

# Магнитоупругий механизм магнитоэлектрического взаимодействия

© М.И. Куркин, В.В. Меньшенин, В.В. Николаев, Е.А. Туров, Н.Б. Бакулина

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620129 Екатеринбург, Россия

E-mail: bakulina@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2006 г.)

Теоретически анализируется магнитоупругий механизм магнитоэлектрического взаимодействия  $\Phi_{me}$ . Для его описания используется разложение магнитной энергии  $\Phi_m$  по степеням компонент векторов  $\mathbf{u}_j$  (смещений узлов кристаллической решетки от положения равновесия), а не  $\nabla\mathbf{u}$ , которые определяют магнитоэлектрическую часть магнитоупругой энергии  $\Phi_{ms}$ . Еще одно различие между  $\Phi_{mi}$  и  $\Phi_{ms}$  проявляется в том, что  $\Phi_{mi}$  описывает взаимодействие магнитных возмущений с оптическими фононами, а  $\Phi_{ms}$  — только с акустическими.

Установлено, что для магнитоэлектричества важны только электроактивные (взаимодействующие с электрическим полем) оптические фононы, обычно составляющие малую часть от полного числа оптических ветвей фононного спектра. Предложено описание  $\Phi_{mi}$ , автоматически исключающее из рассмотрения все неэлектроактивные ветви оптических фононов. Это описание строится на основе понятия электрической подрешетки, в которую объединяются все химически одинаковые, равновалентные ионы.

Рассмотрение проведено на примере соединения  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-02-16087) и Президиума РАН.

PACS: 75.80.+q, 75.50.Bb

## 1. Магнитоэлектрическое взаимодействие и его связь со смещениями атомов

Магнитоэлектрическое (МЭ) взаимодействие  $\Phi_{ME}$ , связывающее между собой электрические и магнитные характеристики магнетиков, стало объектом интенсивного изучения после экспериментального обнаружения МЭ-эффектов [1]. К таким эффектам обычно относят появление намагниченности  $\mathbf{M}$  в электрическом поле  $\mathbf{E}$  и электрической поляризованности  $\mathbf{P}$  в магнитном поле  $\mathbf{H}$ :

$$M^\alpha = \lambda_E^{\alpha\beta} E^\beta; \quad P^\alpha = \lambda_H^{\alpha\beta} H^\beta. \quad (1)$$

В работе речь пойдет о соизмеримых магнитных структурах. Энергию  $\Phi_{ME}$  для таких структур принято записывать через инвариантные (относительно операций симметрии) комбинации компонент векторов  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{P}$  и вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$  [2]:

$$\Phi_{ME} = -\Lambda^{\alpha\beta\gamma} M^\alpha L^\beta P^\gamma \quad (2)$$

( $\alpha, \beta, \gamma \in [x, y, z]$ ). Обычно  $\Phi_{ME}$  рассматривают как дополнительное слагаемое в термодинамическом потенциале магнетика  $\Phi$  наряду с обменными слагаемыми, магнитной анизотропией, магнитоэлектрической и др. При анализе свойств  $\Phi_{ME}$  основное внимание уделяется типу кристаллической симметрии и характеру магнитного упорядочения, которое определяет вид МЭ-инвариантов в (2).

Безусловно, такой анализ важен, поскольку позволяет сузить поиск веществ, обладающих МЭ-эффектами (магнитоэлектриков). Однако найденные таким образом ограничения касаются только кристаллической симметрии, но не химического свойства магнетиков. Для

разработки критериев, позволяющих осуществить целенаправленный поиск хороших магнитоэлектриков по нескольким параметрам, а не только по симметрии, желательно связать  $\Phi_{ME}$  (2) с теми основными взаимодействиями (обменным, спин-орбитальным, дипольным), которые определяют характеристики магнетиков. Предлагаемый далее вариант такой связи основан на использовании выражения для электрической поляризации среды (в единице объема) [3]

$$\mathbf{P} = \sum_j q_j \mathbf{r}_j, \quad (3)$$

$\mathbf{r}_j$  — пространственная координата носителя электрического заряда  $q_j$ . Далее под  $\mathbf{r}_j$  и  $q_j$  понимаются заряд иона и координата узла кристаллической решетки, занимаемого этим ионом. Ограничимся кристаллами, имеющими центр инверсии в списке операций кристаллической группы. Такие кристаллы не имеют спонтанной электрической поляризации:

$$\mathbf{P}_0 = \sum_j q_j \mathbf{r}_{j0} = 0,$$

$\mathbf{r}_{j0}$  — равновесные координаты узлов кристаллической решетки. При этом условии формула (3) принимает вид

$$\mathbf{P} = \sum_j q_j \mathbf{u}_j; \quad (4)$$

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j0} \quad (5)$$

— смещение положения  $j$ -иона от положения равновесия. Формулы (4), (5) наводят на мысль, что энергия  $\Phi_{ME}$  (2) связана с изменениями одной из базовых

энергий магнитоэлектрика (обменной, магнитной анизотропии и т.д.) при смещении ионов из положения равновесия. Чтобы точнее установить природу  $\Phi_{ME}$ , удобно рассматривать какой-нибудь конкретный пример. В качестве такого вещества мы выбрали тетрагональный кристалл со структурой трирутила — соединение  $Fe_2TeO_6$ , симметрия которого подробно анализировалась в [2].

## 2. Магнитоэлектрическая часть магнитоупругой энергии трирутила

Элементарная ячейка трирутила содержит четыре иона Fe, два иона Te и двенадцать ионов O (всего 18 ионов). Ионы Fe, занимающие позиции  $4e$ , формируют четыре магнитные подрешетки с намагниченностями  $\mathbf{M}_k$  ( $k \in [1, 2, 3, 4]$ ) (см. рисунок)). Взаимная ориентация векторов  $\mathbf{M}_k$  (обменная магнитная структура) определяется обменным взаимодействием

$$\Phi_{ex} = \sum_{k,k'} J_{k,k'} (\mathbf{M}_k, \mathbf{M}_{k'}). \quad (6)$$

Если вместо векторов  $\mathbf{M}_k$  использовать их специальные линейные комбинации (базисные векторы) [2]

$$\mathbf{L}_a = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4; \quad \mathbf{L}_b = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4;$$

$$\mathbf{L}_c = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4; \quad \mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \quad (7)$$

то квадратичная форма (6) становится диагональной по переменным  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}_s$  ( $s \in [a, b, c]$ )

$$\Phi_{ex} = \sum_s J_s \mathbf{L}_s^2 + J_M \mathbf{M}^2. \quad (8)$$

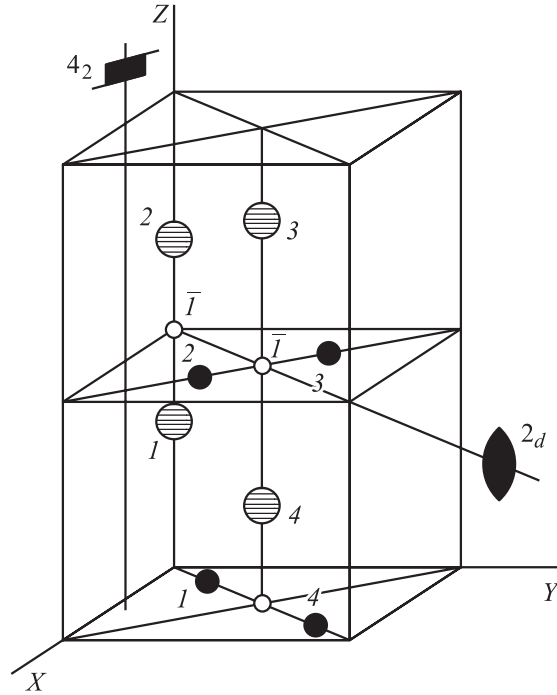
Из формулы (8) следует, что при разложении  $\Phi_{ex}$  по степеням смещений ионов  $\mathbf{u}_j$  (5) не должно получиться выражение типа  $\Phi_{ME}$  (2), в котором перепутаны переменные  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{u}_j \sim \mathbf{P}$  (4). Такое перепутывание наверняка получится, если разложить в ряд по  $\mathbf{u}_j$  энергию магнитной анизотропии

$$\Phi_A = \sum_{ss' \alpha\beta} K_{ss'}^{\alpha\beta} L_s^\alpha L_{s'}^\beta + \sum_{s\alpha\beta} K_{Ms}^{\alpha\beta} M^\alpha L_s^\beta + \sum_{\alpha\beta} K_{MM}^{\alpha\beta} M^\alpha M^\beta \quad (\alpha, \beta \in [x, y, z]). \quad (9)$$

Строго говоря, коэффициенты  $K^{\alpha\beta}$  в (9) зависят не только от смещений  $u_j^\alpha$  (5), но и от их производных

$$u_j^{\alpha\beta} = \frac{\partial u_j^\alpha}{\partial r_\beta}$$

по пространственным координатам  $r_\beta$ . Обычная магнитоупругая энергия, которая используется для описания



Изображение элементарной ячейки кристалла со структурой трирутила. Указаны положения генераторов группы  $\bar{1}$ ,  $4_2$  и  $2_d$ .

магнитоэлектрики [2], получается из  $\Phi_A$  (9) в линейном приближении по деформациям

$$u^{\alpha\beta} = \sum_j u_j^{\alpha\beta}.$$

С  $u^{\alpha\beta}$  связаны акустические фононные ветви в кристаллах [4], соответствующие таким смещениям ионов, при которых вся элементарная ячейка кристалла смещается как целое. При подобных смещениях из-за электронейтральности ячейки электрической поляризации  $\mathbf{P}$  (4) не возникает. Для ее появления необходимы относительные смещения ионов внутри ячейки, связанные с оптическими фононными ветвями [4]. В решетке трирутилов с 18 ионами на элементарную ячейку спектр оптических фононов содержит 51 ветвь. Это делает полный симметричный анализ магнитоупругого взаимодействия с оптическими фононами сложной задачей.

Задачу можно значительно упростить, если учесть, что вектор  $\mathbf{P}$  связан не со всеми 51 ветвями оптических фононов, а лишь с некоторыми из них. Будем называть их электроактивными, поскольку они, как и вектор  $\mathbf{P}$ , взаимодействуют с электрическим полем  $\mathbf{E}$ . Чтобы получить динамические переменные, которые описывают только электроактивные оптические фононы, достаточно перегруппировать слагаемые в сумме (4) для  $\mathbf{P}$  с учетом следующих соображений. Во-первых, координату узла решетки  $\mathbf{r}_j$  удобно записать в виде суммы

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r} + \mathbf{r}_n,$$

$\mathbf{r}$  — координата центра элементарной ячейки кристалла,  $\mathbf{r}_n$  — координата узла решетки внутри ячейки, поскольку

число таких узлов определяет число ветвей оптических фононов [4]. Тогда для суммы (4) получается выражение

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}} \sum_n q_n \mathbf{u}_n(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Величина  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  описывает поляризацию элементарной ячейки кристалла, которая в приближении сплошной среды ( $\mathbf{P} = \int d\mathbf{r} \mathcal{P}(\mathbf{r})$ ) переходит в плотность поляризации  $\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(\mathbf{r})/V_0$ , где  $V_0$  — объем элементарной ячейки. Во-вторых, следует учесть, что ионы, принадлежащие одной из трех подрешеток Fe, Te и O, имеют одинаковые электрические заряды  $q_\nu$  ( $\nu \in [\text{Fe}, \text{Te}, \text{O}]$ ). Это позволяет записать выражение для  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  в виде

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_\nu q_\nu \mathbf{u}_\nu(\mathbf{r}) = \sum_\nu \mathbf{P}_\nu(\mathbf{r}), \quad (11)$$

$\mathbf{P}_\nu(\mathbf{r})$  — поляризация  $\nu$ -й подрешетки. В формуле (11) три вектора

$$\mathbf{u}_\nu(\mathbf{r}) = \sum_n \mathbf{u}_n^\nu(\mathbf{r}) \quad (12)$$

описывают суммарные смещения ионов, принадлежащих подрешеткам Fe, Te и O. Из (10)–(12) непосредственно следует, что векторы  $\mathbf{u}_\nu(\mathbf{r})$  (12) являются теми динамическими переменными, которые описывают все электроактивные оптические фононы. Во-первых, акустические ветви фононов, соответствующие одинаковым смещениям всех типов ионов внутри ячейки ( $\mathbf{u}_\nu(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r})$ ), не вносят вклад в  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  (10) из-за условия электронейтральности  $\sum_\nu q_\nu = 0$ . Во-вторых, из ветвей оптических фононов в  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  вносят вклад только те ветви, для которых  $u_\nu(\mathbf{r}) \neq 0$ . Следует напомнить, что решающим условием, обеспечивающим разбиение суммы по  $n$  в (10) на три суммы по трем подрешеткам  $\nu$  в (11) и (12), явилось равенство электрических зарядов ионов, принадлежащих одной подрешетке. Поскольку группы ионов, имеющих одинаковые магнитные моменты, принято называть магнитными подрешетками, то для объединений ионов с одинаковыми электрическими зарядами естественно использовать термин „электрическая подрешетка“.

Использование трех векторов  $\mathbf{u}_\nu(\mathbf{r})$  (12) вместо 18 векторов  $\mathbf{u}_n(\mathbf{r})$  в (10) существенно упрощает запись упругой энергии  $\Phi_u$ . Для кристалла  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ , структура которого относится к группе симметрии  $D_{4h}^{14}$  [2,5], энергия  $\Phi_u$  определяется выражением

$$\begin{aligned} \Phi_u = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \sum_{\nu\nu'} \{ W_{\nu\nu'}^{\parallel}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (u_{\nu}^z(\mathbf{r}) - u_{\nu'}^z(\mathbf{r}')) \\ & \times (u_{\nu}^z(\mathbf{r}') - u_{\nu'}^z(\mathbf{r}')) + W_{\nu\nu'}^{\perp}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [(u_{\nu}^x(\mathbf{r}) - u_{\nu'}^x(\mathbf{r}')) \\ & \times (u_{\nu}^x(\mathbf{r}') - u_{\nu'}^x(\mathbf{r}')) + (u_{\nu}^y(\mathbf{r}) - u_{\nu'}^y(\mathbf{r}')) \\ & \times (u_{\nu}^y(\mathbf{r}') - u_{\nu'}^y(\mathbf{r}'))] \} - \int d\mathbf{r} \sum_{\nu\alpha} q_\nu u_\nu^\alpha(\mathbf{r}) E^\alpha(\mathbf{r}). \quad (13) \end{aligned}$$

Последнее слагаемое в (13) описывает взаимодействие зарядов электрических подрешеток с электрическим полем  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ ,  $\alpha \in [x, y, z]$ . В формуле (13) опущена часть

динамической матрицы, определяющая акустические фононные ветви.

Уравнения динамики для векторов  $\mathbf{u}_\nu$

$$\rho_\nu = \ddot{u}_\nu^\alpha = -\partial \Phi_u / \partial u_\nu^\alpha \quad (14)$$

описывают девять фононных ветвей, из которых три ветви ( $\sum_\nu u_\nu^\alpha = u_\alpha$ ) акустические и шесть ветвей (вместо 51 ветви) относятся к электроактивным оптическим фононам.

Введение электрических подрешеток существенно упрощает запись энергии взаимодействий  $\Phi_{mu}$ , связывающих магнитные базисные векторы  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}_s$  (7) с электрическими базисными векторами  $\mathbf{u}_\nu$  (12). Как упоминалось выше, выражение для  $\Phi_{mu}$  должно получаться из разложения энергии магнитной анизотропии  $\Phi_A$  (9) по степеням смещений  $u_j$ . Однако нас интересует связь  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}_s$  только с электроактивными оптическими фононами, поэтому вместо  $\mathbf{u}_j$  в этом разложении следует использовать компоненты векторов  $\mathbf{u}_\nu$  (12). Вид этого разложения сильно зависит от симметрии кристалла. Соответствующий симметричный анализ существенно упрощается благодаря тому, что все векторы  $\mathbf{u}_\nu$  (12) под действием операций симметрии преобразуются так же, как и вектор электрической поляризации  $\mathbf{P}$  (4). Это позволяет для записи  $\Phi_{mu}$  использовать методику получения МЭ-инвариантов, которая была развита в [2], с одним только отличием: компоненты вектора  $\mathbf{P}$  в  $\Phi_{ME}$  (2) нужно заменить на компоненты векторов  $\mathbf{u}_\nu$  (12). В частности, для  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  в линейном приближении по  $u_\nu$  формула для магнитоупругого взаимодействия  $\Phi_{mu}$  получается из формул (6), (7), приведенных в работе [6],

$$\begin{aligned} \Phi_{mu} = & \sum_\nu \Lambda_{M,\nu}^{x,y} (M^x u_\nu^x + M^y u_\nu^y) L_b^z \\ & - \sum_\nu \Lambda_{M,\nu}^{z,z} M^z u_\nu^z L_b^z - \sum_\nu \Lambda_{a,\nu}^{x,y} (L_a^x u_\nu^y + L_a^y u_\nu^x) L_b^z. \quad (15) \end{aligned}$$

Последняя сумма в (15) описывает так называемое антиферроэлектрическое взаимодействие. Этот термин использован в [2] для описания того факта, что соответствующие инварианты содержат только компоненты векторов антиферромагнетизма наряду с  $P^\alpha$ . Следует также отметить, что в формуле (15) выписаны только те инварианты, которые содержат компоненту  $L_b^z$ , поскольку именно она является параметром антиферромагнитного порядка в  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ . Полный список антиферроэлектрических инвариантов приведен в [6].

### 3. Следствия из формулы (15)

**3.1.** Поскольку коэффициенты  $\Lambda$  в (15) имеют ту же природу, что и константы магнитоупругости, то магнитоэлектрики с лучшими свойствами следует искать среди соединений с редкоземельными элементами, которые давно используются в качестве хороших магнитоэлектрических материалов.

**3.2.** Взаимодействие магнонов и оптических фононов определяет не только статические, но и динамические МЭ-эффекты в переменных полях  $\mathbf{E}(t)$  и  $\mathbf{H}(t)$  [7]. В частности, вблизи частот магнонов  $\omega = \omega_M$  и электроактивных оптических фононов  $\omega = \omega_{iv}$  должно иметь место резонансное усиление МЭ-эффектов. Соответствующие уравнения получаются, если выразить коэффициенты  $\lambda_{E,H}$  в (1) через  $\Lambda_{Mv}$  в (15) с учетом соотношений

$$\begin{aligned} M^\alpha(\omega) &= \chi^{\alpha\beta}(\omega) H_\omega^\beta, \\ P_v^\alpha(\omega) &= q_v u_v^\alpha(\omega) = \kappa_v^{\alpha\beta}(\omega) E_\omega^\beta, \end{aligned} \quad (16)$$

$\chi(\omega)$  — магнитная восприимчивость с учетом временной дисперсии, а  $\kappa_v(\omega)$  — электрическая поляризуемость  $v$ -й подрешетки (15), которая находится из решений (14) в линейном приближении по  $\mathbf{E}(t)$ . В результате получаются соотношения, которые далее представлены в тензорном виде для того, чтобы не выписывать большого числа индексов:

$$\begin{aligned} \lambda_E(\omega) &= \sum_v \kappa_v(\omega) \Delta_{Mv} \mathbf{L}_b \chi(\omega); \\ \lambda_H(\omega) &= \sum_v \chi(\omega) \Lambda_{Mv} L_b \kappa_v(\omega). \end{aligned} \quad (17)$$

Теперь можно воспользоваться стандартными выражениями для действительных частей  $\chi(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$ , которые обеспечивают соответствующие сигналы дисперсии [3]:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \chi(0) \frac{\omega_M(\omega_M - \omega)}{(\omega_M - \omega)^2 + \Gamma_M^2}; \\ \kappa_v'(\omega) &= \kappa_v(0) \frac{\omega_{iv}(\omega_{iv} - \omega)}{(\omega_{iv} - \omega)^2 + \Gamma_{iv}^2}, \end{aligned} \quad (18)$$

$\omega_M$  — частоты магнонов,  $\omega_{iv}$  — частоты оптических фононов,  $\Gamma_M$  и  $\Gamma_{iv}$  — частоты затуханий магнонов и оптических фононов. Из формул (17) и (18) следует, что вблизи частот магнонов  $\omega \approx \omega_M$  и оптических фононов  $\omega \approx \omega_{iv}$  (но вдали от магнитоупругого резонанса  $\omega_{iv} \approx \omega_M$ ) имеют место соотношения

$$\begin{aligned} \lambda_{E,H}(\omega_M) &= \lambda_{E,H}(0) \frac{\omega_M}{\Gamma_M}; \\ \lambda_{E,H}(\omega_{iv}) &= \lambda_{E,H}(0) \frac{\omega_{iv}}{\Gamma_{iv}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Резонансное усиление имеет место при  $\omega_M \gg \Gamma_M$  и  $\omega_{iv} \gg \Gamma_{iv}$ . Соответствующие эффекты на магнонной частоте анализировались в [7].

**3.3.** Наибольшего усиления МЭ-эффектов следует ожидать вблизи магнитоупругого резонанса с одной из частот оптических фононов  $\omega_M \approx \omega_{iv}$ , тогда усиление испытывают оба множителя  $\chi(\omega)$  и  $\kappa_v(\omega)$  в (17).

Обычно частоты  $\omega_{iv}$  лежат выше  $\omega_M$ , тем не менее условие  $\omega_M \approx \omega_{iv}$  может реализовываться вблизи структурного фазового перехода со смягчением одной из частот  $\omega_{iv}$ . В  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  такие структурные переходы отсутствуют, но они, возможно, существуют в других

магнетиках. Главное, чтобы температура структурного перехода была ниже, чем температура магнитного упорядочения.

**3.4.** Возможность совмещения частот магнонов, возбуждаемых полем  $\mathbf{H}(t)$ , и оптических фононов, возбуждаемых полем  $\mathbf{E}(t)$ , представляет интерес еще и как возможное условие существования сред с отрицательными электрической ( $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\kappa(\omega) < 0$ ) и магнитной ( $\mu(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) < 0$ ) проницаемостями (сред Веселаго) [8]. Особенности распространения электромагнитных волн в средах Веселаго настолько необычны и привлекательны, что исследование этих сред считается сейчас одним из наиболее перспективных направлений в физике конденсированного состояния [9]. Мы сочли необходимым отметить это обстоятельство, поскольку оно может служить дополнительным стимулом для изучения магнитоэлектриков.

## Список литературы

- [1] Д.Н. Астров. ЖЭТФ **38**, 984 (1960).
- [2] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. ФИЗМАТЛИТ, М. (2001). 560 с.
- [3] Е.А. Памятных, Е.А. Туров. Основы электродинамики материальных сред в переменных и неоднородных полях. Наука, М. (2000).
- [4] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Мир, М. (1973).
- [5] W. Kunmann, S. La Placa, L.M. Corliss, J.M. Hastings, E. Banks. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 1359 (1968).
- [6] И.Ф. Мирсаев, Е.А. Туров. ЖЭТФ **124**, 338 (2003).
- [7] Е.А. Туров, В.В. Николаев. УФН **175**, 457 (2005).
- [8] В.Г. Веселаго. УФН **92**, 517 (1967).
- [9] В.Г. Веселаго. УФН **173**, 790 (2003).