять спиновых состояний.

Оператор энергии спиновых состояний в электрических и магнитных полях. Указанный оператор получают методами операторной теории возмущений по схеме виртуальных возбуждений, поясненных во введении. Он имеет вид

$$\begin{aligned} H_1 &= D[3S_z^2 - S(S+1)] + g|\mu_B|(\mathbf{SB}) - \\ &- \frac{1}{\Delta_{\theta\varepsilon}}\{C_1[2E_zS_z - (E_xS_x + E_yS_y)] + \\ &+ C_2[2E_zB_z - (E_xB_x + E_yB_y)]\}^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Второй член учитывают действие внешнего и внутреннего (молекулярного) полей на спин железа. В приближении молекулярного поля $B_\alpha = H_\alpha - (I/g|\mu_B|)\langle S_\alpha \rangle$, I – параметр обменного поля, который связан со значением температуры Нееля соотношением $I = k_B T_N/2 \cong 2 \text{ см}^{-1}$. Последний член в (4) описывает (индуцированные нечетным кристаллическим полем) взаимодействия спинов с внешними электрическим и магнитным полями. Величины C_1 и C_2 оцениваются следующим образом:

$$\begin{aligned} C_1 &= 8 \frac{|Z|e^2\langle r^3 \rangle_{dp}}{21R^4} \frac{\lambda e\langle r \rangle_{pd}}{|\Delta_{dp}\Delta_{cp}|} \frac{\varepsilon + 2}{3} \cong \\ &\cong 0.97 \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3} \text{ см}^{-1}/(\text{кВ/см}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_2 &= 8 \frac{|Z|e^2\langle r^3 \rangle_{dp}}{21R^4} \frac{\mu_B e\langle r \rangle_{pd}}{|\Delta_{dp}\Delta_{cp}|} \frac{\varepsilon + 2}{3} \cong \\ &\cong 1.3 \cdot 10^{-3} \frac{\varepsilon + 2}{3} \text{ см}^{-1}/(\text{Тл} \cdot \text{кВ/см}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $|Z|e$ – эффективный заряд иона кислорода, R – расстояние до ближайших лигандов, $\langle r \rangle_{dp} = 0.55 \text{ а.е.}$ и $\langle r^3 \rangle_{dp} = 3.26 \text{ (а.е.)}^3$ – рассчитанные нами значения на хартри-фоковских радиальных функциях 3d- и 4p-электронов [7], ε – реальная часть диэлектрической проницаемости. Последняя, по данным работы [4], довольно сильно увеличивается как функция частоты. Ниже для оценки минимальных значений магнитоэлектрических эффектов мы будем брать $\varepsilon = 20$, что соответствует интервалу частот 10^5 – 10^6 Гц.

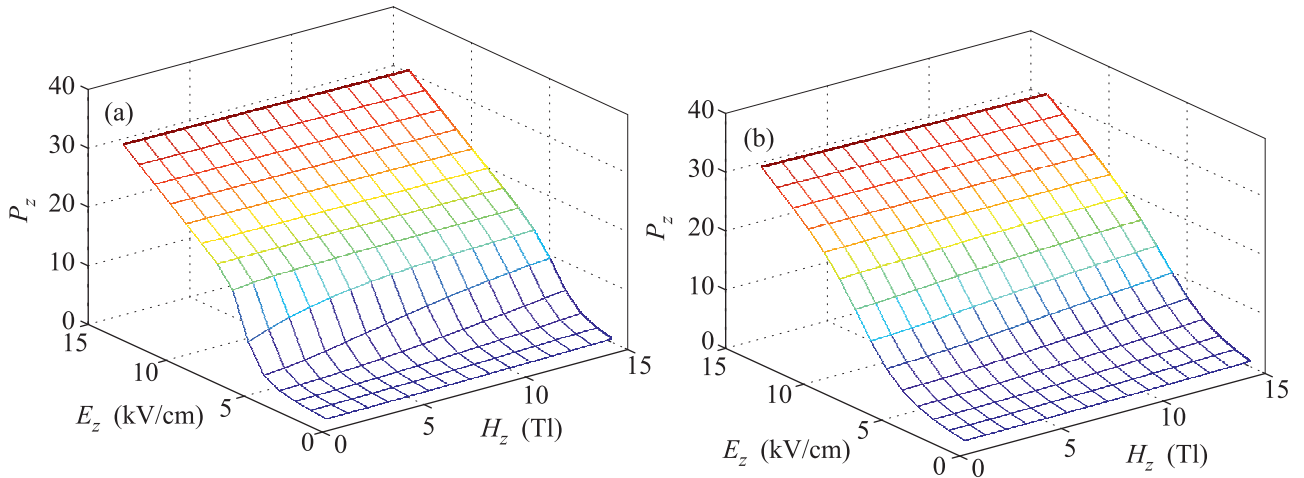


Рис. 1. (Цветной онлайн) Электрическая поляризация $P_z(\text{см}^{-1}/(\text{kВ} \cdot \text{см}^{-1}))$ в расчете на одну позицию иона железа при различных значениях напряженностей электрических и магнитных полей. (а) – $T = 10 \text{ K}$, (б) – $T = 25 \text{ K}$

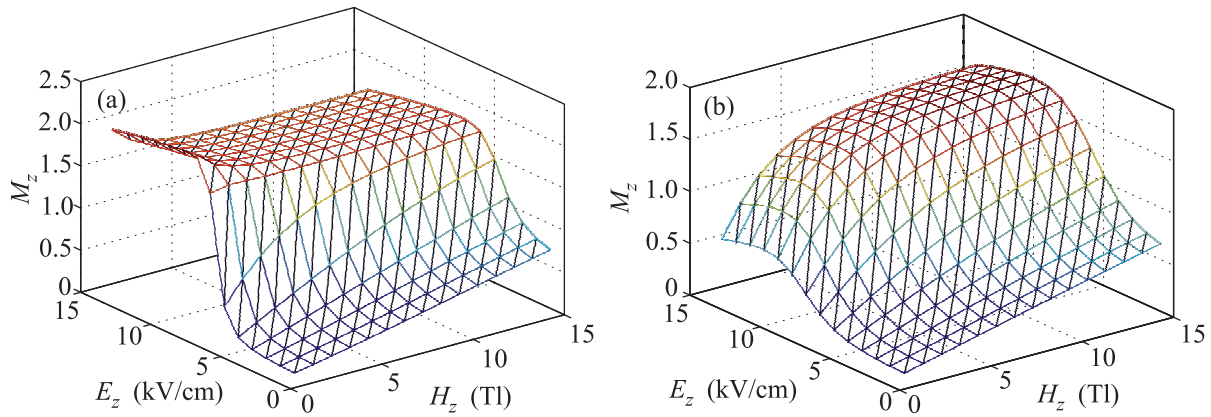


Рис. 2. (Цветной онлайн) Магнитная поляризация $M_z(\text{см}^{-1}/\text{Tл})$ в расчете на одну позицию иона железа. (а) – $T = 10 \text{ K}$, (б) – $T = 25 \text{ K}$

Из общего вида последнего члена в (4) видно, что величина магнитоэлектрического отклика максимальна при направлении магнитного и электрического полей вдоль оси c кристалла.

Оценка магнитоэлектрических эффектов и обсуждение. Имея оператор энергии (4), записанный через спиновые операторы, легко составить матрицу энергии и затем диагонализировать ее (в общем случае это делается численно). Затем по стандартной формуле

$$F(\mathbf{H}, \mathbf{E}, T) = -kT \ln \left\{ \sum_i \exp \left[-\frac{\varepsilon_i(\mathbf{H}, \mathbf{E})}{kT} \right] \right\}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_i(\mathbf{H}, \mathbf{E})$ – энергетические уровни как функции магнитного и электрического полей, получаем функцию свободной энергии. Используя выражение для

свободной энергии, рассчитываем компоненты магнитной и электрической поляризации по формулам:

$$M_\alpha = -\frac{\partial F(\mathbf{H}, \mathbf{E}, T)}{\partial H_\alpha}, \quad P_\alpha = -\frac{\partial F(\mathbf{H}, \mathbf{E}, T)}{\partial E_\alpha}. \quad (8)$$

На рис. 1 и 2 представлены рассчитанные нами зависимости P_z и M_z от величин приложенных внешних магнитных (H_z) и электрических полей (E_z) в расчете на одну позицию иона железа. Видно, что электрическая поляризация действительно изменяется как функция приложенного магнитного поля, а намагниченность зависит от приложенного электрического поля. Оба эффекта зависят от температуры, входящей в выражение для свободной энергии через заселенности спиновых состояний, относительно энергетическое положение которых зависит от приложенных полей. При этом также важно отметить температурные и полевые зависимости среднего зна-

чения $\langle S_\alpha \rangle$, которое рассчитывается самосогласованно. Наличие внутреннего обменного поля – важный фактор усиления магнитоэлектрических эффектов в $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$.

Как это уже можно заключить из общего вида эффективного оператора энергии (4), магнитоэлектрические эффекты в перпендикулярных полях слабее. Они также могут быть рассчитаны на основе (4). Рассматриваемые магнитоэлектрические эффекты, очевидно, увеличатся при уменьшении энергетического знаменателя $\Delta_{\vartheta\varepsilon}$.

Выводы. Сделанные выше заключения вскрывают природу магнитоэлектрических эффектов в $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ и указывают наиболее оптимальные значения полей и температур для их наблюдения. Вместе с тем наше рассмотрение указывает направление поиска более перспективных, нежели $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$, соединений Fe^{2+} – это должны быть соединения с меньшими искажениями тетраэдров, например FeCr_2S_4 . Можно надеяться, что наша работа будет стимулировать экспериментальные исследования веществ подобного рода.

Работа выполнена при поддержке субсидии, выделенной К(П)ФУ для выполнения государственно-

го задания в сфере научной деятельности, проект 3.6722.2017/8.9.

1. D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press, Cambridge (2014).
2. S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Z. Ren, *Adv. Phys.* **64**, 519 (2015).
3. T. T. Mai, C. Svoboda, M. T. Warren, T.-H. Jang, J. Brangham, Y. H. Jeong, S.-W. Cheong, and R. Valdes Aguilar, *Phys. Rev. B* **94**, 224416 (2016).
4. Y. Pu, Z. Dong, P. Zhang, Y. Wu, J. Zhao, and Y. Luo, *J. Alloys and Compounds* **672**, 64 (2016).
5. 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)].
6. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, Oxford (1970) [А. Абрагам, Б. Блани, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, М. (1972)].
7. M. Synek, A. E. Rainis, and E. A. Peterson, *J. of Chem. Phys.* **46**, 2039 (1967).