

УДК 535.343.2

©1995

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКИХ МАГНЕТИКОВ С ЦЕНТРАМИ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

М.А.Иванов, В.Я.Митрофанов, А.Я.Фишман, Б.С.Цукерблат

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620219, Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 7 декабря 1994 г.)

Исследованы особенности поведения магнитных кристаллов с ян-теллеровскими кластерами из $3d$ -ионов смешанной валентности. Показано, что в таких системах снятие ян-теллеровского вырождения на кластере сопровождается возникновением существенного дипольного момента. В результате имеет место значительный магнитоэлектрический эффект. При наличии спин-переориентационных фазовых переходов система характеризуется аномальным ростом диэлектрической проницаемости.

В настоящей работе рассматриваются диэлектрические свойства кластеров смешанной валентности (СВ) с орбитально вырожденным основным состоянием в кубических магнетиках. Такие кластеры из нескольких магнитных $3d$ -ионов с локализованным на них избыточным зарядом возникают в кристаллах при неизовалентных замещениях или при наличии анионных (катионных) вакансий. Как правило, комплекс с орбитально вырожденным основным состоянием обладает всеми особенностями, присущими изолированному ян-теллеровскому (ЯТ) иону: аномально высокой восприимчивостью к различным внешним воздействиям и случайным кристаллическим полям, большими вкладами в константы магнитострикции и магнитной анизотропии. Генеалогически это связано с тем, что обычно одна из двух конфигураций (d^n или d^{n+1}) отдельных ионов, представленных в волновой функции кластера, оказывается орбитально вырожденной. ЯТ-специфика кластеров СВ связана с эффектами переноса избыточного заряда между магнитными ионами (см., например, [1]).

Исследуемые здесь особенности поведения кластеров СВ обусловлены наличием дипольного момента кластера. Дипольный момент возникает при снятии орбитального вырождения и связан с неоднородным распределением избыточного заряда q между магнитными ионами кластера. По сравнению с изолированным ЯТ ионом дипольный момент кластера СВ имеет большую величину $\sim q|\mathbf{R}_k|$, где \mathbf{R}_k — векторы, соединяющие источник избыточного заряда с ближайшими $3d$ -ионами. В результате взаимодействия диполей между собой и с электрическим

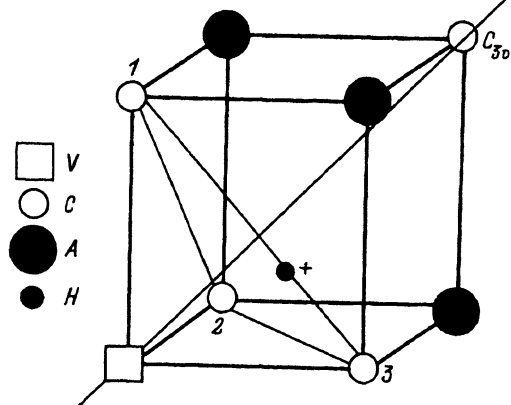


Рис. 1. Кластер СВ вблизи анионной вакансии, образованный катионами в октапозициях шпинели с локализованной на них дыркой.
 V — вакансия, C — катион, A — анион, H — дырка.

полем могут заметно влиять на магнитные и структурные свойства рассматриваемых систем.

В качестве объектов исследования выбраны кластеры СВ с тригональной симметрией в решетке шпинели (рис. 1). Такие центры с вырожденным основным состоянием отвечают за ряд особенностей спектров ФМР шпинельных систем с нестехиометрией и неизовалентными замещениями. В частности, с ними связаны максимумы угловой зависимости ширины резонансного поля в направлениях $[110]$ - и $[112]$ -типа в халькогенидных хромовых шпинелях с ионами хрома СВ [2]. Анализ диэлектрических свойств кубических магнетиков с указанными кластерами СВ проводится в предположении больших внутрискластерных интегралов переноса b избыточного заряда, когда локализующие его возмущения V много меньше b по абсолютной величине. При этом поведение кластеров СВ в электрическом поле может существенно отличаться от традиционно исследуемых свойств кристаллов с дипольными центрами, для которых характерны малые интегралы переноса ($|V| \geq |b|$) или параметры туннелирования между минимумами многоямого потенциала [3,4].

1. Дипольный момент кластера. Взаимодействие с электрическим полем

Рассмотрим триаду $3d$ -ионов (например, Cu^{3+} , Fe^{3+}) с избыточным $e_g(t_{2g})$ -электроном или дыркой в октапозициях магнитного кристалла со структурой шпинели (рис. 1). Аналогично [5,6] будем считать самые нижние состояния кластера СВ связанными с невырожденным состоянием двух ионов в конфигурации $3d^n$ и вырожденным тригональным E -термом на ионе в конфигурации $3d^{n\mp 1}$ (в пренебрежении низкосимметричным полем источника избыточного заряда). Если ограничиться состояниями кластера с максимальной проекцией полного спина, то основной и самые нижние возбужденные уровни могут быть классифицированы по следующим неприводимым представлениям Γ группы симметрии C_{3v} :

$$\Gamma = A_1 + A_2 + 2E.$$

Соответствующие волновые функции имеют вид

$$\Psi_{\Gamma\mu} = \sum_{k=1}^3 \left(C_{\Gamma\mu,k}^{(+)} \varphi_k(+), + C_{\Gamma\mu,k}^{(-)} \varphi_k(-) \right), \quad (1)$$

где функции $\varphi_k(\mp)$ представляют собой антисимметризованные произведения волновых функций ионов триады, в которой $e_g(t_{2g})$ -электрон или дырка занимают позицию с номером k ($k = 1-3$) и соответствующий катион с конфигурацией $3d^{n\mp 1}$ находится в одном из состояний $E\mu$ ($\mu = \mp$).

Рассмотрим случай вырожденного основного состояния кластера СВ. Тогда любое понижение симметрии триады приводит к расщеплению вырожденного термина и неоднородному распределению плотности ρ_k избыточного заряда в кластере

$$\rho_k = |C_{0,k}^{(+)}|^2 + |C_{0,k}^{(-)}|^2, \quad (2)$$

где $C_{0,k}^{(\mp)}$ — коэффициенты разложения волновой функции самые нижние из расщепленных уровней по состояниям $\varphi_k(\mp)$. В результате на кластере возникает дипольный момент $\mathbf{P} = q \sum \mathbf{R}_k \rho_k$.

Дипольный момент может быть задан также в операторном виде в пространстве функций вырожденного E -терма кластера

$$P_x = -\sqrt{3}m_x p_0 (U_{E\vartheta} - \sqrt{3}U_{E\varepsilon})/2, \quad P_y = -\sqrt{3}m_y p_0 (U_{E\vartheta} + \sqrt{3}U_{E\varepsilon})/2, \\ P_z = \sqrt{3}m_z p_0 U_{E\vartheta}, \quad U_{E\vartheta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad U_{E\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad p_0 = \kappa q |R_k|, \quad (3)$$

где κ — фактор редукции ($\kappa \leq 1$), определяемый отношением величины низкосимметричного поля источника избыточного заряда к интегралу переноса, \mathbf{m} — единичный вектор, направленный вдоль тригональной оси кластера, направления x, y, z отвечают осям четвертого порядка кубического кристалла. Орбитальные операторы $U_{E\vartheta}$ и $U_{E\varepsilon}$ заданы в пространстве функций $E\vartheta$ и $E\varepsilon$ основного тригонального E -терма кластера. Отметим, что указанный дипольный момент кластера лежит в плоскости, перпендикулярной тригональной оси кластера: $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{m}) = 0$. Возможен также статический дипольный момент на кластере, который направлен вдоль его тригональной оси и не связан со снятием орбитального вырождения. Однако при усреднении по элементарной ячейке или кристаллу с кубической симметрией статический дипольный момент должен обращаться в нуль из-за наличия четырех типов тригональных осей.

Гамильтониан взаимодействия вырожденного кластера с электрическим полем \mathbf{E} имеет вид

$$H = -\sqrt{3}p_0 |\mathbf{E}| \left(U_{E\vartheta} (2n_z m_z - n_x m_x - n_y m_y) + \sqrt{3} U_{E\varepsilon} (n_x m_x - n_y m_y) \right) / 2, \quad (4)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль электрического поля. В отсутствие других механизмов расщепления вырожденного

основного состояния кластера электрическое поле, снимая вырождение, стабилизирует как дипольный момент \mathbf{P} , так и соответствующие ЯТ-деформации $e_{E\vartheta} = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/2$ и $e_{E\varepsilon} = \sqrt{3}(e_{xx} - e_{yy})/2$ кластера

$$P_i = \sqrt{3}m_i p_0 \cos(\varphi_i) \operatorname{th}(\Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m})/T), \quad \Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = p_0 |\mathbf{E}| g(\mathbf{n}, \mathbf{m}),$$

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = \left(1 - 3 \sum_{i < j} n_i n_j m_i m_j\right)^{1/2}, \quad \cos \varphi_i = \left(\sqrt{3}/2\right) (3n_i m_i - \mathbf{n}\mathbf{m})/g(\mathbf{n}, \mathbf{m}),$$

$$e_{E\vartheta} = e_{JT} \cos \varphi \operatorname{th}(\Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m})/T), \quad e_{E\varepsilon} = e_{JT} \sin \varphi \operatorname{th}(\Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m})/T), \quad \varphi \equiv \varphi_z, \quad (5)$$

где e_{JT} — характерная величина деформации кластера при ЯТ неустойчивости. В использованном кубическом базисе тензор поляризуемости кластера оказывается недиагональным, т.е. поле, направленное вдоль одной из координатных осей, может приводить к появлению поперечной компоненты вдоль другой оси. Однако в кристалле с четырьмя типами тригональных осей суммарный дипольный момент оказывается направленным все-таки вдоль внешнего электрического поля, так как поперечные составляющие при суммировании обращаются в нуль.

Важно отметить, что ЯТ-деформации $e_{E\vartheta}$ и $e_{E\varepsilon}$ не являются одинаковыми для кластеров с различными направлениями тригональных осей. Например, при направлении E вдоль оси Z половина кластеров растянута, а другая половина сжата относительно этой оси (5). Таким образом при параллельной ориентации диполей возникает антиферродисторсионное упорядочение деформаций в кристалле.

В кристаллах с ЯТ-кластерами возможен ряд других механизмов снятия вырождения. В расщеплении основного состояния, а следовательно, и стабилизации соответствующего дипольного момента на кластере могут доминировать случайные кристаллические поля, кооперативные взаимодействия, спин-орбитальное взаимодействие (поле магнитной анизотропии) и др.

В первом случае свойства вырожденной подсистемы должны соответствовать состоянию типа дипольного стекла, когда распределение дипольных моментов определяется распределением двухкомпонентных случайных кристаллических полей $h_{E\vartheta}$ и $h_{E\varepsilon}$. Величина дипольного момента на отдельном кластере при $\mathbf{E} = 0$ оказывается равной

$$P_i = \sqrt{3}m_i p_0 \cos(\psi_i) \operatorname{th}(h/T), \quad (6)$$

где $h = \sqrt{h_{E\vartheta}^2 + h_{E\varepsilon}^2}$, $\psi_z = \arccos(h_{E\vartheta}/h)$, $\psi_{x,y} = \arccos[(-h_{E\vartheta} \pm \sqrt{3}h_{E\varepsilon})/(2h)]$. В результате указанного «замораживания» дипольных моментов кластеров их поляризуемость, как и диэлектрическая проницаемость ε всего кристалла, падает. ЯТ-вклад в ε составляет при низких температурах ($T \ll \Gamma$) величину порядка $c_{JT} p_0^2 / \Gamma$, где c_{JT} — объемная концентрация ЯТ кластеров, а Γ — дисперсия случайных полей. С ростом температуры этот вклад монотонно падает, приближаясь при $T > \Gamma$ к асимптотической зависимости $c_{JT} p_0^2 / T$.

При доминировании межцентровых (межкластерных) взаимодействий в энергии расщепления вырожденного терма могут возникать как стекольные, так и упорядоченные кооперативные фазы. Особенностью рассматриваемых систем с дальним порядком является жесткая связь между упорядочением электрических диполей и квадрупольным упорядочением деформаций, характерным для ЯТ-систем. При этом в случае упорядочения диполей ферро-типа имеет место антиферро-упорядочение квадруполей, т.е. ЯТ-деформаций $e_{E\vartheta}$ и $e_{E\varepsilon}$. В случае же упорядочения квадруполей ферро-типа кристалл разбивается на восемь дипольных подрешеток. Например, для ферроэластика с выделенной осью Z (деформацией $e_{E\vartheta}$) соответствующие дипольные моменты кластеров в подрешетках при $T \rightarrow 0$ К равны

$$\begin{aligned} P(1) &= p_0(-1/2, -1/2, 1), & P(2) &= p_0(-1/2, 1/2, -1), \\ P(3) &= p_0(1/2, -1/2, -1), & P(4) &= p_0(1/2, 1/2, 1) \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Дипольные моменты кластеров в остальных подрешетках получаются из (7) с помощью операции инверсии. Видно, что все эти векторы лежат в плоскостях, перпендикулярных соответствующим тригональным осям, и направлены вдоль направлений [112]-типа.

Рассмотренное поведение существенно отличается от характерного для дипольных систем с нецентральными ионами [3], где отсутствует прямая связь между параметрами порядка, отвечающими за дипольное и квадрупольное упорядочения.

2. Влияние спин-орбитального взаимодействия на свойства кластеров

Существенное влияние на поведение дипольных центров в магнитном кристалле оказывает спин-орбитальное взаимодействие первого или второго порядка на кластере. В качестве примера рассмотрим центры, для которых вырождение снимается за счет одноионной кубической анизотропии в магнитном кристалле. Соответствующий гамильтониан имеет следующий вид [5]:

$$H_{\text{anis}} = D \left(U_{E\vartheta} (2a_z^2 - a_x^2 - a_y^2) + \sqrt{3} U_{E\varepsilon} (a_x^2 - a_y^2) \right) / 2, \quad (8)$$

где $D \equiv D(T)$ — константа анизотропии, a_i — направляющие косинусы намагниченности. При заданном направлении намагниченности M стабилизируются ЯТ-деформации $e_{E\vartheta}$, $e_{E\varepsilon}$ и дипольный момент P , выражения для которых получаются из (5) заменой $\Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m})$ на $d(\mathbf{a})$ и φ_i на γ_i :

$$d(\mathbf{a}) = |D|f(\mathbf{a}), \quad f(\mathbf{a}) = \left(1 - 3 \sum_{i < j} a_i^2 a_j^2 \right)^{1/2}, \quad \cos \gamma_i = -(D/2)(3a_i^2 - 1)/f(\mathbf{a}).$$

В результате возникает сильный магнитоэлектрический эффект $\Delta l/l \sim c_{\text{JTEJT}}$, а ЯТ-подсистема разбивается на восемь подрешеток с

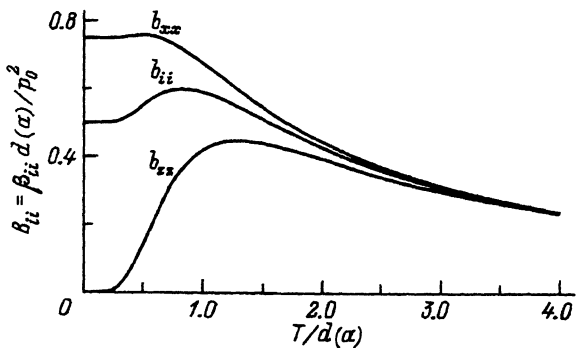


Рис. 2. Температурные зависимости компонент тензора поляризуемости.

Использованы безразмерные единицы $b_{ii} = \beta_{ii} d(a) / p_0^2$ для поляризуемости и $T/d(a)$ для температуры.

соответствующими направлениями электрического дипольного момента. Суммарный дипольный момент всех подрешеток при этом в отсутствие электрического поля равен нулю. Дипольный момент кластера \mathbf{P} и его поляризуемость β_{ij} в электрическом поле описываются выражениями

$$P_i = \sqrt{3} m_i p_0 \left(-D(3a_i^2 - 1) + p_0 |\mathbf{E}| [3n_i m_i - (\mathbf{n}\mathbf{m})] \right) \text{th}(W/T)/(2W),$$

$$W \equiv W(\mathbf{a}, \mathbf{n}, \mathbf{m}) = \{d^2(\mathbf{a}) + \Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m})^2 + 2 \cos(\varphi_z - \gamma_z) d(\mathbf{a}) \Delta(\mathbf{n}, \mathbf{m})\}^{1/2},$$

$$\beta_{ij} = \left(3p_0^2/d(\mathbf{a}) \right) m_i m_j \left\{ \text{th}[d(\mathbf{a})/T] (3\delta_{ij} - 1)/2 + \right.$$

$$\left. + (3a_i^2 - 1)(3a_j^2 - 1) \left([d(\mathbf{a})/T] \text{ch}^{-2}[d(\mathbf{a})/T] - \text{th}[d(\mathbf{a})/T] \right) / (4f(\mathbf{a})) \right\}. \quad (9)$$

Проанализируем вначале температурную зависимость поляризуемости, считая для определенности, что вектор намагниченности лежит в плоскости (110). Тогда для диагональных компонент тензора β_{ij} имеем

$$\beta_{zz} = (p_0^2/T) \text{ch}^{-2}[d(\mathbf{a})/T],$$

$$\beta_{xx} = \beta_{yy} = \left(p_0^2/(4d(\mathbf{a})) \right) \left\{ 3 \text{th}[d(\mathbf{a})/T] + [d(\mathbf{a})/T] \text{ch}^{-2}[d(\mathbf{a})/T] \right\}. \quad (10)$$

Видно, что температурные зависимости поляризуемости являются не монотонными с максимумом при $T \sim d(\mathbf{a})$ (рис. 2).

Угловая зависимость поляризуемости кластера характеризуется резким возрастанием величин β_{ij} при низких температурах ($T < D$) по мере приближения намагниченности к любой из тригональных осей. Отсюда следует, что в кубических магнетиках с переориентационным фазовым переходом, где одна из фаз имеет легкую ось [111]-типа, можно с помощью электрического поля существенно влиять на свойства системы. Так, например, при значениях $p_0 |\mathbf{E}| \geq d(\mathbf{a})$ электрическое поле с ориентацией вдоль оси Z приводит к возникновению кластеров как с легкой осью Z , так и с легкой плоскостью, перпендикулярной оси Z . В результате может происходить как смещение границы между фазами [111] и [001] (либо угловой фазой), так и расширение области существования промежуточной фазы спинового стекла.

Рассматриваемая система характеризуется значительным квадратичным магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом. Так, например, при

$T > W$ соответствующее изменение свободной энергии описывается выражением

$$F(\mathbf{n}, \mathbf{a}) = C_0 E^2 \sum_i n_i^2 (3a_i^2 - 1)^2, \quad C_0 = (N_0/12) p_0^2 D^2 T^{-3}, \quad (11)$$

где N_0 — число кластеров СВ в кристалле. В кубических магнетиках с орбитально невырожденными магнитными ионами параметр C , описывающий квадратичный МЭ-эффект, равен по порядку величины $N \lambda^2 p^2 / \Delta_{\text{cub}}^3$, где N — число магнитных ионов, λ — константа спин-орбитальной связи ($\lambda \sim 10^2$ К), Δ_{cub} — минимальное расстояние между термами с разной четностью ($\Delta_{\text{cub}} \sim 10^4$ К), $p \sim p_0$. Видно, что отношение C_0/C может быть больше или порядка единицы при вполне реальных условиях $(N_0/N)(D/\lambda)^2(\Delta_{\text{cub}}/T)^3 \geq 1$ или $(N_0/N)(\lambda^2 \Delta_{\text{cub}}/T^3) \geq 1$.

Отметим также, что ширина линий ФМР ΔH в рассматриваемых системах определяется, как правило, примесной подсистемой и максимальна при направлениях намагниченности, отвечающих минимальному расщеплению вырожденного терма. Именно для этих направлений вклад электрического поля в расщепление является наиболее существенным и, следовательно, может приводить к заметному изменению ширины резонансных линий. Такого типа особенности поведения ΔH были отмечены в халькогенидных шпинелях с ионами хрома СВ [7].

3. Индуцированный магнитоэлектрический эффект

Рассмотрим теперь особенности поведения исследуемых систем, обусловленные изменением числа кластеров СВ с заданной ориентацией тригональной оси под влиянием внешних полей. Такая ситуация может иметь место в системах, где источник избыточного заряда, например вакансия, совершает в электрическом поле перескоки между различными тригональными позициями. В результате преимущественного заселения одного типа позиций меняется симметрия системы и как следствие появляются наведенные магнитная анизотропия и МЭ-эффект. При этом в кубических магнетиках линейный по электрическому полю МЭ-эффект становится возможным лишь при исчезновении инверсии в примесной подсистеме за счет внешних возмущений.

Запишем свободную энергию кластеров СВ в электрическом поле

$$F = - \sum_q \sum_i N^{(q)} P_i^{(q)} n_i |\mathbf{E}|, \quad (12)$$

где $N^{(q)}$ — число кластеров с данным типом тригональной оси. Видно, что преимущественное заселение одного типа кластеров приводит к линейному МЭ-эффекту

$$F_{\text{ind}} = \mp (3/2) \delta N p_0 |\mathbf{E}| (D/W) \text{th}(W/T) \sum_i n_i a_i^2, \quad (13)$$

где δN — избыточное число кластеров СВ выделенного типа. В случае, когда распределение величин $N^{(q)}$ определяется температурой T' ,

электрическим полем $\mathbf{E}' = |\mathbf{E}'|\mathbf{n}'$, направлением намагниченности \mathbf{a}' и константой анизотропии D' , соответствующий наведенный МЭ-эффект при $T, T' > W$ равен

$$F_{\text{ind}} = -(N_0/4)p_0^2 E E' D D' (T T'^2)^{-1} \sum_i n_i n'_i (3a_i^2 - 1)(3a_i'^2 - 1). \quad (14)$$

Если перераспределение кластеров СВ происходит в условиях эксперимента при заданных намагниченности и электрическом поле, то в результате наведенного МЭ-эффекта константа C_0 по сравнению с (11) может изменять как знак, так и величину.

Экспериментально большой линейный МЭ-эффект наблюдался впервые в пленках ферритов-гранатов, легированных ионами Pr^{3+} , Bi^{3+} , La^{3+} , Ga^{3+} [8], и в монокристаллах YIG [9], которые предварительно охлаждались в магнитном и электрическом полях одновременно. Величина МЭ-эффекта в [9] была существенно больше для образца с высокой проводимостью. Можно предполагать поэтому, что МЭ-эффект в этих системах имеет «примесную» природу и связан с наличием переориентирующихся магнитных центров. Наведенный в этих системах МЭ-эффект может быть обусловлен соответственно внешними полями и наличием градиента деформаций в тонких пленках. Вопрос о применимости модели кластеров СВ с большими интегралами переноса к указанным ферритам-гранатам остается открытым. Качественно развитая модель отвечает наблюдаемым свойствам и способна обеспечить необходимую величину МЭ-эффекта.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (проект MY1000) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-03-08035).

Список литературы

- [1] Митрофанов В.Я., Фишман А.Я., Цукерблат Б.С. Письма в ЖЭТФ **59**, 1, 46 (1994).
- [2] Солин Н.И., Фальковская Л.Д., Самохвалов А.А. ФТТ **36**, 10, 3090 (1994).
- [3] Глинчук М.Д., Смолянинов И.М. ФТТ **30**, 4, 1197 (1988); **32**, 7, 2164 (1990).
- [4] Клокишнер С.И., Цукерблат Б.С. Письма в ЖЭТФ **45**, 1, 25 (1987); ФТТ **29**, 9, 2679 (1987).
- [5] Митрофанов В.Я., Фишман А.Я. ФТТ **32**, 9, 2598 (1990).
- [6] Иванов М.А., Митрофанов В.Я., Фальковская Л.Д., Фишман А.Я. ФТТ **35**, 7, 2025 (1993).
- [7] Солин Н.И., Филиппов Б.Н., Шумилов И.Ю., Самохвалов А.А. ФТТ **35**, 6, 1613 (1993).
- [8] Кричевцов Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В. Письма в ЖЭТФ **49**, 8, 466 (1989).
- [9] Kita E., Takano S., Kohn K. J. Magn. Mater. **104-107**, 1, 449 (1992).