

05,06

## Электронная структура и несобственная электрическая поляризация ортоферрита самария

© В.В. Тригук<sup>1</sup>, И.И. Макоед<sup>1,¶</sup>, А.Ф. Ревинский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина, Брест, Беларусь

<sup>2</sup> Белостокский технический университет, Белосток, Польша

¶ E-mail: igmak2010@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2016 г.)

Из первых принципов методом функционала плотности в рамках приближения LSDA +  $U$  рассчитаны зонная структура, распределения электронной и спиновой плотностей ортоферрита самария с учетом коллинеарного антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов катионов железа и самария. На основании результатов теоретико-группового анализа рассмотрена возможность индуцирования сегнетоэлектрического состояния при температурах, меньших точки антиферромагнитного упорядочения магнитной подрешетки, образованной катионами самария. В области высоких температур возникновение областей со спонтанной электрической поляризацией возможно при наличии дополнительных факторов, понижающих симметрию кристалла.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований на 2016–2020 гг. „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“.

### 1. Введение

Феррит самария  $\text{SmFeO}_3$  (SFO) относится к семейству редкоземельных ортоферритов с перовскитоподобной кристаллической структурой (пр. гр.  $D_{2h}^{16} — Pbnm$ ) [1]. В последнее время данный материал привлекает внимание исследователей в связи с обнаружением в нем несобственной сегнетоэлектрической поляризации ( $T_C = 670$  К):  $P_s = 100 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [2]. Ранее было установлено [3,4], что в SFO реализуется антиферромагнитное (АФМ) упорядочение  $G$ -типа спинов катионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  при температурах, меньших  $T_{N1} = 670$  К. В работах [2,5,6] описан обнаруженный в образцах SFO слабый ферромагнетизм, обусловленный нарушением коллинеарности (скосом) спиновых моментов подрешеток, образованных магнитоактивными катионами  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d$ -подрешетка) и  $\text{Sm}^{3+}$  ( $f$ -подрешетка). При низких температурах  $T < T_{N2} = 10$  К спины катионов самария также образуют АФМ-порядок [3], как это показано на рис. 1. Совпадение точек Кюри и Нееля ( $T_C = T_{N1}$ ) дает основание отнести данное соединение к мультиферроикам второго рода, в которых сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза индуцируется магнитоэлектрическим (МЭ) взаимодействием [7].

Сложный характер температурно-обусловленной спиновой динамики магнитоактивных катионов приводит к наличию в SFO ряда фазовых превращений. В частности, при температуре  $T_{SR} = 480$  К происходит спин-переориентационный переход, в результате которого изменяется магнитная симметрия  $d$ -подрешетки:  $\Gamma_2(F_x^d C_y^d G_z^d) \rightarrow \Gamma_4(G_x^d A_y^d F_z^d)$  [2,5,6]. При температуре компенсации ( $T^* = 5$  К) наблюдается изменение знака намагниченности SFO на противоположный [2,5]. Это

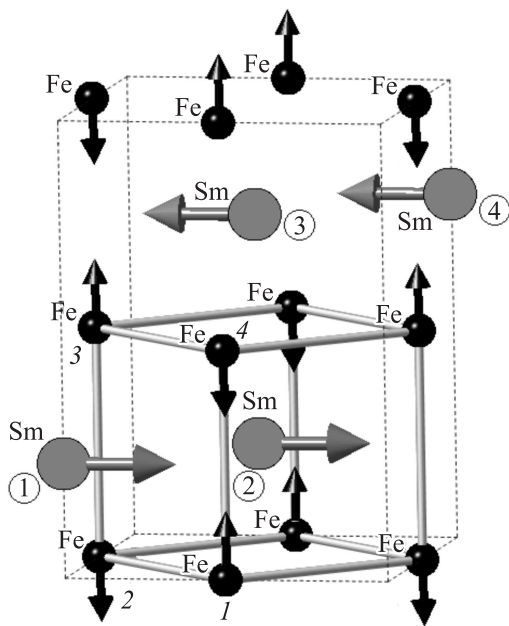
открывает перспективы для возможного использования ортоферрита самария в качестве материала для создания высокоскоростных переключателей [5] и многопараметрических устройств спинтроники [8].

Теория магнитной симметрии  $d$ - и  $f$ -подсистем в ортоферритах хорошо разработана. Пространственная группа  $Pbnm$  является центрально-симметричной (включает операцию инверсии). Магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллической. Относительно природы несобственной электрической поляризации и магнитоэлектрических взаимодействий в  $d$ - и  $f$ -подрешетках SFO в литературе приведены противоречивые данные [2,9]. В связи с этим представляет интерес проведение *ab initio* расчетов распределения электронной и спиновой плотности, а также теоретико-групповой анализ возможных упорядоченных магнитных и зарядовых состояний в SFO с целью выяснения причин сосуществования СЭ- и АФМ-фаз.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование условий совместимости антиферромагнитного упорядочения и сегнетоэлектрической поляризации в  $\text{SmFeO}_3$  на основании данных *ab initio* расчетов зонной структуры, распределения спиновой плотности и результатов теоретико-группового анализа.

### 2. Расчет зонной структуры

Для выполнения теоретических расчетов зонной структуры использовался метод функционала электронной плотности, реализованный в программном комплексе ABINIT [10]. Соединения с частично заполненными внутренними  $d$ - и  $f$ -оболочками являются веществами с



**Рис. 1.** Магнитная структура  $\text{SmFeO}_3$ . Цифры соответствуют атомам Fe, цифры в кружках — атомам Sm.

сильнокоррелированной электронной подсистемой. Поэтому при расчетах для обменно-корреляционного взаимодействия было использовано приближение LSDA +  $U$  (LSDA — local spin density approximation) в гамилтониане Кона–Шема [11]. Расчеты проводились для однородных коллинеарных АФМ-упорядочений  $G$ -типа ( $d$ -подрешетка) и  $C$ -типа ( $f$ -подрешетка).

Как было показано в работе [6], теоретические значения параметров кристаллической решетки ортоферритов слабо зависят от типа магнитной симметрии. Оптимизацию кристаллической структуры проводили, интегрируя в зоне Бриллюэна по схеме  $5 \times 5 \times 5$  до достижения величин сил Гельмана–Феймана, равных  $10^{-6}$  Ha/Bohr. Максимальная кинетическая энергия плоских волн задавалась равной 25 Ha. В качестве валентных учитывалось шестнадцать электронов для Sm ( $4f^5 5s^2 5p^6 5d^1 s^2$ ), восемь для Fe ( $3d^6 4s^2$ ) и шесть для O ( $2s^2 2p^4$ ). Параметры корреляционного взаимодействия задавались равными

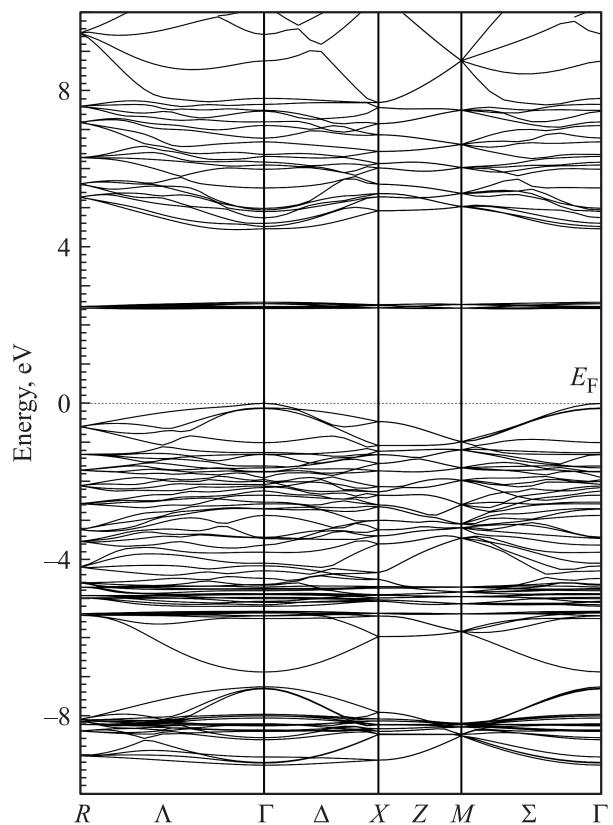
Равновесные значения координат позиций Уайкова и параметров решетки  $\text{SmFeO}_3$

Параметр	Данные настоящей работы			Данные [14]		
$\text{Fe}^{3+}$ ( $4b$ )	0.5	0	0	0.5	0	0
$\text{Sm}^{3+}$ ( $4c$ )	0.4985	0.5038	0.25	0.5134	0.5572	0.25
$\text{O}_1^{2-}$ ( $4c$ )	0.5014	1.0044	0.25	0.3958	0.9894	0.25
$\text{O}_2^{2-}$ ( $8d$ )	0.2247	0.7168	0.9999	0.2862	0.6966	0.9613
$a$ , Å	5.3979			5.4026		
$b$ , Å	5.6480			5.6001		
$c$ , Å	7.6574			7.7129		

$U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  для  $3d$ -электронов железа и  $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$  для  $4f$ - и  $5d$ -электронов самария. Как показали результаты более ранних расчетов, при указанных значениях  $U_{\text{eff}}$  происходит относительная стабилизация зонной структуры [12,13].

В таблице представлены вычисленные значения параметров решетки SFO в сравнении с известными экспериментальными данными. Для оптимизации параметров кристаллической решетки была использована коллинеарная магнитная структура, изображенная на рис. 1. Результаты расчетов показывают, что минимальному значению полной энергии соответствуют следующие магнитные моменты:  $\mu(\text{Fe}^{3+}) = (0, 0, 3.68)\mu_B$  и  $\mu(\text{Sm}^{3+}) = (0, 5.40, 0)\mu_B$ . Величина магнитного момента, рассчитанная для катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , близка к значению, полученному в работе [15]. Распределение разностной спиновой плотности  $\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$  указывает на тенденцию к противоположной ориентации магнитных моментов катионов  $d$ - и  $f$ -подсистем.

Расчитанные зонные структуры SFO для различных направлений спинов валентных электронов (spin up и spin down) представлены на рис. 2, 3. Как следует из результатов расчетов полной электронной плотности, приведенных на рис. 4, *a*, ортоферрит самария является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.0 \text{ eV}$ . Полученная величина хорошо согласуется с расчетными данными работы [16]. Зона проводимости



**Рис. 2.** Зонная структура  $\text{SmFeO}_3$  для состояний spin up.

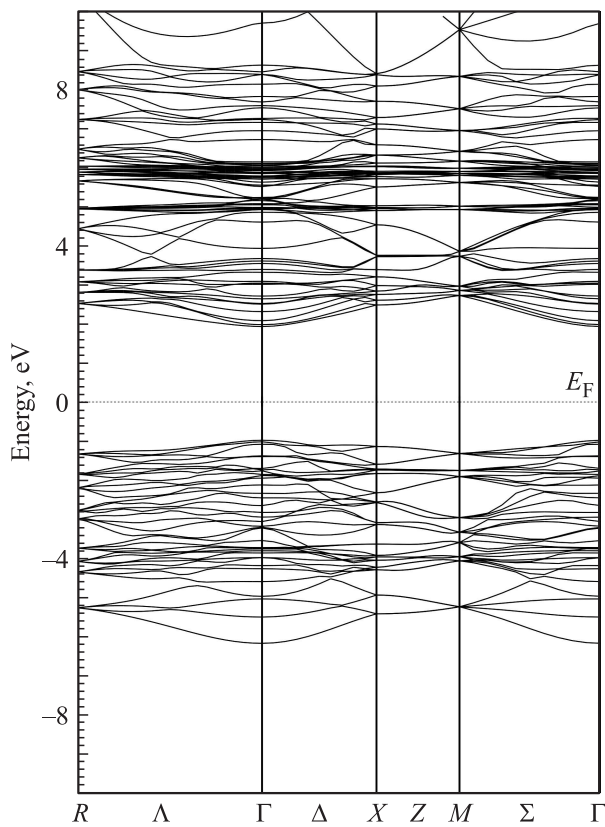


Рис. 3. Зонная структура  $\text{SmFeO}_3$  для состояний spin down.

SFO сформирована в основном spin up состояниями и является своеобразным „фильтром“ для электронов с определенной ориентацией спинового магнитного момента. Анализ распределения парциальных плотностей электронных состояний свидетельствует о том, что данная особенность в формировании зоны проводимости в значительной мере обусловлена 3d-состояниями железа, показанными на рис. 4, c. Энергетические уровни сильно-коррелированных 3d-состояний железа и 4f-состояний самария, представленных на рис. 4, b, локализованы в значительной степени в валентной зоне с положительным (spin up) направлением спина.

Величина вклада 3d-электронов катионов железа в полную плотность состояний вблизи уровня Ферми составляет примерно 20%. Дно зоны проводимости сформировано 3d-состояниями катионов железа с отрицательным (spin down) направлением спина и 4f-состояниями катионов самария с положительным (spin up) направлением спина. Потолок валентной зоны, как видно на рис. 4, d, представлен, в основном, 2s- и 2p-состояниями электронов кислорода. Полученная картина распределения электронных состояний SFO является типичной для ортоферритов  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$ ,  $\text{EuFeO}_3$ , результаты расчета зонных структур которых приведены в работе [17].

Слабый ферромагнетизм SFO обусловлен скопом магнитных подрешеток катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Как видно

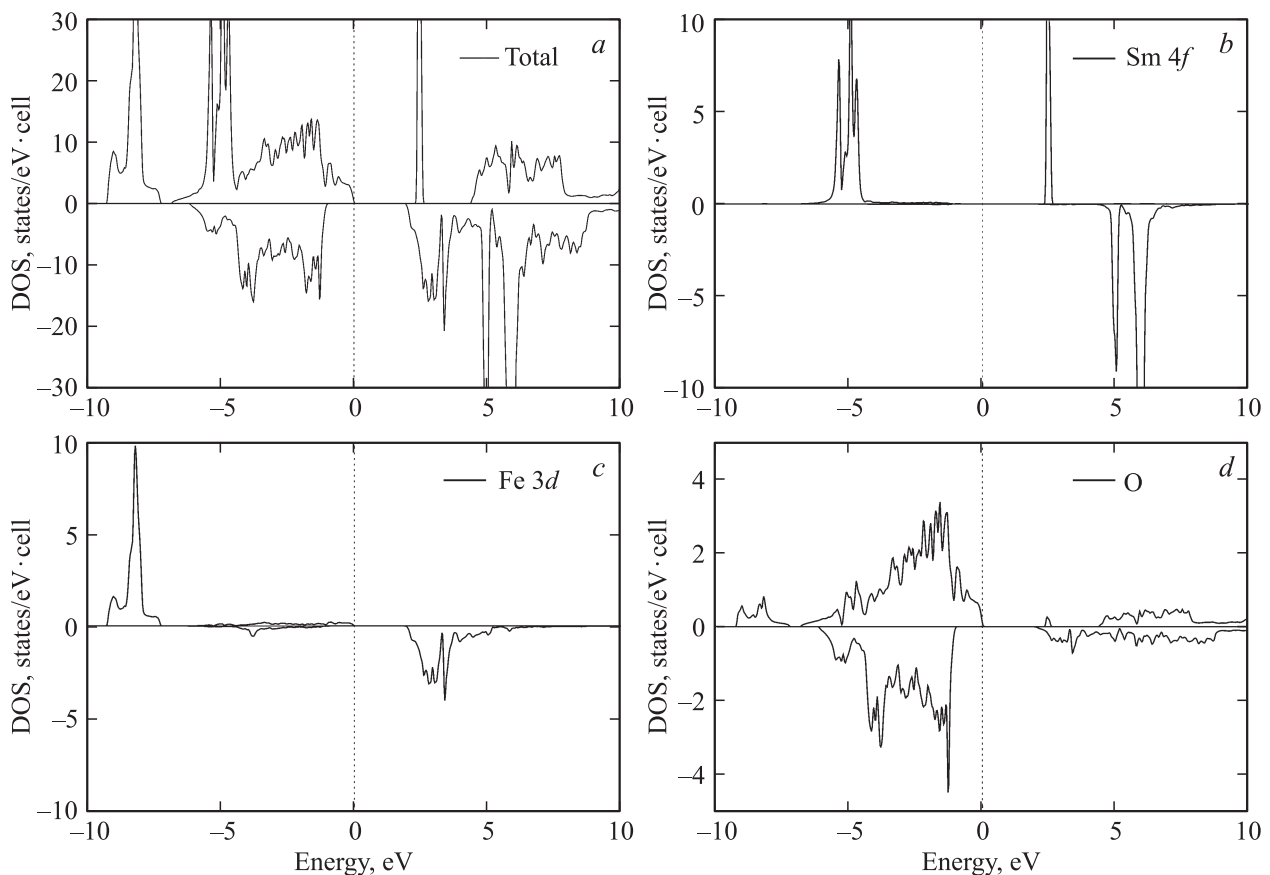


Рис. 4. Полная (a) и парциальные плотности электронных состояний Sm 4f (b), Fe 3d (c) и O (d) в  $\text{SmFeO}_3$ .

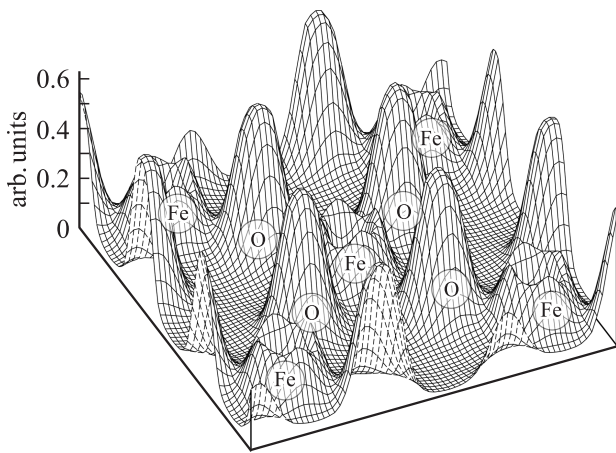


Рис. 5. Распределение электронной плотности в  $d$ -плоскости  $\text{SmFeO}_3$ .

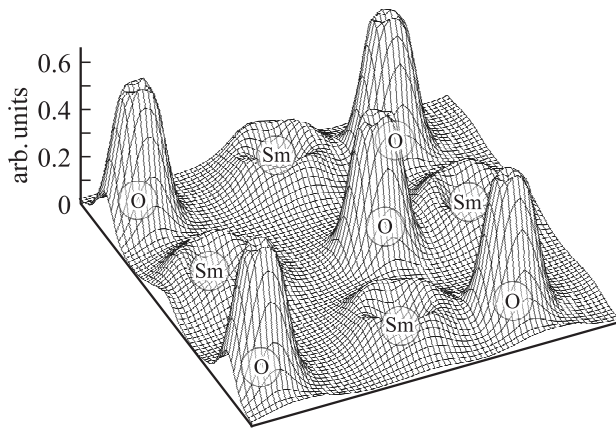


Рис. 6. Распределение электронной плотности в  $f$ -плоскости  $\text{SmFeO}_3$ .

из рис. 5 и 6, между катионами железа и самария наблюдается высокая плотность валентных электронов лигандов  $\text{O}^{2-}$ , которые занимают положения Уайкова  $4c$  и  $8d$ . Полученные результаты свидетельствуют о преобладающей роли косвенных обменных взаимодействий  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$  над прямыми взаимодействиями  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ .

### 3. Магнитоэлектрическое взаимодействие в SFO

Необходимым условием сосуществования магнитного упорядочения и СЭ-поляризации в кристалле является нарушение пространственной и временной инверсии [7]. В ортоферрите самария  $d$ -подрешетка является центрально-симметричной, а следовательно, неактивной в плане МЭ-взаимодействия и сосуществования АФМ- и СЭ-упорядочений. Центрально-асимметричная

$f$ -подрешетка допускает наличие сегнетоэлектрической поляризации в отсутствие внешних электрического и магнитного полей. Представленные на рис. 6 данные подтверждают асимметричный характер распределения электронной плотности SFO в  $f$ -плоскости и указывают на возможность установления упорядоченного состояния со спонтанной электрической поляризацией  $\mathbf{P}_s$ .

Теоретические основы магнитных структур ортоферритов в настоящее время достаточно хорошо разработаны [3,18,19]. Слабый ферромагнетизм SFO обусловлен нарушением коллинеарности спиновых магнитных моментов  $\mathbf{S}_i^d$  катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\mathbf{S}_i^f$  катионов  $\text{Sm}^{3+}$  [5,18]. Согласно результатам нейтронографических исследований, изложенным в работах [2,5,6], магнитная структура  $d$ -подрешетки SFO при  $T_{\text{SR}} < T < T_{N1}$  характеризуется симметрией  $\Gamma_4(G_x^d A_y^d F_z^d)$ , а при  $T < T_{\text{SR}}$  симметрией  $\Gamma_2(F_x^d C_y^d G_z^d)$  (рис. 7,  $a, b$ ). При низких температурах  $T_{N2} < 10$  К в кристалле формируется дополнительный вклад, обусловленный слабым прямым обменным взаимодействием  $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ . В результате в SFO устанавливается АФМ-тип магнитного упорядочения в обеих магнитных подрешетках.

Неколлинеарные векторы  $\mathbf{S}_i^d$  для симметрии  $\Gamma_2(F_x^d C_y^d G_z^d)$  в общем случае имеют следующие компоненты:  $\mathbf{S}_1^d = (-u, v, w)$ ,  $\mathbf{S}_2^d = (-u, v, -w)$ ,  $\mathbf{S}_3^d = (-u, -v, -w)$ ,  $\mathbf{S}_4^d = (-u, -v, w)$ , где  $u, v, w$  — декартовы компоненты в единицах  $\mu_B$ . Такая структура соответствует магнитному упорядочению  $G$ -типа вдоль оси  $z$ . Намагниченность обусловлена нарушением коллинеарности ( $u \neq 0, v \neq 0$ ) и равна  $M^d = -4u$  ( $\mu_B/\text{cell}$ ). Направление вектора  $\mathbf{M}^d = (-4u, 0, 0)$  противоположно направлению оси  $x$ . Магнитная структура ионов  $\text{Sm}^{3+}$  ( $f$ -подсистема)  $\Gamma_2(F_x^f C_y^f)$  соответствует антиферромагнитному упорядочению  $C$ -типа вдоль оси  $y$  и может быть задана вектором  $\mathbf{M}^f = (2(p - p'), 0, 0)$  с компонентами  $\mathbf{S}_1^f = (p, q, 0)$ ,  $\mathbf{S}_2^f = (p, -q, 0)$ ,  $\mathbf{S}_3^f = (p, -q, 0)$ ,  $\mathbf{S}_4^f = (p, q, 0)$ . Нарушение коллинеарности ( $p \neq 0$ ) обуславливает намагниченность  $M^f = 4p$  ( $\mu_B/\text{cell}$ ), направленную противоположно вектору  $\mathbf{M}^d$ . Результирующая намагниченность определяется выражением  $\mathbf{M} = \mathbf{M}^d - \mathbf{M}^f$ , которое позволяет объяснить в рамках двухподрешеточной модели экспериментально наблюдаемые особенности температурной зависимости величины удельной намагниченности. Согласно законам симметрии представление  $\Gamma_2(F_x^d C_y^d G_z^d)$  для  $d$ -подрешетки совместимо с изображенным на рис. 7,  $c$  представлением  $\Gamma_2(F_x^f C_y^f)$   $f$ -подрешетки [3]. Тогда полученному представлению  $\Gamma_2(F_x^d C_y^d G_z^d; F_x^f C_y^f)$  соответствует точечная магнитная группа  $mm'm'$  [9,18], которая является неполярной; следовательно, наблюдаемая экспериментально спонтанная СЭ-поляризация SFO не может быть индуцирована за счет МЭ-взаимодействия.

МЭ-активную спиновую конфигурацию  $\Gamma_{25}(F_x^f C_y^f; G_x^f A_y^f)$  для  $f$ -подрешетки SFO, приведенную на рис. 7,  $d$ , можно получить при помощи комбинации представлений  $\Gamma_2(F_x^f C_y^f)$  и  $\Gamma_5(G_x^f A_y^f)$ . Спиновой конфи-

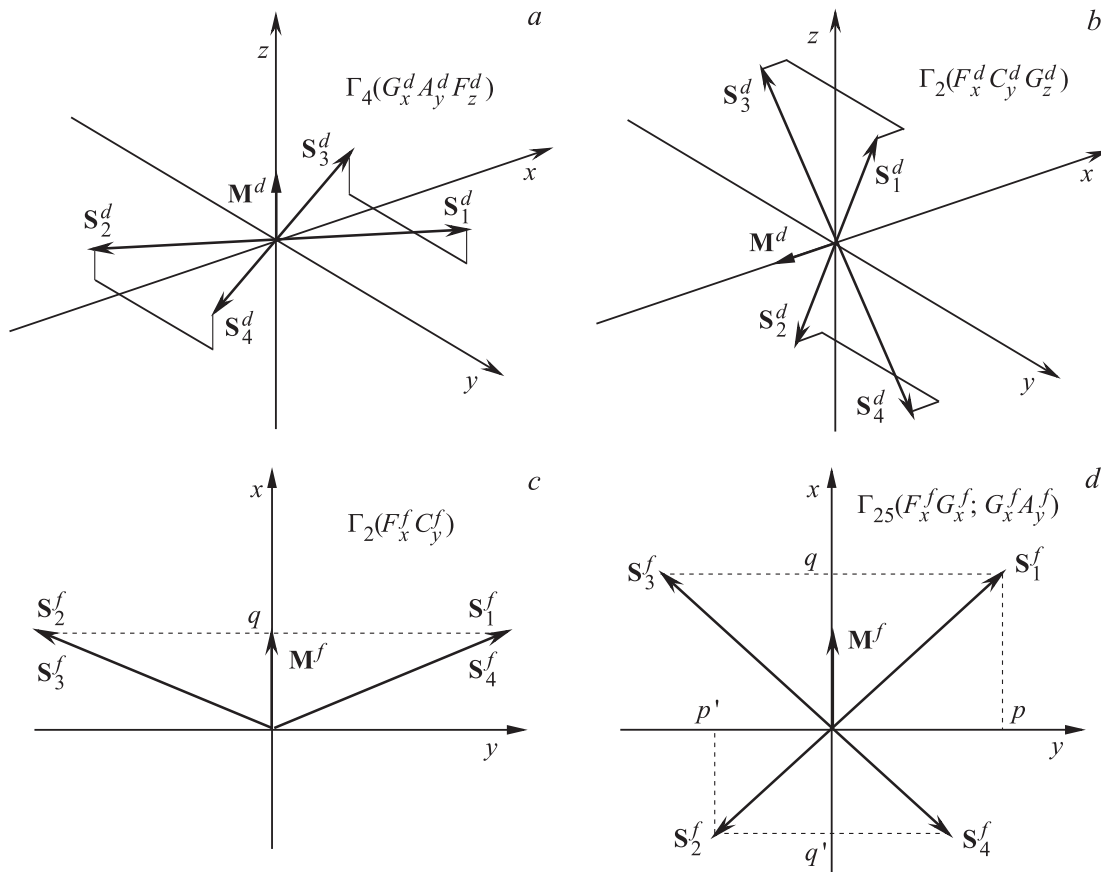


Рис. 7. Магнитные конфигурации  $d$ - ( $a, b$ ) и  $f$ -подрешеток ( $c, d$ )  $\text{SmFeO}_3$ .

группации  $\Gamma_{25}(F_x^d C_y^d G_z^d; F_x^f C_y^f; G_x^f A_y^f)$  при низких ( $T < T_{N2}$ ) температурах соответствует магнитная точечная группа  $mm'2$ , которая является полярной [18]. Компоненты магнитных моментов  $\mathbf{S}_i^f$  ионов  $\text{Sm}^{3+}$  для полученного представления  $\Gamma_{25}$  имеют вид  $\mathbf{S}_1^f = (p, q, 0)$ ,  $\mathbf{S}_2^f = (-p', q, 0)$ ,  $\mathbf{S}_3^f = (p, -q, 0)$ ,  $\mathbf{S}_4^f = (-p', -q', 0)$ . Результирующий магнитный момент подрешетки катионов самария равен  $\mathbf{M}^f = (2(p - p'), 0, 0)$ . При этом намагниченности  $d$ - и  $f$ -подрешеток противоположны и направлены вдоль оси  $x$ .

Данная модель позволяет объяснить наличие температуры компенсации, при которой  $\mathbf{M}^f = -\mathbf{M}^d$ , а также допускает возможность индуцирования в результате МЭ-взаимодействия, т.е. без влияния внешних электрического или магнитного полей, спонтанной СЭ-поляризации  $\mathbf{P}_s = (0, p_y, 0)$ , экспериментально наблюдаемой при  $T < T_{N2}$  [2]. С ростом температуры при  $T > T_{N2}$  АФМ-упорядочение магнитных моментов катионов  $\text{Sm}^{3+}$  разрушается, и  $f$ -подрешетка переходит в парамагнитное состояние. При этом  $d$ -подрешетка продолжает сохранять две магнитные конфигурации  $\Gamma_2(F_x^d C_y^d G_z^d)$  при  $T < T_{SR}$  и  $\Gamma_4(G_x^d A_y^d F_z^d)$  при  $T_{SR} < T < T_{N2}$ , оставаясь центрально-симметричной. В области высоких температур спонтанная СЭ-поляризация запрещена законами симметрии, и для объяснения

ее наличия следует признать возможным существование в SFO дополнительных факторов, понижающих симметрию кристалла. В качестве последних могут выступать как магнитоупругие взаимодействия, так и локальные понижения симметрии за счет возникновения фрустрированной магнитной структуры.

#### 4. Заключение

Результаты *ab initio* расчетов зонной структуры показывают, что в основном состоянии ортоферрит самария является полупроводником с шириной запрещенной зоны 2eV. Определяющая роль в формировании энергетических полос вблизи уровня Ферми принадлежит сильнокоррелированным  $3d$ -состояниям электронов катионов железа и  $f$ -состояниям электронов катионов самария. Топография карт распределения электронной плотности указывает на наличие выраженной ее асимметрии в  $f$ -подрешетке и служит основанием для связи несобственной спонтанной СЭ-поляризации в области низких температур с магнитоэлектрическим взаимодействием. При этом спиновая конфигурация должна соответствовать представлению  $\Gamma_{25}(F_x^d C_y^d G_z^d; F_x^f C_y^f; G_x^f A_y^f)$  магнитной симметрии  $d$ - и  $f$ -подрешеток.



## Список литературы

- [1] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [2] J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.-A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117201 (2011).
- [3] R.L. White. *J. Appl. Phys.* **40**, 3, 1061 (1969).
- [4] E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N. Ishizawa. *Acta Cryst. B* **52**, 406 (1996).
- [5] Y.K. Jeong, J.-H. Lee, S.-J. Ahn, H.M. Jang. *Solid State Commun.* **152**, 1112 (2012).
- [6] L.G. Marshall, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.-Q. Yan, D.G. Mandrus. *Phys. Rev. B* **86**, 064417 (2012).
- [7] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **182**, 6, 594 (2012).
- [8] X. Wang, X. Cheng, S. Gao, J. Song, K. Ruan, X. Li. *J. Magn. Magn. Mater.* **399**, 170 (2016).
- [9] R.D. Johnson, N. Terada, P.G. Radaelli. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 219701 (2012).
- [10] X. Gonze, G.M. Rignanese, M. Verstraete, J.M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J.Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan. *Comp. Phys. Commun.* **220**, 558 (2005).
- [11] S.L. Dudarev, L.-M. Peng, S.Y. Savrasov, J.-M. Zuo. *Phys. Rev. B* **61**, 2506 (2000).
- [12] А.Ф. Ревинский, В.В. Тригук, И.И. Макоед. *ФТТ* **56**, 9, 1739 (2014).
- [13] L. Chen, T. Li, S. Cao, S. Yuan, F. Hong, J. Zhang. *J. Appl. Phys.* **111**, 103905 (2012).
- [14] N.N. Li, H. Li, R.-L. Tang, D.-D. Han, Y.-S. Zhao, W. Gao, P.-W. Zhu, X. Wang. *Chin. Phys.* **23**, 046105 (2014).
- [15] В.С. Жандун, В.И. Зиненко. *ФТТ* **57**, 5, 970 (2015).
- [16] N. Singh, J.Yu. Rhee, S. Auluck. *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2, 806 (2008).
- [17] D. Mekam, S. Kacimi, M. Djermouni, M. Azzouz, A. Zaoui. *Results Phys.* **2**, 156 (2012).
- [18] T. Yamaguchi, K. Tsushima. *Phys. Rev. B* **8**, 11, 5187 (1973).
- [19] А.К. Звездин, А.А. Мухин. *Письма в ЖЭТФ* **88**, 8, 581 (2008).