

Получена: 03.10.2017 г.

Приета: 16.10.2017 г.

МИКРОСКОПИЧЕН МОДЕЛ НА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В $R\text{CrO}_3$ ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ И Eu) СЪЕДИНЕНИЯ

А. Апостолов¹, И. Апостолова²

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

РЕЗЮМЕ

Представена е микроскопична теория на магнетоелектричните (МЕ) ефекти в мултифероични $R\text{CrO}_3$ съединения, където R е немагнитен редкоземен йон ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ и Eu). При отчитане на влиянието на полярните решетъчни отмествания върху симетричното и антисиметричното обменно взаимодействие са дефинирани два типа сдвояване между магнитната и фероелектричната подсистема. Първото магнетоелектрично взаимодействие е биквадратично по отношение на спиновите и псевдо-спиновите оператори. Второто, наречено антисиметрично, е индуцирано от появата на спонтанна поляризация в $R\text{CrO}_3$. Изграденият микроскопичен модел описва появата на температурно зависим спин-преориентационен (SR) преход и го определя като непрекъснат (непрекъснато въртене на магнитните спинове в zx равнината в определен температурен интервал).

Теоретично е доказана появата на допълнителна поляризация като следствие от магнитното подреждане. Това се дължи на индуцирането на антисиметрично магнитно взаимодействие от тип Джелоджински-Мория, което е следствие от появата на спонтанна поляризация в тези съединения. Изследвано е влиянието на магнетоелектричните взаимодействия върху магнитната и фероелектричните подсистеми. Поведението на намагнитеността при прилагане на външното електрично поле е качествено обяснено с ренормиране на обменните симетрични и антисиметрични магнитни взаимодействия от

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

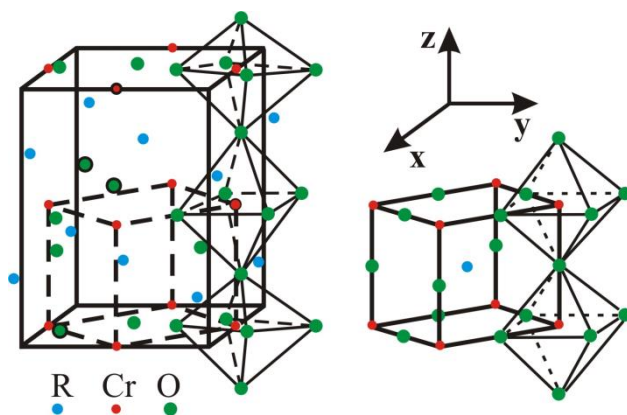
²Илиана Апостолова, доц. д-р, кат. „Математика и физика“, ЛТУ, бул. „Кл. Охридски“ № 10, 1756 София, e-mail: inaapos@abv.bg

спонтанната поляризация P_S . Зависимостта на спонтанната поляризация от посоката на външно магнитно поле е обяснена с възникването на обратна връзка между P_S и намагнитеността.

Пресметната е температурната зависимост на енергията на фононен мод и наблюдаваните аномалии са обяснени с влиянието на спин-фононното взаимодействие, конкуренцията между антиферомагнитното и феромагнитното подреждане и промяната на магнитната структура вследствие на спин-преориентационен преход. За числените пресметания е използван методът на функциите на Грийн.

1. Въведение

Мультифероиците (МФ) са съединения, в които под определена температура в една фаза се наблюдават едновременно спонтанна поляризация и намагнитване. Между двете подсистеми съществува взаимодействие, наречено магнетоелектрично. Поради това намагнитването може да се управлява с външно електрично поле и поляризацията посредством прилагане на външно магнитно поле. Това определя тези вещества като уникални за създаване на нови мултифункционални прибори – памети с повече от две състояния, съвместяване в едно устройство на процесор и памет на компютъра, приложение в медицината за селективен пренос на лекарства до туморни образувания с последваща хипертермична терапия [1 – 7] и др.



Фиг. 1. Схематично представяне на елементарната клетка за $RCrO_3$ ($R = Y, La, Lu$ и Eu), където R е означен със синьо кръгче, Cr е малкото червено кръгче, а O е голямото зелено кръгче

Мультифероични свойства проявяват редкоземните хромиди със структурна формула $RCrO_3$, където R е редкоземен йон. Те са мультифероици, проявяващи слаб феромагнетизъм за температури под $T_N = 113 \div 291$ К и спонтанна поляризация под температури $T_C = 472 \div 516$ К. $RCrO_3$ кристализират в орторомбична перовскитна структура $Pbnm$ (фиг. 1) с три вида G -тип антиферомагнитни конфигурации Γ_4 , Γ_2 и Γ_1 по означенията на Vertaut [8]. В тези вещества с намаляване на температурата се наблюдава спин-преориентационен (SR) преход от $\Gamma_4(\Gamma_2)$ към Γ_2 (Γ_1) магнитна структура. Yamaguchi [9] установява, че отговорно за този преход е магнитното антисиметричното обменно взаимодействие (т.нар. Джелоджински-Мория взаимодействие) между R и Cr йони и се наблюдава

само когато R е магнитен. Rajeswaran et al. [10] експериментално наблюдават появата на допълнителна поляризация ΔP в $RCrO_3$ под точката на магнитния фазов преход само когато R е магнитен йон. Те предполагат, че отговорно за поява на полярна фаза и допълнителна поляризация ΔP е взаимодействието между R^{3+} и Cr^{3+} йоните. При R немагнитен ефект не се наблюдава. В предишна наша статия [11] ние предлагаме микроскопичен модел за описание на мултифероичните свойства в $RCrO_3$ при R – магнитен. Отчитайки влиянието на решетъчните трептения върху обменните магнитни взаимодействия, ние доказваме, че допълнителната поляризация е следствие на магнитострикционен механизъм, водещ до нарушаване на центросиметричността и антисиметричното Джелоджински-Мория (DM) взаимодействие, отговорно за фрустрирането на магнитната подсистема. Предполагаме, че промяната на позицията на R -йона в xy равнината, обусловена от магнитния фазов преход, понижава симетрията на кристала от $Pbmn$ до $P2_1$. Тази промяна в позицията променя големините на симетричното и антисиметричното обменни взаимодействия.

Meher et al. [12] експериментално наблюдават появата на допълнителна поляризация под T_N в $LuCrO_3$, с което показват че твърдението допълнителната поляризация ΔP да се наблюдава само при наличието на магнитни редкоземни йони е неточно. Те показват, че магнетоелектричния ефект е много по-слаб в $LuCrO_3$ в сравнение с $ErCrO_3$. Това показва, че освен изградения от нас микроскопичен механизъм за обяснение на появата на ΔP , съществува и друг който не зависи от това дали R е магнитен или не. Този нов механизъм очевидно е много слаб и в случай на магнитни R се маскира от механизма, предложен в [11]. В [12] се предлага качествено обяснение за възникване на допълнителната поляризация – наличието на двойни доменни стени. При понижаване на температурата това може да доведе до нарушаване на центросиметричността и да отмести Cr йоните допълнително от равновесните им положения. Друга тяхна хипотеза се базира на поява на смесена валентност на Cr йони. Под T_N Cr^{3+} - Cr^{3+} обменното взаимодействие може да локализира зарядите от електронните двойки в Cr^{2+} или Cr^{4+} , което ще доведе до спонтанна диспропорция, т.е. до зарядово подреждане и поява на допълнителна поляризация. Според нас това зарядово подреждане води до образуването на структура, при която се редуват Cr^{2+} и Cr^{4+} в последователни [11] равнини. Тогава равнините се подреждат в конфигурация $\uparrow\downarrow\downarrow$ (т.нар. up-up-down-down) на спиновете, която естествено дава поляризация в същата посока. Това е възможно, ако се извърши структурен фазов преход от кристалографската симетрия $Pbmn$ до моноклинна от тип $P2_1/n$. Такава структура обаче в $RCrO_3$ не се наблюдава. Това означава, че механизмът за възникване на ΔP в $LuCrO_3$ остава необяснен.

Рамановите спектри са мощно експериментално средство за определяне на влиянието на решетъчните трептения върху магнитните и поляризационните свойства на МФ. В $RCrO_3$, когато R е магнитен йон, освен аномалия около температурата на магнитния фазов преход T_N , аномалия се наблюдава и за температури, съответстващи на спин-преориентационния преход T_{SR} . Chaturvedi et al. [13] обясняват качествено аномалиите около T_{SR} с модулацията на R - Cr магнитното взаимодействие от решетъчните трептения, т.е. с наличието на силно спин-фонононо взаимодействие. Такива аномалии се наблюдават експериментално и от други автори [14 – 16]. Sharma et al. [17] експериментално наблюдава в температурното поведение на фононните моди в $YCrO_3$ две аномалии: в близост до температурата на Неел $T_N \sim 142$ К и една около $T^* \sim 60$ К, като авторите обясняват това с промяна в спиновата динамика. Отместването на рамановите честоти между T_N и T^* предполага конкуренция между слабия феромагнетизъм и антиферомагнитното взаимодействие. Такова аномално поведение на фононните моди се наблюдават и в $EuCrO_3$ [18]. В рамановите спектри на $RCrO_3$, когато R е немагнитен (Y , La , Lu и Eu), се наблюдават две типични поведения: 1/ под T_N енергията на фононния мод пър-

во нараства, като около T^* има скок с допълнително втвърдяване на мода и последващо насищане при много ниски температури; $2/$ под T_N енергията на фононния мод първо намалява, като около T^* има скок с допълнително нарастване на честотата и последващо насищане при много ниски температури. Ясно е, че под T^* втвърдяването на мода не е следствие от анхармонични ефекти, защото при толкова ниски температури последните не оказват забележително въздействие. Забележително е, че такива аномалии се появяват и в SmCrO_3 [19], GdCrO_3 [20] и ErCrO_3 [21] в околност на спин-преориентационния преход. Това навежда на хипотезата че за $R\text{CrO}_3$, когато R е немагнитен в околност на T^* може да се появява температурно зависим спин-преориентационен преход, който променя спиновата динамика. Тогава спин-фононното взаимодействие предизвиква аномалии във фононната честота. В подкрепа на тази хипотеза е експериментално наблюдаваният от Duran et al. [22] широк пик около 60 K в магнитната компонента на специфичната топлемост в YCrO_3 , което авторите обясняват с температурно зависим SR преход. Подобно поведение е наблюдавано в силно фрустрирани манганати [23]. Известно е, че в $(\text{Pb}, \text{Bi})\text{CrO}_3$ се наблюдава температурно индуциран SR преход от втори род [24, 25]. Arevalo-Lopez et al. [24] експериментално наблюдават в PbCrO_3 същия пик в магнитната компонента на специфичната топлемост, както и в YCrO_3 и доказват, че е следствие от температурно зависим SR преход. Този преход се обяснява с промяна на магнитната анизотропия в тези вещества, благодарение на композиционна модулация на Pb-атомите и спин-фононното взаимодействие. Какъв е механизмът на SR преход в $R\text{CrO}_3$ когато R е немагнитен не е ясно. Смятаме че, ако изградим микроскопичен механизъм на този преход ще можем да обясним и появата на допълнителна поляризация ΔP в $R\text{CrO}_3$, когато R не е магнитен. Това е основната цел на настоящата статия.

2. Модел

Под T_N магнитната структура на YCrO_3 и LuCrO_3 е Γ_4 [9]. От направения анализ във въвеждането е ясно, че в тези съединения се наблюдава спин-преориентационен преход, като възможната промяна в магнитната структура е преход в конфигурация Γ_2 или Γ_1 . Γ_1 е изцяло антиферомагнитна конфигурация и макроскопично намагнитване не се наблюдава. Експерименталните данни за YCrO_3 [10, 22] и LuCrO_3 [10, 12] показват, че за тези съединения макроскопична намагнитеност се наблюдава в целия температурен интервал от T_N до 0 K, като с намаляване на температурата намагнитеността нараства, достигайки до насищане. Това означава, че ако има SR преход, магнитната конфигурация може да се мени само от Γ_4 към Γ_2 с понижаване на температурата.

От друга страна Jacobs et al. [26] в YCrO_3 наблюдават SR преход, индуциран от външно магнитно поле. Когато магнитното поле, приложено по направление на най-лесно намагнитване (x -оста), расте, се наблюдава плавно въртене на антиферомагнитния вектор в xz -равнината. Ако имаме температурно зависим SR преход в това съединение, с намаляване на температурата спиновете трябва да се въртят по същия начин, както в случая на външно магнитно поле. Обаче Y е немагнитен йон, антисиметричното обменно взаимодействие Y -Cr е нула и моделът на Yamaguchi [9] е неприложим. Кое взаимодействие е отговорно за наличие на температурно зависим SR преход? Логично е да се предположи, че обменните взаимодействия между Cr йони и тяхната зависимост от спонтанната поляризация P_S ще стимулират, както температурния SR преход, така и появата под T_N на допълнителната поляризация ΔP . Според нас този феномен може да бъде качествено обяснен по следния начин. YCrO_3 е фероелектрик от тип ABO_3 с температура на прехода $T_C = 450$ K. Появата на спонтанна поляризация P_S се определя от

относителното отместване на Y- и Cr- йони. От друга страна, големината на симетричното и антисиметричното обменно взаимодействие зависи от разстоянието между магнитните йони в Cr-O-Cr връзки. Релативното отместване на Y^{3+} - и Cr^{3+} - йони, които са отговорни за поява на спонтанна поляризация, модулират обменните взаимодействия. Ако с „ u “ означим отместването на Cr йон спрямо равновесното му състояние в паралелната фаза и развием в ред на Тейлър по „ u “ вектора на Джелоджински-Мория \bar{D}_{ij}^{Cr-Cr} , отговорен за антисиметричното взаимодействие, получаваме:

$$-\sum_{ij} \bar{D}_{ij}^{Cr-Cr} \cdot [\vec{S}_i^{Cr} \times \vec{S}_j^{Cr}] \approx -\sum_{ij} \bar{D}_{ij}^{0Cr-Cr} \cdot [\vec{S}_i^{Cr} \times \vec{S}_j^{Cr}] - \lambda^* \sum_{ij} (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}^{Cr-Cr}) \cdot [\vec{S}_i^{Cr} \times \vec{S}_j^{Cr}], \quad (1)$$

където $\lambda^* = \lambda/e^*$, λ е спин-решетъчното взаимодействие, следствие от релативното спин-орбитално взаимодействие, и се определя като първа производна на \bar{D}_{ij}^{Cr-Cr} по относителното отместване „ u “, e^* йонния заряд на Борн и $P_S = e^* < u >$ е спонтанната поляризация.

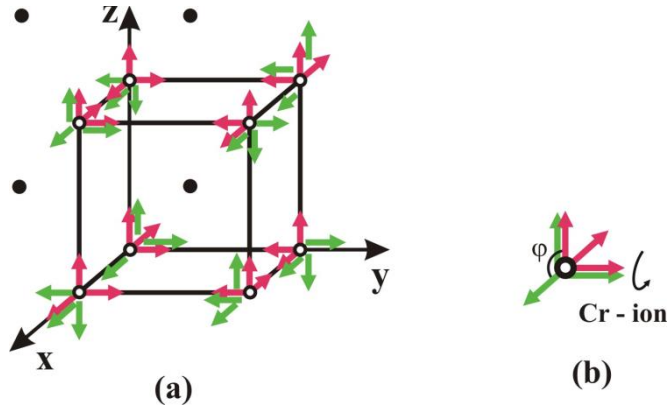
Аналогично развиваме изотропното обменно взаимодействие J_{ij}^{Cr-Cr} относно отместването „ u “ на Cr йони:

$$-\gamma^* \sum_{ij(nn)} |\vec{P}_S|^2 (\vec{S}_i^{Cr} \cdot \vec{S}_j^{Cr}) - \gamma'^* \sum_{il(nnn)} |\vec{P}_S|^2 (\vec{S}_i^{Cr} \cdot \vec{S}_l^{Cr}), \quad (2)$$

където $\gamma^* = \frac{\gamma}{e^*}$ и $\gamma'^* = \frac{\gamma'}{e^*}$, като γ и γ' са първите производни на изотропните обменни магнитни взаимодействия между първите и вторите спинове съседи J_{1ij}^{Cr-Cr} и J_{2il}^{Cr-Cr} по полярните равновесни отмествания „ u “.

Това означава, че в хамилтониана на системата, описващ магнитните и фероелектричните свойства, се появява допълнителен член $-\lambda^* \sum_{ij} (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}^{Cr-Cr}) \cdot [\vec{S}_i^{Cr} \times \vec{S}_j^{Cr}]$. Сравнявайки този член с конвенционалното DM взаимодействие, може да заключим, че спонтанната поляризация индуцира DM взаимодействие с вектор $\bar{D}_{ind\ ij}^{Cr-Cr} = \lambda^* (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}^{Cr-Cr})$. Важно е да се отбележи, че \vec{P}_S не е следствие от магнитен фазов преход. \vec{P}_S се дължи на промяната в хибридизацията на магнитните Cr-O-Cr и Cr-O-O-Cr връзки, при което под T_N магнитното подреждане се влияе от спонтанната поляризация. Може да дефинираме температурно зависим DM вектор $\bar{D}_{eff\ ij}^{Cr-Cr} = \bar{D}_{ij}^{0Cr-Cr} + \lambda^* (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}^{Cr-Cr})$, чиято стойност под T_N нараства с намаляване на температурата. Той може да се разглежда като индуцирано DM взаимодействие, следствие на възникналата спонтанна поляризация. Аналогично членовете от израза (2) правят изотропното взаимодействие също температурно зависимо $J_{eff}^{Cr-Cr} = J^{Cr-Cr} + \gamma |P|^2$. Изразите (1) и (2) определят по естествен начин връзката между двете системи – спиновата и фероелектричната, т.е. задават в експлицитен вид ME взаимодействие.

На базата на горните разсъждения появата на температурно зависим SR преход в $RCrO_3$, когато R е немагнитен, може да се обясни качествено по следния начин: индуцираното антисиметрично взаимодействие между Cr^{3+} йоните води до възникване на допълнително ефективно поле, което фаворизира ротацията на Cr^{3+} спиновете от z -оста към x -оста в zx -равнината. Когато температурата намалява, ефективното поле нараства, защото спонтанната поляризация нараства. При определена температура, когато енергията на взаимодействие на Cr^{3+} спинове с това ефективно поле се изравни с енергията на анизотропия на Cr^{3+} йона по z -оста, се създават условия за спинова преориентация. Наред с това индуцираното DM взаимодействие определя ефективно поле по x -оста. Така ефективното поле по z -оста компенсира магнитната анизотропия, а ефективното поле по x -оста завърта Cr-спина в zx -равнината (фиг. 2).



Фиг. 2. Схематично представяне на: а/ направленията на компонентите на Cr^{3+} спинове (\circ) и на положението на немагнитните R йони (\bullet) за магнитната фаза Γ_4 (червените стрелки) и за магнитната фаза Γ_2 (зелените стрелки) и б/ ъгъла на въртене φ на компонентите Cr -спина по време на спин-преориентационния преход

За да докажем нашата хипотеза, дефинираме хамилтониан, описващ мултиферочните свойства на $R\text{CrO}_3$ съединенията с R немагнитен йон ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ и Eu):

$$H = H_e + H_m + H_{me}. \quad (3)$$

Първият член на (3) описва поведението на фероелектричната система на базата на напречния модел на Изинг в псевдо-спиново представяне за псевдо-спин $B = 1/2$.

$$H_e = -\Omega \sum_i B_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij} B_i^z B_j^z - \mu \sum_i \vec{E} \cdot \vec{B}_i, \quad (4)$$

където B_i^x и B_i^z са компонентите на псевдо-спиновете, A_{ij} е обменното псевдо-спиново взаимодействие, Ω е тунелиращата честота и \vec{E} е външното електрично поле. Спонтанната поляризация в псевдо-спиново представяне има следната форма:

$$\vec{P}_s = \left[\frac{1}{N} \sum_i B_i^x; 0; \frac{1}{N} \sum_i B_i^z \right]. \quad (5)$$

Вторият член в (3) описва магнитните свойства на системата на базата на модифициран Хайзенбергов хамилтониан с отчитане на антисиметричното взаимодействие и анизотропията в еднйонно приближение:

$$H_m = -\sum_{ij} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \sum_{\langle i l \rangle} J'_{il} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_l) - \sum_{ij} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) - K \sum_i (S_i^z)^2 - g\mu_B \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i, \quad (6)$$

където \vec{S}_i е спинът на Cr^{3+} , J_{ij} и J'_{il} са симетричното обменно взаимодействие между първите съседи по направление на Cr-O-Cr връзката и на вторите съседи по направление на Cr-O-O-Cr връзката, съответно. \vec{D}_{ij} е векторът на Джелоджински-Мория, характеризиращ антисиметричното обменно взаимодействие в магнитната подсистема. DM векторът зависи от геометрията на Cr-O-Cr връзката и кристалната структура. Той е отговорен за поява на слаб феромагнетизъм в магнитната подсистема. Четвъртият член в (6) определя еднйонната анизотропия и оста на най-лесно намагнитване – по оста z . Намагнитеността на системата се определя от: $M = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle$.

Третият член в (3) дава връзката между магнитната и фероелектричната подсистеми и определя МЕ взаимодействие в тях:

$$H_{me} = -\lambda^* \sum_{ij} (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) - \gamma \sum_{ij(nn)} |\vec{P}_S|^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \gamma' \sum_{il(nnn)} |\vec{P}_S|^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_l). \quad (7)$$

3. Метод и пресмятания

Следвайки изследванията в [27, 28] за допълнителната поляризация под T_N може да запишем:

$$\Delta P_{AS}^\alpha = \lambda^* \sum_{ij} [\vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)]^\alpha; \quad (8)$$

$$\Delta P_{MS}^\alpha = \gamma \sum_{ij} (\vec{e}_{ij})^\alpha (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + \gamma' \sum_{ij} (\vec{e}_{il})^\alpha (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_l), \quad (9)$$

където $\alpha = x, y, z$. Изразът (8) определя т.нар. модел на спиновия ток – следствие от антисиметричното DM взаимодействие. Изразът (9) показва магнитострикционен механизъм на поява на допълнителна поляризация.

За пресмятане на допълнителната поляризация дефинираме компонентите на всеки спинов и DM вектор:

1/ За магнитна конфигурация Γ_4 :

$$\vec{S}_i (S_i^x; S_i^y; S_i^z); \quad \vec{D}_{ij} (D_{ij}^x; D_{ij}^y; D_{ij}^z). \quad (10)$$

За удобство ще смятаме, че слабият феромагнетизъм е винаги по z -оста, независимо от магнитната конфигурация. За да постигнем това в случай на Γ_2 завъртаме координатната система около оста $z \rightarrow x$, а $x \rightarrow -z$.

2/ За магнитната конфигурация на Γ_2 имаме следната координатна трансформация:

$$\begin{aligned} (S_i^x; S_i^y; S_i^z) &\rightarrow \vec{S}_i' (-S_i^z; S_i^y; S_i^x); \\ \vec{D}_{ij} (D_{ij}^x; D_{ij}^y; D_{ij}^z) &\rightarrow \vec{D}_{ij}' (-D_{ij}^z; D_{ij}^y; D_{ij}^x). \end{aligned} \quad (11)$$

Тук е необходимо да отбележим, че за пресмятанията трябва да държим сметка за съответния знак на компонентите на спина и DM вектора. Определянето на знака и посоката \vec{D} извършваме от уравнение (21) в статия [29], където в явен вид е дадена връзката между \vec{D} и координатите на Cr йони в елементарната клетка за дадена Cr-O-Cr връзка.

За пресмятанията на допълнителната поляризация от уравнения (8) и (9) е важна точковата група на симетрия на кристала. Използвайки изведените правила за влияние на отделните елементи на симетрия върху DM взаимодействието, дефинирани в [29, 30], и влиянието на симетрията върху индуцираните моменти от появата на слаб феромагнетизъм [31] за допълнителна поляризация под T_N , получаваме:

$$\Delta P_{AS}^y = 2\lambda^* \sum_{ij} < S_i^y S_i^z >; \quad (12)$$

$$\Delta P_{MS}^\alpha = 0. \quad (13)$$

От симетрични съображения доказахме, че магнитострикционен механизъм в $R\text{CrO}_3$, когато R е немагнитен, не формира допълнителна поляризация за разлика в случаите, когато R е магнитен [32]. Горните изрази са в сила и за двете магнитни конфи-

гурации Γ_4 и Γ_2 . За теоретичните пресмятания x и y компонентите на \vec{S} , \vec{B} и \vec{D} изразяваме с техните „+“ и „-“ компоненти:

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

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

Изразът за числени пресмятания на допълнителната поляризация придобива окончателно вида:

$$\Delta P_{AS}^y = i\sqrt{2}\lambda^* \sum_{ij} [\langle S_i^- S_i^z \rangle - \langle S_i^+ S_i^z \rangle]. \quad (14)$$

За теоретичните пресмятания използваме метода на двувременните температурни функции на Грийн (ФГ) [32]. Този метод намира широко приложение в изследване на многочастичните комплексни системи, чиито обособени подсистеми интензивно си влияят. 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 квантово статистическа проблематика на многочастичните системи, без да е необходимо да се развиват отделни методи. Изразите се получават в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране.

За да пресметнем намагнитеността, спонтанната и допълнителната поляризация, дефинираме ретардираща функция на Грийн:

$$G_{AB} = \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle = -\Theta(t - t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')]_- \rangle. \quad (15)$$

Дефинираме следните Грийнови функции в енергетично представяне:

$$G_{fg}^{(ss)} = \langle\langle S_f^+; S_g^- \rangle\rangle_E;$$

$$G_{fg}^{(ps)} = \langle\langle B_f^+; B_g^- \rangle\rangle_E.$$

След Фурие трансформация уравнението за движение на функциите на Грийн придобива вида:

$$E G_{fg}^{(ss)++} = \frac{i}{2\pi} \langle [S_f^+; S_g^-] \rangle + \langle\langle [S_f^+; H]; S_g^- \rangle\rangle;$$

$$E G_{fg}^{(ps)++} = \frac{i}{2\pi} \langle [B_f^+; B_g^-] \rangle + \langle\langle [B_f^+; H]; B_g^- \rangle\rangle. \quad (16)$$

От полюсите на функциите на Грийн, в рамките на приближението на случайните фази, определяме енергията на i -тия спин E_i и i -тия псевдо-спин ω_i . Всички корелационни функции пресмятаме от спектралната теорема [32]. Така за $\langle S_i^z \rangle$, $\langle B_i^z \rangle$ и $\langle B_i^x \rangle$ получаваме следните изрази:

$$\langle S_i^z \rangle = \left(S + \frac{1}{2}\right) \coth \left[\left(S + \frac{1}{2}\right) \frac{E_i}{2k_B T} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{E_i}{2k_B T} \right];$$

$$\langle B_i^z \rangle = \frac{1}{2} \frac{\Lambda_{eff}}{\omega_i} th \frac{\omega_i}{2k_B T}; \quad (17)$$

$$\langle B_i^x \rangle = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{eff}}{\omega_i} th \frac{\omega_i}{2k_B T};$$

където:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{eff} &= \sum_j \{ A_{ij} + 4[\gamma \sum_{kl} \langle (\vec{S}_k \cdot \vec{S}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{S}_k \cdot \vec{S}_l) \rangle] \delta_{ij} \} \langle B_j^z \rangle \\
 &\quad + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \langle (\vec{S}_k \times \vec{S}_l)^y \rangle; \\
 \Omega_{eff} &= \Omega + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \langle (\vec{S}_k \times \vec{S}_l)^y \rangle; \\
 \bar{J}_{ij} &= \sqrt{(J_{ij})_{eff}^2 + (D_{ij})_{eff}^2} \quad (J_{ij\,eff} = J_{ij} + \gamma P_S^2); \\
 J'_{ij\,eff} &= J'_{ij} + \gamma' P_S^2; \\
 \omega_i &= \sqrt{\Lambda_{eff}^2 + \Omega_{eff}^2}; \\
 E_i &= \frac{2}{N} \sum_j (\bar{J}_{ij} + J'_{ij\,eff}) \langle S_j^z \rangle - \frac{2}{N} \sum_j \left(\sqrt{(J_{ij})^2 + (D_{ij})_{eff}^2} + J'_{ij} \right) \langle S_j^z \rangle + \\
 &\quad + 2K_i \langle S_i^z \rangle + g\mu_B h.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Следвайки [11], за да докажем съществуване на SR преход, ще дефинираме три типа хамилтониана. Първият – съответстващ на магнитна конфигурация Γ_4 и имащ вида на дефинирания в (3). Вторият – съответстващ на магнитна конфигурация Γ_2 , който се получава като в (3) заменим компонентите на векторите на спина и вектора на DM с дефинираните в (11). Третият хамилтониан описва магнитната конфигурация (означаваме я с Γ_{42}) при въртене на Cг спинове в zx равнината. За целта въвеждаме ъгъл φ , който определя отклонението на намагнитеността от оста z . Съгласно фиг. 2б компонентите на спина на Cг йон за даден ъгъл φ за Γ_{42} се дефинират както следва:

$$\vec{S}_i^z(\Gamma_{42}) (S_i^z \sin\varphi - S_i^x \cos\varphi; S_i^y; S_i^x \sin\varphi + S_i^z \cos\varphi). \tag{19}$$

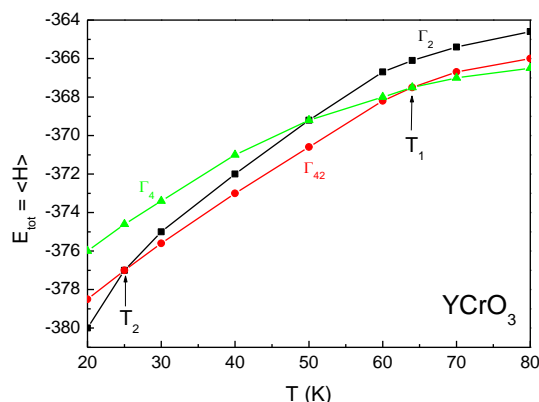
Замествайки (19) в израза (3), получаваме хамилтониана, описващ SR прехода, т.е. хамилтониан, който зависи от ъгъла φ : $H = H(\varphi)$. Приемаме, че преходът от Γ_4 към Γ_2 преминава през серия от равновесни състояния, като еднозначно се определя ъгъл φ , съответстващ на специфична спинова ориентация. Това за дадена температура φ е ъгълът, който съответства на равновесно състояние на системата, определящ се от минимум на пълната енергия на системата $E_{tot} = \langle H \rangle$:

$$\frac{\partial \langle H(\varphi) \rangle}{\partial \varphi} = 0. \tag{20}$$

Числено са пресметнати енергиите на системата за трите магнитни конфигурации за температури под T_N . От пресечните точки на кривите, които определят зависимостта на $E_{tot}(\Gamma_4)$, $E_{tot}(\Gamma_4)$ и $E_{tot}(\Gamma_{42})$, определяме съществуването и вида на SR преход (непреръснат или рязък).

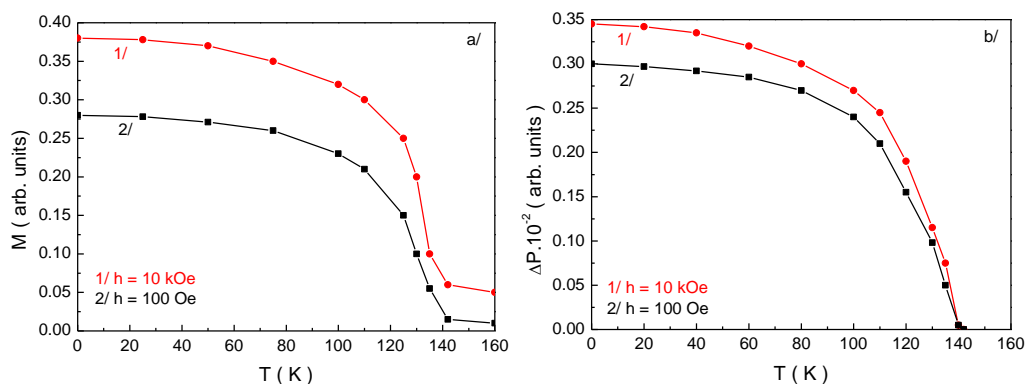
За числените пресмятания използваме следните моделни параметри за $YCrO_3$:

$A = 575,12 \text{ cm}^{-1}$; $\Omega = 21,35 \text{ cm}^{-1}$; $J_1 = -13,58 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -3,45 \text{ cm}^{-1}$; $D = 4,25 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 1,43 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_1 = 3,43 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_2 = 1,56 \text{ cm}^{-1}$ и $K = 0,087 \text{ cm}^{-1}$. Подробно описание на методиката за определяне на моделните параметри на системата е дискутирана в [11].



Фиг. 3. Температурна зависимост на $E_{tot}(T) = \langle H(T) \rangle$ за YCrO_3 като $E_{tot}(\Gamma_4)$ (зелената крива); $E_{tot}(\Gamma_{42})$ (червената крива) и $E_{tot}(\Gamma_2)$ (черната крива). T_1 определя прехода между Γ_4 и Γ_{42} и дава началото на SR преход, докато T_2 определя прехода между Γ_{42} и Γ_2 и дава края на SR преход

Фиг. 3 представя температурната зависимост на E_{tot} за трите магнитни конфигурации. За температури по-големи от T_1 , но по-малки от T_N , най-ниска енергия има магнитната конфигурация Γ_4 . За температури, от T_2 до 0 K най-ниска енергия има магнитната конфигурация Γ_2 . Това недвусмислено подсказва, че с намаляване на температурата става преход от Γ_4 към Γ_2 , т.е. температурно зависим спин-преориентационен преход в YCrO_3 е доказан. В температурния интервал между T_1 и T_2 стабилна е магнитната конфигурация, при която, с намаляване на температурата, става непрекъснато нарастване на ъгъла φ на отклонение на намагнитеността от оста z . Това означава че SR преходът е непрекъснат. Числените пресмятания показват, че той се извършва в температурен интервал от 64 K до 25 K. Това съвпада като резултат с експериментално наблюдаваната аномалия в магнитната специфична топлиемост в YCrO_3 [22].

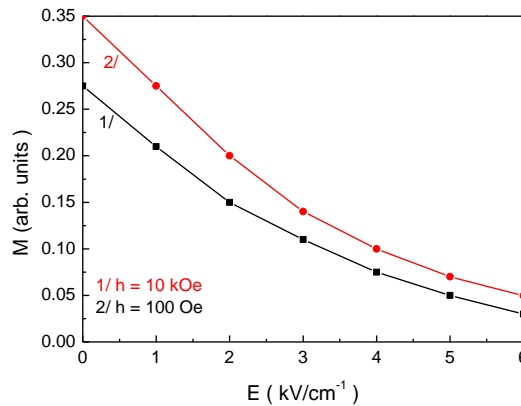


Фиг. 4. Температурна зависимост на: а/намагнитеността M и б/допълнителната поляризация ΔP при поляризационно поле $E = 1,5 \text{ kV/cm}$ за YCrO_3 за различни стойности на магнитното поле $1/h = 10 \text{ kOe}$; $2/h = 100 \text{ Oe}$

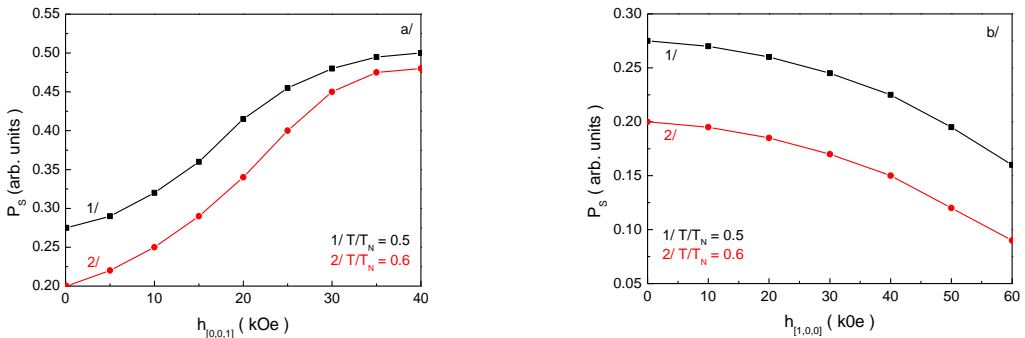
На фиг. 4 са представени числените пресмятания на зависимостта на намагнитеността M и допълнителната поляризация ΔP от температурата. Получените резултати показват, че така изграденият от нас микроскопичен модел доказва съществуването на допълнителна поляризация ΔP в $R\text{CrO}_3$ съединенията, когато R е немагнитен йон. Полу-

чените резултати показват добро качествено съвпадение с експерименталните резултати, докладвани в [12, 22].

Както подчертахме, забележителното на мултифероичните вещества е възможността с външно електрично поле да се манипулира намагнитеността и с външно магнитно поле да се управлява поляризацията. Това е следствие от МЕ взаимодействия в системата, дефинирани чрез израза (7). Фиг. 5 представя зависимостта на намагнитеността на системата от външно електрично поле E . С нарастване на E намагнитеността намалява. Качествено този резултат може да се обясни както следва: с нарастване на електричното поле нараства спонтанната поляризация P_S [33], което довежда до нарастване на стойността на вектора на DM взаимодействието. Причина за това е, че подреждането на електричните диполи индуцира допълнително антисиметрично обменно взаимодействие $\vec{D}_{ind\ ij}^{Cr-Cr} = \lambda^*(\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}^{Cr-Cr})$. Нарастването на големината на DM взаимодействието води до усилване на слабия феромагнетизъм. Наред с това, с нарастване на E , нараства и стойността на симетричното обменно взаимодействие $J_{eff}^{Cr-Cr} = J^{Cr-Cr} + \gamma|P|^2$, което се стреми на ориентира спиновете антиферомагнитно като намалява тяхното отклонение от идеалната колинеарна структура. Двата механизма са в конкуренция – симетричното обменно взаимодействие преобладава над антисиметричното и като резултат от това макроскопичната намагнитеност намалява. Зависимостта на намагнитеността от електричното поле е в качествено съвпадение с експерименталните резултати, докладвани в [34 – 36].



Фиг. 5. Зависимост на намагнитеността M на системата за $T/T_N = 0,5$ от външно електрично поле E за: $1/h = 10$ kOe и $2/h = 100$ Oe



Фиг. 6. Спонтанната поляризация P_S като функция на външно магнитно поле $a/h_{[0,0,1]}$ и $b/h_{[1,0,0]}$ направление за $1/T/T_N = 0,5$ и $2/T/T_N = 0,6$

Изразът (7) за МЕ взаимодействието дава възможност и да се управлява спонтанната поляризация P_S . Той може да се разглежда като своеобразна обратна връзка. Фиг. 6 представя зависимостта на спонтанната поляризация P_S в YCrO_3 от външно магнитното поле. Тази зависимост е пресметната за две различни направление на $\vec{h} - [0,0,1]$ и $[1,0,0]$. С нарастване на стойността на магнитното поле по посока на оста z , спонтанната поляризация P_S нараства, достигайки до насищане (фиг. 6а). При прилагане на \vec{h} в посока на оста x , P_S намалява (фиг. 6б). Качественото обяснение на това поведение се определя от факта, че честотата на тунелиране Ω и обменното псевдо-спиново взаимодействия A е ренормирано от появата на слаб феромагнетизъм под T_N . Теоретичните пресмятания дават следните изрази за ренормираните честота на тунелиране Ω_{eff} и обменно взаимодействие A_{eff} :

$$\Omega_{eff} = \Omega + 4\lambda^* \sum_i \frac{\Psi_i g \mu_B h_x \langle S_i^z \rangle}{\Psi_i^2 - (2g \mu_B h_z)^2}, \quad (21)$$

$$A_{eff} = A + 4\gamma \sum_i (\langle S_i^z \rangle)^2, \quad (22)$$

където $\Psi_i = 4 \sum_j (J_{ij} + J'_{ij}) \langle S_j^z \rangle$.

При прилагане на външно магнитно поле по z -оста $h_{[0,0,1]}$ и при фиксирана температура от израз (21) следва, че честотата на тунелиране не се променя, докато обменното псевдо-спиново взаимодействие нараства (израз (22)) защото $\langle S_i^z \rangle$ нараства. Нарастването на A_{eff} води до нарастване на P_S . Насищането на спонтанната поляризация при големи стойности на магнитното поле естествено се обяснява с това, че спинът се ориентира изцяло по направление на z -оста.

При прилагане на външно магнитно поле по направление на оста x $h_{[1,0,0]}$, с нарастване на $h_{[1,0,0]}$ нараства честотата на тунелиране, докато A_{eff} намалява поради намаляване на $\langle S_i^z \rangle$ с нарастване на магнитното поле. Това води до намаляване на стойността на спонтанната поляризация P_S . При определяна критична стойност на магнитното поле по оста x $h_{[1,0,0]}^{cr}$ поради нарастване на честотата на тунелиране спонтанната поляризация в системата изчезва: $P_S = 0$. Числените пресмятания показват, че при $T/T_N = 0,5$ $h_{[1,0,0]}^{cr} = 166 \text{ kOe}$, а при $T/T_N = 0,6$ $h_{[1,0,0]}^{cr} = 98 \text{ kOe}$. Подобна зависимост на P_S от посоката на магнитното поле се наблюдава в ViFeO_3 [37, 38].

За да обясним експериментално наблюдаваните аномалии във фононните спектри на RCrO_3 съединенията [17 – 19], ние разширяваме нашия модел, включвайки допълнителна степен на свобода, а именно решетъчните трептения. Тези трептения модулират разстоянието и ъгъла между магнитните йони във връзките Cr-O-Cr и Cr-O-O-Cr. Това постигаме като дефинираме полярните решетъчни трептения, включвайки анхармоничните фонон-фононни взаимодействия от трети и четвърти порядък.

$$H_{ph-ph} = \frac{1}{2!} \sum_{ij} (\omega_{oij})^2 Q_i Q_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijr} \Phi_{ijr} Q_i Q_j Q_r + \frac{1}{4!} \sum_{ijrs} \Upsilon_{ijrs} Q_i Q_j Q_r Q_s, \quad (23)$$

където Q_i и ω_{oij} са нормализираната координата и непертурбираната честота на решетъчния мод, Φ_{ijr} и Υ_{ijrs} са съответно константите на взаимодействие от трети и четвърти порядък. Вибрационната нормализирана координата Q_i може да бъде представена на езика на фононните оператори на раждане и унищожение както следва:

$$Q_i = \left(\frac{1}{2\omega_{oi}} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_i^+).$$

Ще отчетем и т.нар. спин-фононно взаимодействие като добавим в хамилтониана член, отчитащ взаимодействието между спиновете и фононите:

$$\begin{aligned}
 H_{s-ph}^{Cr-Cr} = & -\frac{1}{2} \sum_{ijr(nn)} F_{1ijr}^{Cr-Cr} (\vec{S}_i^{Cr} \cdot \vec{S}_j^{Cr}) Q_r - \frac{1}{2} \sum_{ijr(nnn)} F_{2ikr}^{Cr-Cr} (\vec{S}_i^{Cr} \cdot \vec{S}_k^{Cr}) Q_r - \\
 & -\frac{1}{4} \sum_{ikrs(nn)} R_{1ijrs}^{Cr-Cr} (\vec{S}_i^{Cr} \cdot \vec{S}_j^{Cr}) Q_r Q_s - \frac{1}{4} \sum_{ikrs(nnn)} R_{2ikrs}^{Cr-Cr} (\vec{S}_i^{Cr} \cdot \vec{S}_k^{Cr}) Q_r Q_s - \\
 & -\frac{1}{2} \sum_{ijr} \lambda_{1ijr}^{Cr-Cr} [\vec{e}_{ij}^{Cr-Cr} \times [\vec{S}_i^{Cr} \times \vec{S}_j^{Cr}]] \cdot \vec{e}_r Q_r - \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \lambda_{2ijrs}^{Cr-Cr} [\vec{e}_{ij}^{Cr-Cr} \times [\vec{S}_i^{Cr} \times \vec{S}_j^{Cr}]] \cdot \vec{e}_r Q_r Q_s,
 \end{aligned} \quad (24)$$

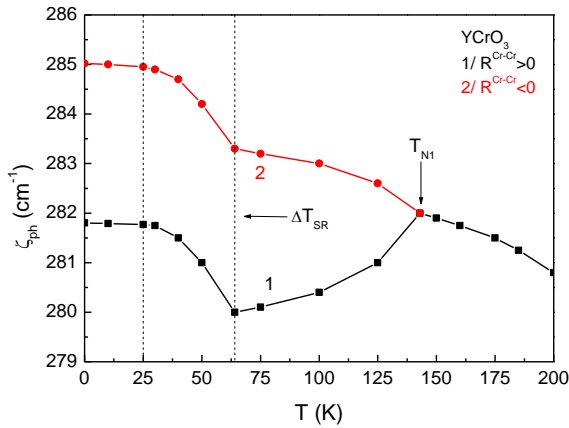
където F_{1ijr}^{Cr-Cr} , F_{2ikr}^{Cr-Cr} , R_{1ijrs}^{Cr-Cr} и R_{2ikrs}^{Cr-Cr} са константите на спин-фононното взаимодействие. Те са съответно първите и вторите производни на изотропното спиново обменно взаимодействие между първите и вторите съседи по отношение на решетъчните отмествания [39]. R_{1ijrs}^{Cr-Cr} и R_{2ikrs}^{Cr-Cr} могат да бъдат положителни или отрицателни в зависимост от направлението на собствения вектор на произволен фононен мод, което обяснява защо едни фононни моди се втвърдяват, а други омекотяват при поява на магнитно подреждане. \vec{e}_r е единичният вектор по посока на решетъчното отместване. λ_{1ijr}^{Cr-Cr} и λ_{2ijrs}^{Cr-Cr} са спин-решетъчните взаимодействия, които са следствие от релативистичното спин-орбитално взаимодействие. То е свързано с DM взаимодействие, когато усредненото отместване $\langle Q_r \rangle$ е ненулево и разрушава симетрията на инверсия. От теоретична гледна точка λ_{1ijr}^{Cr-Cr} и λ_{2ijrs}^{Cr-Cr} са първите и вторите производни на DM вектора по отношение на решетъчните отмествания.

Дефинираме фононната функция на Грийн в енергетично представяне:

$$G_{rs}^{ph} = \ll [a_r; a_s] \gg_E. \quad (25)$$

От нейните полюси определяме фононната енергия ζ_{ph} .

Подробни пресмятания за получаване в аналитичен вид на ζ_{ph} са представени в предишна наша статия [39]. На фиг. 7 е представена температурната зависимост на фононната енергия за $YCrO_3$. Решетъчните трептения показват очаквано втвърдяване при понижаване на температурата до температурата на магнитния фазов преход T_N . Под T_N се наблюдава промяна в поведението на фононния мод. Появява се аномално омекотяване или втвърдяване при намаляване на температурата до $T_1 = 64$ К, като в T_N се получава положителен или отрицателен скок в решетъчната енергия. Под T_1 се появява допълнителна фононна аномалия, която представлява положителен скок с последващо втвърдяване с понижаване на температурата до T_2 . Под T_2 фононните моди достигат до насищане, като в околност на T_2 числено е установено наличието на малък скок в решетъчната честота. От теоретична гледна точка е очевидно, че под T_N знакът на $R_{1,2}^{Cr-Cr}$ определя дали модът ще се втвърдява или омекотява. Този знак зависи от конкуренцията между антиферомагнитното и феромагнитното взаимодействие. Поведението на фононния мод в температурния интервал $\Delta T_{SR} = T_1 - T_2$ зависи от знака и големината на λ_{2ijrs}^{Cr-Cr} . Скокът в околност на T_2 е следствие от промяната на магнитната конфигурация от Γ_4 към Γ_2 . Насищането под T_2 се обяснява с факта, че при ниски температури Cr-спиновете са напълно подредени. Числените пресмятания са в добро качествено съответствие с експерименталните резултати, публикувани в [17, 19]. Моделът е приложим и при теоретичното изследване на фононните спектри на $LuCrO_3$ [18, 19].



Фиг. 7. Температурна зависимост на фононната енергия ζ_{ph} за YCrO_3 при различни знаци на $R^{\text{Cr-Cr}}$

4. Заключение

Представена е микроскопична теория на магнетоелектричните ефекти в мултифероични $R\text{CrO}_3$ съединения, където R е немагнитен йон ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ и Eu). За теоретичното изследване са използвани температурно-зависими ретардиращи функции на Грийн и процедурата на Тябликов за разцепване на висшите Грийнови функции. В тези пресмятания е използван моделът на Изинг в напречно поле за псевдо-спин $B = 1/2$. МЕ взаимодействие между магнитната и фeroелектричната подсистеми е описано с биквадратични членове по отношение на спиновите и псевдо-спиновите оператори: $-\gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$ и антисиметричен член, описващ индуцирано DM взаимодействие от полярните отмествания на R спрямо Cr йони: $-\lambda^* \sum_{ij} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$.

Този модел дава възможност да се опишат и качествено да се обяснят появата на температурно зависим спин-преориентационен преход и появата на допълнителна поляризация под температурата на магнитния фазов преход. Теоретично е установено, че антисиметричното МЕ взаимодействие ренормира честотата на тунелиране, докато стрикционното МЕ взаимодействие ренормира псевдо-спиновото обменно взаимодействие под T_N . Това позволява качествено да се обясни зависимостта на спонтанната поляризация P_S от големината и посоката на външното магнитно поле \vec{h} . Установено е, че при прилагане на \vec{h} по оста на най-лесно намагнитване (z -оста) с нарастване на полето P_S нараства, стремейки се към насищане. Когато \vec{h} е приложено по x -оста, перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване, P_S намалява с нарастване на полето, като при определена критична стойност на външното поле $h_{[1,0,0]}^{\text{cr}}$ спонтанната поляризация става нула.

Изследвана е температурната зависимост на енергията на фононен мод. Теоретично са получени наблюдаваните аномалии във фононните спектри около температурата на магнитния фазов преход и SR прехода. Ефектите на втвърдяване или омекотяване на мода са моделирани с промяна на знаците на вторите спин-фононни константи $R_{1,2}^{\text{Cr-Cr}}$ и $\lambda_2^{\text{Cr-Cr}}$. Наблюдаваните аномалии са обяснени качествено с конкуриращите се

антиферомагнитно и феромагнитно взаимодействие и с промяната на магнитната конфигурация като следствие от SR преход. Получено е добро качествено съвпадение с цитираните експериментални резултати.

ЛИТЕРАТУРА

1. *D. Khomskii*. *Physics*, **2**, 20 (2009).
2. *C. Rao and C. Serrao*. *J. Mater. Chem*, **17**, 493, (2007).
3. *N. A. Hill*. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
4. *J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Valthyathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh*. *Science* **299**, 1719 (2003).
5. *T. J. Park, Y. Mao, S. S. Wang*. *Chem. Commun.* **45**, 2708 (2004).
6. *S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H. S. Maiti*. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1349 (2005).
7. *Q. Song, Y. Liu, Z. Jiang, M. Tang, N. Li, F. Wei, G. Cheng*. *J. Nanopart. Res.* **16**, 2408 (2014).
8. *E. F. Bertaut*, in *Magnetizm III*, eds. G. Rado and H. Suhl (Academic, New York, 1968), p. 149.
9. *T. Yamaguchi*. *J. Phys. Chem. Solid* **35**, 479 (1974).
10. *B. Rajeswaran, D. Komskaa, A. Sundaresan and C. Rao*. *Phys. Rev. B* **86**, 214409 (2012).
11. *A. Apostolov, I. Apostolova and J. Wesselinowa*. *Mod. Phys. Lett B* **29**, 1550251 (2015).
12. *K. Meher, A. Wahl, A. Maignan, Ch. Martin and O. Lebedev*. *Phys. Rev. B* **89**, 144401 (2014).
13. *S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte, J. Kumar, A. Bhattacharyya, A. Awasthi and S. Kulkarni*. *Phys. Rev. B* **93**, 174117 (2016).
14. *M. Udagawa, K. Kohn, N. Koshizuka, T. Tsushima and K. Tsushima*. *Solid State Commun.* **16**, 779 (1975).
15. *C. Himcinschi, I. Vrejoiu, T. Weissback, K. Vijayanandhini, A. Talkenberger, C. Roeder, S. Bahmann, D. Zahn, A. Belik, D. Rafaja and J. Kortus*. *J. Appl. Phys.* **110**, 073501 (2011).
16. *L. Jin, J. Yang, R. Zhang, J. Dai, W. Song and Y. Sun*. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 032904 (2014).
17. *Y. Sharma, S. Sahoo, W. Perez, S. Mukherjee, R. Gupta, A. Gang, R. Chatterjee and R. Katiyar*. *J. Appl. Phys.* **115**, 183907 (2014).
18. *M. Taheri, F. Razavi, Z. Yamani, R. Flacau, P. Reuvekamp, A. Schulz and R. Kremer*. *Phys. Rev. B* **93**, 104414 (2016).

19. V. Bhadham, B. Rajeswaran, A. Sundaresan and C. Narayana. Europhys. Lett. **101**, 17008 (2013).
20. A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, T. Maity, P. Adraham, S. Adyanthaya and P. Poddar. J. Appl. Phys. **107**, 013912 (2010).
21. D. Ullrich, R. Courths and C. Grundherr. Physica B **89**, 205 (1977).
22. A. Duran, A. Arevalo-Lopez, E. Castillo-Martinez, M. Garcia-Guaderrama, E. Moran, M. Bruz, F. Fernandes and M. Alario-Franco. Jour. Sol. State. Chem. **183**, 1863 (2010).
23. T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto and H. Takagi. Phys. Rev. B **64**, 104419 (2001).
24. A. Arevalo-Lopez, A. Dos Santos-Garcia and M. Alario-Franco. Inorg. Chem. **48**, 5434 (2009).
25. A. Belik, N. Tsujii and E. Muromachi. Inorg. Chem. **46**, 8746 (2007).
26. I. S. Jacobs, H. F. Burne and L. M. Levinson. Jour. of Appl. Phys **42**, 1631 (1971).
27. H. Katsura, A. V. Balatsky and N. Nagaosa. Phys. Rev. Lett. **98**, 144409 (2007).
28. I. A. Sergienko and E. Dagotto. Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
29. T. Moriya. Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
30. L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman and A. Harony. Phys. Rev. Lett. **96**, 836 (1992).
31. T. A. Kaplan and S. D. Mahanti. Phys. Rev. B **83**, 174432 (2011).
32. S. V. Tyablikov. Methods in the Quantum Theory of Magnetism, (Plenum Press, New York, 1967).
33. J. Wesselinowa and M. Marinov. Int Jour. Mod. Phys. B, **6** 1181 (1992).
34. F. Matsukura, Y. Tokura and H. Ohno. Nat. Nanotechnol. **10**, 209 (2015).
35. J. J. Yang, Y. G. Zhao, H. F. Tian, L. B. Luo, H. Y. Zhang, Y. J. He and H. S. Luo. Appl. Phys. Lett. **94**, 212504 (2009).
36. C. Du, H. Qin, S. Ren, L. Zhao, M. Zhao, W. Su and J. Hu. Appl. Phys. Lett. **104**, 082415 (2014).
37. A. Apostolov, I. Apostolova, S. Trimper and J. Wesselinowa. Phys. Stat. Sol. b DOI 10.1002/ pssb. 201600433 (2016).
38. M. Tokunaga, M. Kaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara and N. Furukawa. Nature Commun. **6**, 5878 (2015).
39. J. M. Wesselinowa and A. T. Apostolov. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 473 (1996).

MICROSCOPIC APPROACH TO THE MAGNETOELECTRIC COUPLINGS IN $R\text{CrO}_3$ ($R = \text{Y, La, Lu}$ and Eu) COMPOUNDS

A. Apostolov¹, I. Apostolova²

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

ABSTRACT

A microscopic theory of magnetoelectric (ME) effects in multiferroic $R\text{CrO}_3$ compounds, where R is a non-magnetic ion ($R = \text{Y, La, Lu}$ and Eu), is presented. Taking into account the influence of polar lattice displacements of symmetrical and antisymmetric exchange interactions, two types of coupling between the magnetic and the ferroelectric subsystems are defined. The first magnetoelectric interaction is quadratic with respect to spin and pseudo-spin operators. The second, called antisymmetric, is induced from the appearance of spontaneous polarization in $R\text{CrO}_3$. This microscopic model describes the occurrence of a temperature-dependent spin-reorientation (SR) transition and defines it as continuous (continuous rotation of the magnetic spins in the zx plane within a certain temperature range).

Theoretically, the appearance of additional polarization as a consequence of a magnetic phase transition has been proven. This is due to the induced of an antisymmetric magnetic interaction of type Dzyaloshinskii-Moriya which is a consequence of the spontaneous polarization in these compounds. The influence of magnetoelectric interactions on the magnetic and ferroelectric subsystems has been investigated. The dependence of spontaneous polarization on the direction of external magnetic field is explained by the occurrence of feedback effect between P_S and magnetism.

The temperature dependence of the phonon energy is calculated and the observed anomalies are explained by the influence of the spin-phonon interaction, the competition between the antiferromagnetic and the ferromagnetic interaction and with the changes of the magnetic structure as a result of the SR transition. For the numerical calculations the method of Green's functions is used.

¹ Angel Apostolov, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnenki 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