

Получена: 01.10.2017 г.

Приета: 13.10.2017 г.

МИКРОСКОПИЧЕН МЕХАНИЗЪМ НА СПИН- ПРЕОРИЕНТАЦИОНЕН ПРЕХОД В BiFeO_3 ТЪНКИ ФИЛМИ, ИНДУЦИРАН ОТ ВЪНШНО ЕЛЕКТРИЧНО ПОЛЕ

А. Апостолов¹, И. Апостолова²

Ключови думи: мултифероици, магнетоелектрични взаимодействия, функции на Грийн, спин-преориентационен преход, индуцирано Джелоджински-Мория взаимодействие

РЕЗЮМЕ

На базата на напречния Изинг модел в псевдо-спиново представяне с $S = 7/2$, модифициран модел на Хайзенберг и два типа магнетоелектрични (МЕ) взаимодействия е изградена микроскопична теория на спин-преориентационен (SR) преход в BiFeO_3 (BFO) тънки филми, индуциран от външно електрично поле. За теоретичните пресмятания е използван методът на функциите на Грийн (ФГ). Доказано е, че при прилагане на външно електрично поле причиненото от спонтанната поляризация Джелоджински-Мория (DM) взаимодействие е отговорно за преориентацията на равнината, в които са разположени спиновете на магнитната подсистема, без да се нарушава тяхната конфигурация. Чрез пресмятане на пълната енергия на системата е доказано, че SR преход е от първи род. Причината за прехода е рязкото завъртане (т.нар. flipping process) на вектора на спонтанната поляризация на ъгъл 71° или 109° от направление $[1;1;1]$ при определени критични стойности на външно електрично поле, приложено в направление $[0;-1;0]$.

Установено е, че спонтанната поляризация P_s под температурата на магнитния фазов преход нараства с нарастване на външното магнитно поле, приложено по посока на вектора на спонтанната поляризация или намалява с нарастване на външното магнитно поле, приложено в направление перпендикулярно на P_s . Качествено това поведение е обяснено с ренормиране на честотата на тунелиране и обменното псевдо-спиново

¹Ангел Апостолов, доц. д-р, кат. „Физика“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: angelapos@abv.bg

²Илиана Апостолова, доц. д-р, кат. „Математика и физика“, ЛТУ, бул. „Кл. Охридски“ № 10, 1756 София, e-mail: inaapos@abv.bg

взаимодействие от МЕ взаимодействия. Числените пресмятания са в добро качествено съвпадение с публикуваните експериментални резултати.

1. Въведение

През последните години се наблюдава нарастващ интерес към магнетоелектричните мултифероици [1]. Това са материали, които показват едновременно спонтанно магнитно и фероелектрично подреждане в една фаза. Между двете подсистеми възниква т.нар. магнетоелектрично взаимодействие, което дава възможност да се управляват и манипулират намагнитеността посредством външно електрично поле и поляризацията с външно магнитно поле [2 – 7]. Това дава възможност за създаване на нови мултифункционални устройства в областта на електрониката (носители на информация с голяма плътност, съвместяване в една физическа среда на процесор и памет), на медицината (преносители на *in vivo* ниво на лекарствени средства до тумори и селективното им отлагане в ракови клетки, хипертермично нагряване на ракови клетки) и др.

В съединението BiFeO_3 е наблюдавана преориентация на поляризацията под действие на външно електрично поле, която индуцира спин-флоп преход в магнитната подсистема [8 – 10]. За BFO тънки филми в [8] експериментално е доказано, че въртенето на поляризацията на 71° или 109° при прилагане на външно електрично поле води до съответното въртене на равнината, в която са разположени магнитните моменти. Това откритие дава възможност в BFO тънки филми да се контролира феромагнетизмът с електрично поле при стайна температура. Спин-флоп процесът е потвърден чрез експерименти с неутронна дифракция и в обемни образци на BFO [9]. Rovillain et al. [10] показва, че честотата на спиновите вълни в BFO може да се променя с над 30% електрически, по енергонезависим начин и практически без разсейване на мощност. Теоретичните изчисления показват, че този ефект произлиза от линеен МЕ ефект, свързан със спин-орбиталното сдвояване, индуцирано от приложеното електрическо поле. Анализирани спектри на BiFeO_3 Fishman et al. [11] демонстрират, че МЕ взаимодействия в тези съединения са основани на ефективен спинов модел, включващ две антисиметрични DM взаимодействия и еднородна анизотропия по направление на фероелектричната поляризация. На базата на „first-principles studies” Lee et al. [12] установяват, че допълнителната поляризация в BFO се индуцира чрез фероелектрични и антифероелектрични деформации.

Структурата на BiFeO_3 (мултифероик от тип „самотна“ двойка) се характеризира с два дисторсни перовскитни блока, свързани по продължение на техните телесни диагонали, изграждащи ромбоедрична елементарна клетка [13, 14]. В BFO се наблюдават фероелектричество и феромагнетизъм с температури на фазовите преходи $T_C = 1100$ K и $T_N = 643$ K, съответно. Фероелектричеството е следствие от отместването на Bi йони относно FeO_6 октаедрите, което определя осем възможни направления по телесните диагонали [15, 16]. Това определя нуждата фероелектричните свойства на BFO да се описват с помощта на Напречен Изинг модел (ТИМ) със стойност на псевдо-спиновете $S = 7/2$.

Напречният Изинг модел е предложен от Blinc и Zeks и е изследван с различни техники и в различни приближения [17]. За описание са фероелектричните свойства в мултифероични съединения широко се използва ТИМ за $S = 1/2$ [2 – 5, 17]. Малко са изследванията на Напречния Изинг модел с произволен спин $S > 1/2$. Тези изследвания се основават на метода на матрицата на плътността и теории на ефективните полета [19 – 23].

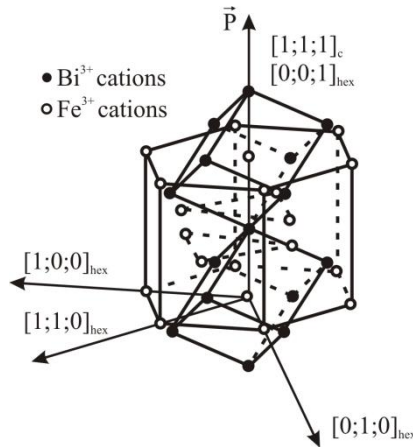
Целта на настоящата статия е на базата на ТИМ за $S = 7/2$ и модифициран модел на Хайзенберг с отчитане на симетричните и антисиметричните обменни взаимодействия

между спиновете и подходящо дефинирани МЕ взаимодействия да изгради микроскопичен механизъм на спин-преориентационен преход в BiFeO_3 тънки филми, индуциран от външно електрично поле. Използван е методът на функциите на Грийн, като се излиза извън приближението на случайните фази (RPA) [24].

2. Модел

BiFeO_3 има пространствена група на симетрия $R3c$, което позволява едновременно съществуване на фероелектрично подреждане и поява на слаб феромагнетизъм под T_N . Магнитната структура е от G -тип, като всеки магнитен йон Fe^{3+} е заобиколен от шест най-близки съседи с антипаралелни магнитни моменти. Магнитната структура е циклоидална и несъизмерима, с период 630 \AA . Векторът на циклоидалната структура q е в направление $[1;1;0]$, хиралният вектор е в направление $[1;-1;0]$ в хексагонално означение [25] (фиг. 1).

Под T_C Bi^{3+} и Fe^{3+} катиони са отместени от техните центросиметрични положения по направление $[1;1;1]$. Това отместване е полярно и води до поява на спонтанна поляризация P_S в същото направление [26], т.е. BFO е фероелектрик от тип отместване. Анизотропният характер на електроните на Bi йон е следствие от s - p хибридизацията на s -орбиталите на Bi атом и p -орбиталите на O атом. Това формира т.нар. „самотна двойка“ която е отговорна за стабилизирането на фероелектричната полярна фаза. Симетрията определя осем възможни ориентации (положителни и отрицателни) на „самотна двойка“ по четирите телесни диагонала на псевдо-кубичната елементарна клетка. Следователно съществуват осем възможни направления ($2S+1 = 8$ квантови състояния) на спонтанната поляризация.



Фиг. 1. Кристалографска структура на BiFeO_3

Гореспоменатите факти недвусмислено показват, че фероелектричните свойства в тези съединения могат да бъдат описани в рамките на Напречния модел на Изинг с псевдо-спин $S = 7/2$.

$$H_e = -\Omega \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \mu \sum_i \vec{E} \cdot \vec{S}_i \quad (1)$$

където S_i^x и S_i^z са компонентите на псевдо-спиновете, J_{ij} е обменното псевдо-спиново взаимодействие, Ω е честота на тунелиране и \vec{E} е външното електрично поле.

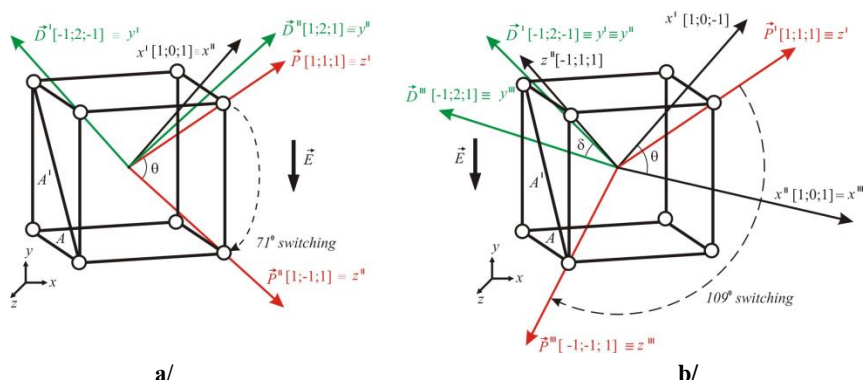
От симетрични събражения слабят феромагнетизъм може да се наблюдава само ако спиновете лежат в кристалографската равнина (-1,2,-1) (т.е. тя се явява равнина на най-лесно намагнитване) и е перпендикулярна на равнината (1,1,1). Ориентацията на антиферомагнитните подрешетки е винаги перпендикулярна на спонтанната поляризация P_S . При прилагане на електрично поле в направление [0;-1;0] става завъртане на поляризацията на 71° или 109° , което води и до преориентация на равнината на най-лесно намагнитване [27]. Очевидно е наличие взаимодействие между магнитни моменти, решетка и спонтанна поляризация. Логично е да предположим наличието на взаимодействие между фeroелектричната и спиновата подсистема, така че всяка преориентация на P_S да води след себе си до преориентация на магнитната равнина, за да се осигури минимум на енергията на системата. Такъв вид сдвояване между двете подсистеми може да се представи чрез $\vec{E} \cdot \vec{P}$, като по този начин може да се контролира магнитната подсистема посредством външно електрично поле.

Магнитните характеристики в WFO се описват със следния хамилтониан:

$$H_m = -\sum_{ij} A_{ij}(\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \sum_{\langle i l \rangle} A'_{il}(\vec{B}_i \cdot \vec{B}_l) - \sum_{ij \text{ along } x'} \vec{D}_{ij}^{y'} \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j) - K \sum_i (B_i^{z'})^2 - g\mu_B \sum_i \vec{h} \cdot \vec{B}_i, \quad (2)$$

където \vec{B}_i е спинът на Fe^{3+} йон, A_{ij} и A'_{il} са симетричното обменно взаимодействие между първите съседи по направление на Fe-O-Fe връзката и на вторите съседи по направление на Fe-O-O-Fe връзката, съответно. $\vec{D}_{ij}^{y'}$ е векторът на Джелоджински-Мория по направление на оста y' [1;0;-1]. $\vec{D}_{ij}^{y'}$ е отговорен за поява на слаб феромагнетизъм по y' оста. Четвъртият член в (2) представлява еднoйонната анизотропия с ос на най-лесно намагнитване ($K > 0$) по z' оста (фиг. 2). Последният член в (2) определя взаимодействието с външното магнитно поле h .

Както споменахме по-горе, при прилагане на външно електрично поле се наблюдава едновременно въртене и на спонтанната поляризация и на магнитните равнини, така че винаги да остават перпендикулярни. Преди прилагане на външно електрично поле P_S е по z' оста [1,1,1], векторът на циклоидалната структура е по x'' оста [1;0;-1], докато $\vec{D}_{ij}^{y'}$ е по направление [-1;2;-1] (фиг. 2a).



Фиг. 2. Координатна трансформация в псевдо-кубичната елементарна клетка на BiFeO_3 . Червените стрелки означават направлението на спонтанната поляризация P_S ; зелените стрелки определят направлението на DM вектора $\vec{D}_{ij}^{y'}$ и черните дебели стрелки определят направлението на външното електрично поле \vec{E} : а/ въртене на P_S на 71° и б/ въртене на 109°

Когато \vec{E} е приложено по направление на $[0;-1;0]$ се наблюдава въртене на 71° и е лесно да се съобрази че P_s се ориентира по направление $[1;-1;1]$, $\vec{D}_{ij}^{y'}$ се преориентира в направление $[1;2;1]$, за да е в сила изискването спонтанната поляризация и равнината на магнитните моменти да са винаги перпендикулярни. Това означава, че имаме въртене на координатната система $x'y'z'$ около оста x' на ъгъл 71° .

От друга страна, симетричното и антисиметричното обменни взаимодействия са зависими от разстоянието между магнитните йони и ъгъла на Fe-O-Fe връзката. Относителното отместване на Vi^+ и Fe^{3+} йони в направление $[1,1,1]$ модулира обменните взаимодействия. Ако с u ($\langle u \rangle = 10^{-3} \text{ \AA}$ [28]) означим отместването на Fe йон от равновесното му положение и развием DM вектора по това отместване, получаваме:

$$\sum_{ij \text{ along } x'} \vec{D}_{ij}^{y'} \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j) \approx \sum_{ij \text{ along } x'} \vec{D}_{ij}^{y'0} \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j) + \lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j), \quad (3)$$

където $\lambda^* = \frac{\lambda}{e^*}$, λ е спин-решетъчното взаимодействие, което е следствие от релативистичното спин-орбитално сдвояване, e^* е йонният заряд на Борн, а $P = e^* \langle u \rangle$ е поляризацията в псевдо-спиново представяне, като $\vec{P} = [\frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^x \rangle; 0; \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle]$. Последният член в (3) дефинира МЕ взаимодействие, което зависи от направлението. Този член формално е подобен на Peierls-тип спин-фононно взаимодействие. Последният член може да се разглежда като индуцирано DM взаимодействие вследствие на възникналата спонтанна поляризация. Експерименталните изследвания [29] показват, че спонтанната поляризация нараства с нарастване на външно магнитно поле. Този ефект може да се опише като се вземе предвид модулирането на симетричното обменно взаимодействие от полярните отмествания на магнитните йони. Това може да се отчете с добавяне на следните членове към МЕ взаимодействие:

$$-\gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j), \quad (4)$$

където γ и γ' са вторите производни на A_{ij} и A'_{il} по отношение на полярните отмествания на железните йони.

На базата на направената по-горе дискусия хамилтонианът, описващ МЕ взаимодействията, придобива вида:

$$H_{me} = -\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j) - \gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j). \quad (5)$$

Окончателно хамилтонианът, подходящ за описание на мултифероичните свойства на BFO тънки филми, има вида:

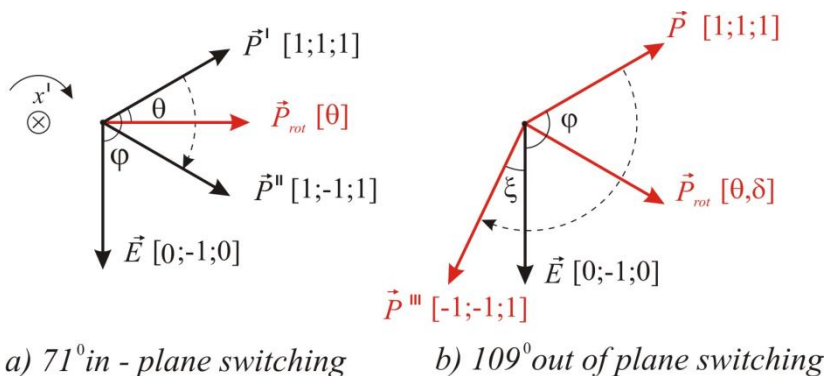
$$H = H_e + H_m + H_{me}. \quad (6)$$

При теоретичното изследване на BFO тънки филми са взети предвид следните особености:

1/ Поради разликата в константите на кристалните решетки на подложката, върху която се изгражда тънкия филм, на повърхността му се появява деформация на опън или натиск. В случай на сили на опън това довежда до намаляване на решетъчния параметър в равнината на подложката. В случай на сили на свиване е точно обратното.

2/ В BFO тънки филми несъизмеримата циклоидална фаза се трансформира в колинеарна от G-тип.

3/ В BFO тънки филми спонтанната поляризация P_S е в направление $[1;1;1]$, намагнитеността и антиферомагнитните оси са взаимно перпендикулярни и лежат в равнината $(1,1,1)$, като намагнитеността е в направление $[-1;2;1]$.



Фиг. 3. Схематично представяне на въртенето на спонтанната поляризация P_S при прилагане на външно електрично поле: а/ 71° въртене: ϕ е ъгълът между \vec{P}' и \vec{E} , θ определя отклонението на P_S от направлението $[1,1,1]$ и б/ 109° въртене: ϕ е ъгълът между \vec{P} и \vec{E} ; ξ е ъгълът между \vec{P}''' и \vec{E} , а θ и δ (дефинирани във фиг. 2) определят отклонението на P_S от направлението $[1,1,1]$

Качествено 71° въртенето на спонтанната поляризация, когато външното електрично поле е в направление $[0;-1;0]$, може да се опише така: P_S се върти в равнината $y'z'$. Въвеждаме ъгъл θ , който отчита отклонението на спонтанната поляризация от направлението $[1;1;1]$ (фиг. 3а). Нарастването на външното електрично поле по големина води до нарастване на θ . Когато E достигне до определена критична стойност E_{cr71}^0 , поляризацията се ориентира по направление $[1;-1;1]$. Отворен остава въпросът какъв е видът на този преход – непрекъснат (rotational transition – непрекъснато въртене на вектора на поляризацията с нарастване на стойността на външното електрично поле) или рязък (flipping process – със скок). За да отговорим на този въпрос ние дефинираме три различни конфигурации, съответстващи на: направление $[1,1,1]$ на P_S , направление $[1;-1;1]$ на P_S и на междинно направление на P_S в равнината, определена от $[1,1,1]$ и $[1;-1;1]$. Във всеки един момент смятаме, че спиновата конфигурация е еднозначно определена от направлението на поляризацията, т.е. магнитната подсистема следва адиабатно промените във външното електрично поле посредством P_S . За трите конфигурации дефинираме три хамилтониана $H_{[1,1,1]}$, $H_{[1,-1,1]}$ и H_θ . От уравнение (6) и фиг. 2а и фиг. 3а лесно се получават $H_{[1,1,1]}$ и $H_{[1,-1,1]}$. За H_θ дефинираме следния трансформационен закон:

$$\begin{aligned} x'' &= x' ; \\ y'' &= z' \sin\theta + y' \cos\theta ; \\ z'' &= y' \sin\theta - z' \cos\theta . \end{aligned} \quad (7)$$

На базата на трансформационните закони определяме компонентите на ДМ-вектора, спиновете, псевдо-спиновете и поляризацията. В конфигурацията на ротация на P_S от $[1,1,1]$ към $[1;-1;1]$ считаме, че системата преминава последователно серия от равновесни състояния с определен ъгъл θ , определящ еднозначно ориентацията на спонтанната поляризация и намагнитеността. Стойността на θ за определена температура T и фиксирана на външното електрично поле E се пресмята от:

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = 0. \quad (8)$$

За дадени T и E съществува единствен ъгъл $\theta = \theta(T, E)$, за който системата има минимум на пълната си енергия $E_{tot} = \langle H \rangle$.

По подобен начин изследваме типа на спин-преориентационния преход при 109° въртене на спонтанната поляризация (фиг. 2b). Разликата тук е, че за да определим трансформационния закон за DM-вектора, спиновете, псевдо-спиновете и поляризацията, трябва да дефинираме две последователни завъртания на координатната система:

- 1/ Въртене около оста y' на ъгъл θ докато оста y'' ($[-1;2;1]$) не съвпадне с оста y''' ($[1;0;1]$) и z' оста ($[1;1;1]$) не съвпадне с z'' оста (фиг. 2b).
- 2/ Въртене около оста z' на ъгъл δ докато оста x' ($[1;0;-1]$) не съвпадне с оста x'' ($[-1;2;1]$) и z'' оста ($[-1;1;1]$) не съвпадне с z''' оста ($[-1;-1;1]$) (фиг. 2b).

Трансформационният закон придобива вида:

$$\begin{aligned} x''' &= x' \cos\theta + z' \sin\theta ; \\ y''' &= y' \cos\delta - x' \sin\delta \cos\theta + z' \sin\delta \sin\theta ; \\ z''' &= y' \sin\delta + x' \cos\delta \sin\theta - z' \cos\delta \cos\theta . \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогично дефинираме хамилтониана, описващ непрекъснатото въртене на P_S от $[1,1,1]$ към $[-1;-1;1]$. Този хамилтониан зависи от ъглите θ и δ , т.е. $H = H(\theta, \delta)$. За определена температура T и фиксирана стойност на външното електрично поле E съществуват единствени $\theta = \theta(T, E)$ и $\delta = \delta(T, E)$, за които пълната механична енергия на системата $E_{tot} = \langle H(\theta, \delta) \rangle$ има минимум. Равновесните стойности на θ и δ се определят от равенствата:

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = 0; \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \delta} = 0. \quad (10)$$

За да опишем 71° или 109° въртене и свързаните с тях спин-преориентационни преходи, трябва да изследваме зависимостта на $E_{tot} = \langle H \rangle$ от външното електрично поле за трите конфигурации, споменати по-горе при фиксирана температура. От пресечната точка на кривите $E_{tot} = E_{tot}(E)$ ще определим типа преход, т.е. дали е непрекъснат или рязък.

3. Метод и пресмятания

За теоретичните пресмятания използваме метода на двувременните температурни функции на Грийн [30]. Този метод намира широко приложение в изследване на многочастичните комплексни системи, чиито обособени подсистеми си влияят интензивно. Това води до възникване на нелинейни взаимодействия, в които липсва малък параметър. Функциите на Грийн са универсален подход за пресмятане на статичните и динамичните характеристики на различни системи. Формализмът е много удобен, защото при него не се разглеждат оператори, а комплексни функции, които притежават прости аналитични свойства. ФГ позволява единно решение на цялата квантова статистическа проблематика на многочастичните системи, без да е необходимо да се развиват отделни методи. Методът е подходящ за изследване и на ниско размерни системи, защото е приложим и за правото пространство. Изразите, които се получават, са в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране.

При теоретичните пресмятания вместо x, y, z компонентите на векторите \vec{S}_i, \vec{B}_i и \vec{D}_{ij} въвеждаме следните оператори:

$$S_i^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_i^x \pm iS_i^y); \quad S_i^z = S_i^z; \quad B_i^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(B_i^x \pm iB_i^y); \quad B_i^z = B_i^z;$$

$$D_{ij}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{ij}^x \pm iD_{ij}^y); \quad D_{ij}^z = D_{ij}^z. \quad (11)$$

За да пресметнем нужните ни корелационни функции, ние използваме ретардиращата функция на Грийн в Хайзенбергово представяне:

$$G_{AB} = \ll \hat{A}(t); \hat{B}(t') \gg = -\theta(t - t') \ll [\hat{A}(t); \hat{B}(t')]_{-} \gg. \quad (12)$$

Дефинираме следните ретардиращи функции на Грийн, както и съответните средни стойности на комутаторите:

а/ за псевдо-спиновата подсистема:

$$\begin{aligned} G_{fg}^{(ps)^{+z-}} &= \ll S_f^+; (S_g^z)^n S_g^- \gg; \quad \Phi^{+z-} = \ll [S_f^+; (S_g^z)^n S_g^-] \gg; \\ G_{fg}^{(ps)^{-z-}} &= \ll S_f^-; (S_g^z)^n S_g^- \gg; \quad \Phi^{-z-} = \ll [S_f^-; (S_g^z)^n S_g^-] \gg; \\ G_{fg}^{(ps)^{zz-}} &= \ll S_f^z; (S_g^z)^n S_g^- \gg; \quad \Phi^{zz-} = \ll [S_f^z; (S_g^z)^n S_g^-] \gg. \end{aligned} \quad (13)$$

б/ за магнитната подсистема:

$$\begin{aligned} G_{fg}^{(ss)^{+z-}} &= \ll B_f^+; (B_g^z)^n B_g^- \gg; \quad \Xi^{+z-} = \ll [B_f^+; (B_g^z)^n B_g^-] \gg; \\ G_{fg}^{(ss)^{-z-}} &= \ll B_f^-; (B_g^z)^n B_g^- \gg; \quad \Xi^{-z-} = \ll [B_f^-; (B_g^z)^n B_g^-] \gg; \\ G_{fg}^{(ss)^{zz-}} &= \ll B_f^z; (B_g^z)^n B_g^- \gg; \quad \Xi^{zz-} = \ll [B_f^z; (B_g^z)^n B_g^-] \gg. \end{aligned} \quad (14)$$

Следвайки Тябликов за $G_{ij}^{(ps)\zeta z-}$ и $G_{ij}^{(ss)\zeta z-}$, където $\zeta = +, -, z$, и използвайки спектралната теорема [30], ние намираме система от самосъгласувани уравнения за пресмятане на средните стойности на $\ll (S_g^z)^n \gg$ и $\ll (B_g^z)^n \gg$. Полюсите на Грийн функциите дават енергията на елементарните псевдо-спинови възбуждания:

$$\begin{aligned} \omega_3 &= 0; \\ \omega_1 = -\omega_2 &= \pm \sqrt{\Lambda_{eff}^2 - 2\Omega_{eff} \left(\frac{1}{2}\Omega_{eff} + S \right) - T^2}, \end{aligned} \quad (15)$$

където:

$$\begin{aligned} \Lambda_{eff} &= \sum_j \{ U_{ij} + 4[\gamma \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle] \delta_{ij} \} \langle S_f^z \rangle + \\ &\quad + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \times \vec{B}_l)^y \rangle; \\ \Omega_{eff} &= \Omega + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \times \vec{B}_l)^y \rangle; \\ T &= 2 \langle S_g^z \rangle [\gamma \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle]; \\ S &= \frac{\Omega_{eff} [\gamma \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle]}{\Lambda_{eff} - T} \langle S_g^z \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнението:

$$E^3 - (M_+ - M_-)E^2 + (P_+Q_+ + P_-Q_- - M_+M_-)E + (P_+Q_+M_- - P_-Q_-M_+) = 0. \quad (17)$$

определя енергията на елементарните възбуждания в магнитната подсистема.

Въведени са следните означения:

$$\begin{aligned}
 A_{ij}^{eff} &= A_{ij} + \gamma P^2 \delta_{ij}; \quad A'_{ij}{}^{eff} = A'_{ij} + \gamma' P^2 \delta_{ij}; \quad D_{eff} = D + \lambda^* P; \\
 M_{\pm} &= 4 \sum_{nn} A_{if}^{eff} \langle B_i^z \rangle + 4 \sum_{nnn} A'_{if}{}^{eff} \langle B_i^z \rangle \pm 2g\mu_B h_z; \\
 P_{\pm} &= 4 \sum_{nn} A_{if}^{eff} \langle B_i^{\pm} \rangle + 4 \sum_{nnn} A'_{if}{}^{eff} \langle B_i^{\pm} \rangle + 2D_{eff} \pm \sqrt{2}g\mu_B h_x; \\
 Q_{\pm} &= 4 \sum_{nn} A_{if}^{eff} \langle B_i^{\mp} \rangle + 4 \sum_{nnn} A'_{if}{}^{eff} \langle B_i^{\mp} \rangle - 2D_{eff} \mp \sqrt{2}g\mu_B h_x.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Като последна крачка в нашите обемисти пресмятания, на базата на уравнението за движението на оператор в Хайзенбергово представяне $i\dot{A} = [\hat{A}; H]$, за $\langle S_g^x \rangle$, $\langle (S_g^x)^2 \rangle$, $\langle B_g^x \rangle$, $\langle B_g^y \rangle$, $\langle (B_g^x)^2 \rangle$ и $\langle (B_g^y)^2 \rangle$ получаваме:

$$\begin{aligned}
 \langle S_g^x \rangle &= \frac{\Omega_{eff}}{(\Lambda_{eff} - T)} \langle S_g^z \rangle; \\
 \langle (S_g^x)^2 \rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega_{eff}}{\Lambda_{eff} - T} \right)^2 \langle (S_g^z)^2 \rangle; \\
 \langle B_g^x \rangle &= \left(\frac{P_+}{M_+} + \frac{P_-}{M_-} \right) \langle (B_g^z) \rangle; \\
 \langle B_g^y \rangle &= i \left(\frac{P_-}{M_-} - \frac{P_+}{M_+} \right) \langle (B_g^z) \rangle; \\
 \langle (B_g^x)^2 \rangle &= 12D_{eff} \left(\frac{P_+}{(M_+)^2} + \frac{P_-}{(M_-)^2} \right) \langle (B_g^z)^2 \rangle; \\
 \langle (B_g^y)^2 \rangle &= -2D_{eff} \left(\frac{P_+}{(M_+)^2} + \frac{P_-}{(M_-)^2} \right) \langle (B_g^z)^2 \rangle.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Подробно описание на процедурата за пресмятане на $\langle (S_g^z)^n \rangle$ и $\langle (B_g^z)^n \rangle$ е представена в [24]. Спонтанната поляризация и намагнитеността пресмятаме от:

$$P_s = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{\alpha} (\sum_i \langle S_i^{\alpha} \rangle)^2}; \tag{20}$$

$$M = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{\alpha} (\sum_i \langle B_i^{\alpha} \rangle)^2}, \tag{21}$$

където $\alpha = x, y, z$.

За числените пресмятания са използвани моделни параметри, подходящи за BFO тънки филми:

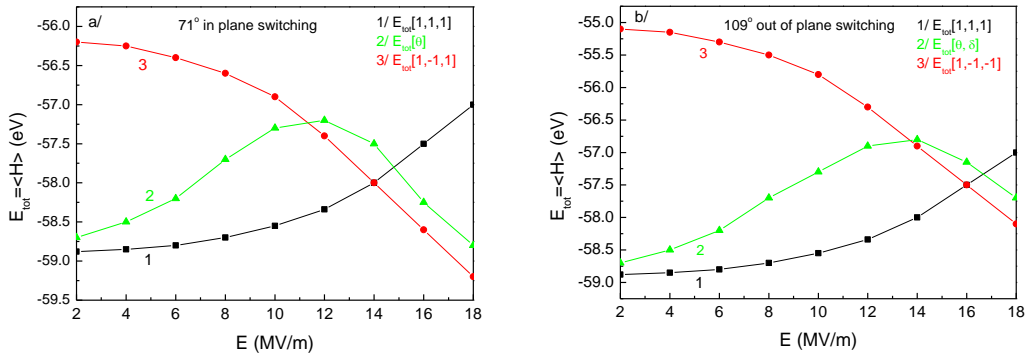
a/ за фероелектричната подсистема: $S = 7/2$; $T_C = 1065$ К; $\Omega = 15,34$ cm⁻¹; $J_{ij} = 342,26$ cm⁻¹. Константата на псевдо-спиновото взаимодействие J_{ij} и честотата на тунелиране Ω са определени от минимизирането на свободната енергия на псевдо-спиновата система за $T < T_C$ [17].

б/ за магнитната подсистема: $B = 5/2$; $T_N = 650$ К; $A_{ij} = 54,34$ cm⁻¹; $A_{ii} = 1,86$ cm⁻¹; $D = 0,87$ cm⁻¹; $K = 0,27$ cm⁻¹ [31].

За константите на МЕ взаимодействие за BFO тънки филми използваме: $\gamma = 113,33$ cm⁻¹Å⁻¹; $\gamma' = 3,73$ cm⁻¹Å⁻¹; $\lambda^* = 6,08$ cm⁻¹Å⁻¹. Стойностите им определяме по следната процедура: следвайки [32] пресмятаме $\langle u \rangle$ и ренормираната фононна енергия при неотчитане на ефектите на DM взаимодействието. От експерименталните данни за

намагнитеността [33], поляризацията [34] и рамановите спектри за ВФО [35] за две различни температури $T < T_N$ получаваме система от уравнения за определяне на константите на МЕ взаимодействия.

Резултатите от числените пресмятания на пълната енергия като функция на E за трите направления на P_S при въртене на 71° са представени на фиг. 4а. Вижда се, че пълната енергия $E_{tot}(\theta)$ на ВФО в случай на непрекъснато въртене е по-голяма в сравнение с пълната енергия, когато P_S е по посока на $[1;1;1]$ ($E_{tot}(\theta) > E_{[1;1;1]}$) и по посока на $[1;-1;1]$ ($E_{tot}(\theta) > E_{[1;-1;1]}$). Следователно, не е възможно да се наблюдава непрекъснат спин-преориентационен преход между гореспоменатите направления и двете магнитни конфигурации, свързани с тях (магнитните моменти лежат винаги перпендикулярно на P_S). Имаме рязък преход (flipping process) на 71° на P_S при критична стойност на външното електрично поле $E_{cr71^\circ} = 14$ MV/m. Може да се заключи, че спин-преориентационният преход под действие на външно електрично поле е от първи род.



Фиг. 4. Зависимост на пълната енергия на ВФО тънък филм от външното електрично поле E , приложено в направление $[1;1;1]$ за $T = 10$ К: а/ 71° въртене: 1/ за ориентиране на P_S в направление $[1;1;1]$; 2/ при непрекъснато въртене на P_S в равнината $(1,0,1)$; и 3/ за ориентиране на P_S в направление $[1;-1;1]$; и б/ 109° въртене: 1/ за ориентиране на P_S в направление $[1;1;1]$; 2/ при непрекъснато въртене на P_S в равнината $(1,-1,1)$; и 3/ за ориентиране на P_S в направление $[-1;-1;1]$

Въртенето на равнината, в която са разположени магнитните моменти под действие на външно електрично поле, от теоретична гледна точка може да се обясни със следния член, участващ в хамилтониана на системата: $-\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$. Сравнявайки този член със стандартния израз за DM взаимодействието, може да се заключи, че спонтанната поляризация индуцира в магнитната подсистема взаимодействие от тип DM – $\vec{D}_{ind,ij} = \vec{P} \times \vec{e}_{ij}$. Минимум в DM енергията има, когато P_S е перпендикулярно на равнината, в която лежат магнитните моменти. Докато външното електрично поле се стреми да ориентира P_S в своята посока, магнитната анизотропия, дължаща се на МЕ сдвояване $-\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$, се противопоставя на това завъртане. Прилагането на външното електрично поле ще компенсира енергията на магнитната анизотропия. Когато E достигне до определена критична стойност P_S , рязко ще се завърти от $[1,1,1]$ към $[1;-1;1]$. МЕ взаимодействие $-\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$ може да се разглежда като ефективно вътрешно кристално поле, което определя посоката на оста на най-лесна поляризация.

Нека да обобщим: индуцираното антисиметрично обменно взаимодействие между Fe^{3+} йоните води до появата на ново ефективно поле, което е отговорно за въртенето на

Fe^{3+} спиновите от равнината (1,1,1) към равнината (1,-1,1), запазвайки G-тип магнитното подреждане. При нарастване на E това ефективно поле расте също. Когато взаимодействието на спиновите с това ефективно поле се изравни с енергията на магнитната анизотропия, се наблюдава спин-преориентационен преход от първи род.

Фиг. 4b показва зависимостта на пълната енергия на системата за трите ориентации на P_S при 109° въртене. Числените пресмятания отново показват, че спонтанната поляризация извършва скок (flipping process) от направление от [1,1,1] към [-1;-1;1] при критична стойност на външното електрично поле $E_{cr109^\circ} = 16 \text{ MV/m}$, като $E_{cr71^\circ} < E_{cr109^\circ}$. Това поведение е и експериментално наблюдавано [36].

Фиг. 5 представя спонтанната поляризация в ВФО тънки филми като функция на външно магнитно поле. От уравнение (5) е ясно, че съществуват два механизма на магнетоелектричното взаимодействие. Първата МЕ връзка е квадратична по спиновите и псевдо-спиновите оператори $-\gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j)$ и е характерна за мултифероични материали от I-тип. Втората дефинира т.нар. антисиметрична МЕ връзка $-\lambda^* \sum_{ij} \text{along } x' (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$. Методът на функциите на Грийн ни позволява да изучим влиянието и на двата механизма върху стойностите на спонтанната поляризация в ВФО тънки филми. Фиг. 5a, крива 2, показва, че спонтанната поляризация нараства с нарастване на стойността на външното магнитно поле h , когато то е паралелно на вектора на P_S . Това поведение е в съответствие с експерименталните резултати, докладвани в [37]. Криви 1 и 3 представят влиянието на двата МЕ взаимодействия върху спонтанната поляризация. За МЕ механизъм квадратичен по спиновите и псевдо-спиновите ($\gamma \neq 0$; $\lambda^* = 0$) P_S нараства с нарастване на външното магнитно поле (фиг. 5a, крива 3). Ако отчитаме само влиянието на антисиметричното МЕ взаимодействие ($\gamma = 0$; $\lambda^* \neq 0$) спонтанната поляризация намалява с нарастване на h (фиг. 5a, крива 1). Това означава че между двете МЕ взаимодействия съществува конкуренция. Ние смятаме, че конкуренцията се дължи на факта, че всеки от МЕ механизмите ренормира основните микроскопични параметри, отговорни за поведението на фероелектричната подсистема:

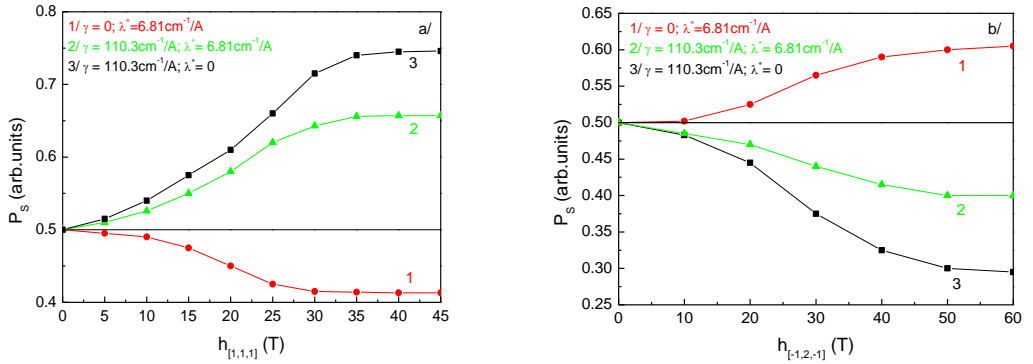
1/ честотата на тунелиране Ω :

$$\Omega_{eff} = \Omega + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_i \left(\frac{P_+}{M_+} - \frac{P_-}{M_-} \right) \langle B_i^z \rangle; \quad (22)$$

2/ псевдо-спиновото взаимодействие J :

$$J_{eff} = J + 4\gamma \sum_i \left[8D_{eff} \left(\frac{P_+}{(M_+)^2} - \frac{P_-}{(M_-)^2} \right) + 1 \right] \langle B_i^z \rangle^2. \quad (23)$$

С нарастване на магнитното поле $\langle B_i^z \rangle$ нараства, което води до нарастване на честотата на тунелиране (уравнение (22)). Нарастването на Ω_{eff} при фиксирана температура води до намаляване на стойността на поляризацията [38]. Това означава, че антисиметричното МЕ взаимодействие дестабилизира фероелектричната фаза. С нарастване на магнитното поле J_{eff} също нараства, при което нараства и спонтанната поляризация [38]. Следователно квадратичният МЕ механизъм стабилизира фероелектричната фаза. При силни магнитни полета се достига до насищане на намагнитеността, което води и до насищане на P_S . Очевидно е, че влиянието на антисиметричното МЕ взаимодействие е маскирано от биквадратичното при така дефинираните константи на взаимодействие (фиг. 5a).



Фиг. 5. Спонтанната поляризация P_s като функция на външното магнитно поле h , приложено в направление а/ $[1,1,1]$ и б/ $[-1;2;-1]$ за $T = 100$ К и 1/при действие само на антисиметрично МЕ взаимодействие $\gamma = 0; \lambda^* \neq 0$; 2/при действие и на двата МЕ механизма $\gamma \neq 0; \lambda^* \neq 0$; 3/ при действие само на биквадратичното МЕ взаимодействие $\gamma \neq 0; \lambda^* = 0$

Зависимостта на спонтанната поляризация от магнитно поле h , приложено перпендикулярно на P_s , и оста на най-лесно намагнитване е представена на фиг. 5b. С нарастване на магнитното поле спонтанната поляризация намалява (фиг. 5b, крива 2). Отново се наблюдава конкуренция между двете МЕ взаимодействия. За биквадратичния МЕ механизъм ($\gamma \neq 0; \lambda^* = 0$) P_s намалява с нарастване на полето (фиг. 5b, крива 3), докато за антисиметричния МЕ механизъм ($\gamma = 0; \lambda^* \neq 0$) спонтанната поляризация нараства с нарастване на h (фиг. 5b, крива 1). В този случай $\langle B_i^Z \rangle$ намалява с нарастване на полето. Тогава съгласно уравнения (22) и (23), с нарастването на h Ω_{eff} и J_{eff} ще намаляват. В този случай антисиметричното МЕ взаимодействие ще стабилизира фероелектричната фаза, докато биквадратичното ще я дестабилизира.

4. Заключение

В настоящата статия е представен микроскопичен модел на спин-преориентационен преход, индуциран от външно поле в ВФО тънки филми. За теоретичното изследване са използвани температурно зависими ретардиращи функции на Грийн и процедурата на Тябликов за разцепване на висшите Грийнови функции. В тези пресметания е използван Напречният модел на Изинг за псевдо-спин $S = 7/2$. Числено е пресметната пълната енергия на системата като функция на стойностите на външно електрично поле за различни направления на спонтанната поляризация.

Установено е, че спин-преориентационният преход, индуциран от външно електрично поле, е от първи род. Числено са пресметнати критичните стойности на електричното поле, при които се наблюдава SR преход. Доказано е, че въртенето на равнината, в която са разположени магнитните спинове, се дължи на индуцираното от спонтанната поляризация ДМ взаимодействие $-\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$.

В ВФО тънки филми има два механизма на МЕ взаимодействие: първият е квадратичен по отношение на спиновите и псевдо-спиновите оператори $-\gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j)$, а вторият е дефиниран като антисиметричен и се дава с израза $-\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$. Установено е, че антисиметричното МЕ взаимодействие ренормира честотата на тунелиране, докато биквадратичното взаимо-

действие ренормира псевдо-спиновото обменно взаимодействие. Благодарение на това е изяснена зависимостта на спонтанната поляризация от големината и посоката на външно магнитно поле. Направените числени изследвания са в добро качествено съвпадение с публикувани експериментални резултати.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Fiebig*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
2. *T. Michael and S. Trimper*. *Phys. Rev. B* **83**, 134409 (2011).
3. *Y. Liu, L.-J. Zhai and H.-Y. Wang*. *Chin. Phys. B* **24**, 037510 (2015).
4. *J. Wesselinowa and I. Apostolova*. *J. Appl. Phys.* **104**, 084108 (2008).
5. *S. G. Bahoosh, J. M. Wesselinowa and S. Trimper*. *Phys. Status Solidi B* **250**, 1816 (2013).
6. *Z. Wang and M. J. Grimson*. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **70**, 30303 (2015).
7. *B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti and N. A. Spaldin*. *Nature Mater.* **3**, 164 (2004).
8. *T. Zhao, A. Scholz, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom and R. Ramesh*. *Nature Mater.* **5**, 823 (2006).
9. *Y. Jin, X. Lu, J. Zhang, Y. Kan, H. Bo, F. Huang, T. Xu, Y. Du, S. Xiao and J. Zhu*. *Sci. Rep.* **5**, 12237 (2015).
10. *P. Rovillain, R. de Sousa, Y. Gallais, A. Sacuto, M. A. Meason, D. Colson, A. Forget, M. Bibes, A. Barthelemy and M. Cazayous*. *Nat. Mater.* **9**, 975 (2010).
11. *R. S. Fishman, J. H. Lee, S. Bordacs, I. Kezsmarki, U. Nage, and T. Room*. *Phys. Rev. B* **92**, 094422 (2015).
12. *J. H. Lee, I. Kezsmaki and R. S. Fishman*. *New J. Phys.* **18**, 043025 (2016).
13. *F. Zavaliche, S. Y. Yang, T. Zhao, Y. H. Chu, M. P. Cruz, C. B. Eom and R. Ramesh*. *Phase Transit.* **79**, 991 (2006).
14. *F. Zavaliche, R. R. Das, D. M. Kim, C. B. Eom, S. Y. Yang, P. Shafer and R. Ramesh*. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182912 (2005).
15. *C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbechi, R. Gerson and W. J. James*. *Solid State Commun.* **7**, 701 (1969).
16. *S. K. Streiffer, C. B. Parker, A. E. Romanov, M. J. Lefevre, L. Zhao, J. S. Speck, W. Pompe, C. M. Foster and G. R. Baiet*. *J. Appl. Phys.* **83**, 2742 (1998).
17. *R. Blinc and B. Zeks*. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics, Selected Topics in Solid State Physics, Vol. 13* (North-Holland, Amsterdam) (1974).
18. *J. M. Wesselinowa and St. Kovachev*. *J. Appl. Phys.* **102**, 043911 (2007).
19. *S. J. Oitmaa and G. J. Coombs*. *J. Phys. C* **14**, 143 (1981).
20. *S. Y. Ma and C. Gong*. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, L313 (1992).
21. *S. T. Kaneyoshi, M. Jascur and I. P. Fittipaldi*. *Phys. Rev. B* **48**, 250 (1993).
22. *S. A. Elkouraychi, M. Saber and J. W. Tucker*. *Physica A* **213**, 576 (1995).
23. *J. Strecka and M. Jascur*. *Acta Phys. Slov.* **65**, 235 (2015).
24. *A. T. Apostolov and I. N. Apostolova*. *IJSRST* **2**(6), 414 (2016).

25. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
26. M. Tokunaga, M. Azuma and Y. Shimakawa. J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 064713 (2010).
27. J. T. Heron, D. G. Schlom and R. Ramesh. Appl. Phys. Rev. **1**, 021303 (2014).
28. H. Katsura, A. V. Balatsky and N. Nagaosa. Phys. Rev. Lett. **98**, 144409 (2007).
29. M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara and N. Furukawa. Nature Commun. **6**, 5878 (2015).
30. S. V. Tyablikov. Methods in the Quantum Theory of Magnetism, (Plenum Press, New York, 1967).
31. M. Mastusda, R. S. Fishman, T. Hong, C. H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka and T. Ito. Phys. Rev. Lett. **109**, 067205 (2012).
32. J. M. Wesselinowa and A. T. Apostolov. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 473 (1996).
33. R. Mazumber, S. Ghosh, P. Mondal, D. Bhattacharya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, A. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami and H. Ikura. J. Appl. Phys. **100**, 033908 (2006).
34. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco and S. Fusil. Phys. Rev. B **76**, 766 (2007).
35. R. Haumont, J. Kreisler, P. Bouvier and F. Hippert. Phys. Rev. B **73**, 132101 (2006).
36. J. T. Heron, M. T. Trassin, K. Ashraf, M. Gajek, Q. He, S. Y. Yang, D. E. Nikorov, Y.-H. Chu, S. Salahuddin and R. Ramesh. Phys. Rev. Lett. **107**, 217202 (2011).
37. M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara and N. Furukawa. Nature Commun. **6**, 5878 (2015).
38. J. Wesselinowa and M. Marinov. Int Jour. Mod. Phys. B, **6** 1181 (1992).

MICROSCOPIC MECHANISM OF A SPIN-REORIENTATION TRANSITION INDUCED BY EXTERNAL ELECTRIC FIELD IN BiFeO₃ THIN FILMS

A. Apostolov¹, I. Apostolova²

Keywords: multiferroism, magnetoelectric interactions, Green's functions, spin-reorientation transition, induced Dzyaloshinskii-Moriya interaction

ABSTRACT

A microscopic theory of the spin-reorientation (SR) transition induced by an external electric field in BiFeO₃ (BFO) thin films is presented. It is based on the transverse Ising model in terms of pseudo-spin variables S with $S = 7/2$, the modified Heisenberg model and two types

¹ Angel Apostolov, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnski Blvd., Sofia 1046, e-mail: angelapos@abv.bg

² Iliana Apostolova, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Mathematics and Physics", University of Forestry, 10 Kl. Ohridsky Blvd., Sofia 1756, e-mail: inaapos@abv.bg

of magnetoelectric (ME) interactions. The Green's function method is used for theoretical calculation. It has been demonstrated that, in the presence of an external electric field, the Dzyaloshinskii-Moriya (DM) interaction is responsible for the reorientation of the spin plane of the magnetic subsystem without disturbing their configuration. It has been proven that the spin-reorientation (SR) transition is of first generation order by calculating the full energy of the system. The reason for the transition is the flipping process of the spontaneous polarization vector at the angle 71° or 109° from $[1;1;1]$ direction at given critical values of an external electric field applied in the direction $[0;-1;0]$.

The spontaneous polarization P_s below the temperature of the magnetic phase transition may increase or decrease depending on the direction of the external magnetic field. P_s grows with an increase in the external magnetic field when it is applied in the direction of the P_s or decreases as the external magnetic field is applied in a direction perpendicular to the P_s . Qualitatively, this behavior is explained by the fact that the ME interactions renormalized the tunneling frequency and the exchange pseudo-spin exchange interactions for the ferroelectric system. Numerical calculations are in good quality coincidence with the published experimental results.