



Получена: 17.02.2017 г.

Приета: 24.02.2017 г.

## АНОМАЛИЯ НА ЗВУКОВАТА СКОРОСТ В $\text{BiFeO}_3$

А. Апостолов<sup>1</sup>, И. Апостолова<sup>2</sup>

*Ключови думи:* мултифероик, скорост на звука, функции на Грийн

### РЕЗЮМЕ

Влиянието на феромагнитното и фероелектричното подреждане върху звуковата скорост в мултифероичното вещество  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) е изследвана с помощта на функциите на Грийн (ФГ). Феромагнитната и фероелектричната подсистема се описват на базата съответно на модифициран модел на Хайзенберг и напречен Изинг модел, с отчитане на влиянието на решетъчните вибрации и биквадратична връзка между магнитното подреждане и поляризацията. Показано е, че температурната зависимост на скоростта на звука в BFO търпи отместване („kink“) в областта на температурата на магнитния фазов преход  $T_N$ . Наблюдаваната аномалия на звуковата скорост може да се обясни със спин-фононото взаимодействие, което ренормира честотата на напречните акустични (ТА) фонони и магнетоелектричната връзка, която ренормира енергията на спиновите вълни и модулира решетъчните трептения. Скоростта на звука под  $T_N$  нараства с нарастване на обменното изотропно взаимодействие  $J_1$  между първите и  $J_2$  между вторите съседи, с нарастване на псевдо-спиновото взаимодействие  $A$ , както и с нарастване на константата на магнетоелектричното взаимодействие  $g$ . Получените резултати са в съответствие с експерименталните данни.

### 1. Въведение

През последните години съединението  $\text{BiFeO}_3$  е подложено на интензивно изследване поради това, че магнитното и фероелектричното подреждане се наблюдават при

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

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

стайни температури – свойство изключително рядко за мултифероичните вещества. ВFO има температура на фероелектроичния преход  $T_C = 1100$  К и температура на магнитния преход  $T_N = 640$  К с G-тип структура и слаб феромагнетизъм, обусловен от антисиметрично Джелоджински–Мория взаимодействие (появява се несъизмерима циклоидална структура с вектор на циклоидална 63 nm) [1 – 8]. При стайна температура ВFO има ромбодрична деформирана перовскитна структура с пространствена група на симетрия  $R3c$  [1]. При 1100 К в ВFO се наблюдава структурен фазов преход от ромбодрична към орторомбична кристална решетка [4]. Понастоящем има статии, в които са представени измервания на скоростта на звука в ВFO при ниски температури, както в отсъствие на външно магнитно поле, така и в условията на постоянни магнитни полета [6, 7]. Наблюдаваните аномалии на скоростта на звука са обяснени качествено с влиянието на концентрацията на проводящите електрони, анхармонизма на решетката и спиновите вълни. Теоретичните изследвания са извършени на базата на макроскопични [8 – 10] или микроскопични [11 – 13] приближения. Веселинова и сътрудници [14, 15], използвайки метода на Церковников [16], правят систематичен анализ на фононните спектри в ВFO наночастици.

Както е известно, функциите на Грийн са мощен метод за пресмятане на макроскопични измеряеми величини в широк температурен интервал. От друга страна, фотонното разсейване е „полезен инструмент“ за изследване на различни вибрации: спиновы възбуждания, решетъчно изкривяване, фазови преходи и др. Прегледът на достъпната ни литература показва малко на брой теоретични изследвания върху звуковата скорост в ВFO. В настоящата статия ние представяме микроскопична теория на звуковата скорост в  $\text{ViFeO}_3$ . Тя е изградена на базата на модифициран Хайзенберг хамилтониан, напречен Изинг модел, отчитане на спин-фононното взаимодействие и магнетоелектричното сдвояване.

## 2. Модел

Хамилтонианът, описващ взаимодействията в ВFO мултифероик, от гледна точка на целите които си поставяме може да бъде представен така:

$$H = H_M + H_E + H_{ME} + H_{ph-ph} + H_{s-ph} \quad (1)$$

Хамилтонианът, описващ поведението на магнитната подсистема  $H_M$  е:

$$H_M = -\frac{1}{2} \sum_{[i,j]} J_{1ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,k \rangle} J_{2ik} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k - \sum_i D_i (S_i^z)^2 - h_z \sum_i S_i^z, \quad (2)$$

където  $S_i$  е спинът на  $\text{Fe}^{3+}$  йона на  $i$ -тото място,  $[i,j]$  и  $\langle i,k \rangle$  определят съответно сумирането по първите (nn) и вторите (nnn) съседни.  $J_{1ij} > 0$  и  $J_{2ik} < 0$  са обменните константи на взаимодействие между (nn) и (nnn) спинове като  $J_1/J_2 < 0,25$  (условието за поява на спирална структура).  $D_i$  ( $D < 0$ ) определя ос на лесно намагнитване в едноонно приближение.  $h_z$  е външно магнитно поле по посока на  $z$ -оста.

Хамилтонианът на електричната подсистема  $H_E$ , използвайки напречния Изинг модел (ТИМ), в представяне на превдо-спиновете е:

$$H_E = -\frac{1}{2} \Omega \sum_i B_i^x - \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} B_i^z B_j^z - e_z \sum_i B_i^z, \quad (3)$$

където  $B_i^x$  и  $B_i^z$  са псевдо-спин операторите ( $B = 1/2$ ) на кристалографско място  $i$ ,  $e_z$  е външно електрично поле по оста  $z$ ,  $A_{ij} > 0$  е псевдо-спин обменното взаимодействие и  $\Omega$  е тунелиращата честота.

Хамилтониянът на взаимодействието между магнитната и електричната подсистема има вида:

$$H_{ME} = -g \sum_{jkl} B_i^z B_j^z S_k^z S_l^z, \quad (4)$$

където  $g$  е магнетоелектричната константа.

Хамилтониянът, отчитащ анхармонизма на решетката е:

$$H_{ph-ph} = \frac{1}{2!} \sum_i \omega_i^0 a_i^- a_i^+ + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,r} B_{ijr}^{ph} Q_i Q_j Q_r + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,r,s} A_{ijrs}^{ph} Q_i Q_j Q_r Q_s, \quad (5)$$

където  $Q_i$  и  $\omega_i^0$  са съответно нормалните координати и честоти на решетъчните моди.  $Q_i$  се изразява чрез фононните оператори на раждане и унищожение  $Q_i = (2\omega_i^0)^{-1/2} (a_i + a_i^+)$ , а  $B^{ph}$  и  $A^{ph}$  са константите на анхармоничното фонон-фононно взаимодействие от трети и четвърти порядък.

Хамилтониянът на спин-фононното и псевдо-спин фононното взаимодействие  $H_{s-ph}$  е:

$$H_{s-ph} = -\sum_{i,j} F_{ij}^M S_i^z Q_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j,r} R_{ijr}^M S_i^z S_j^z Q_r - \sum_{i,j} F_{ij}^E B_i^z Q_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j,r} R_{ijr}^E B_i^z B_j^z Q_r. \quad (6)$$

Първите два члена отчитат влиянието на решетъчните трептения върху магнитната подсистема, а вторите два – на вибрациите на кристалната решетка върху псевдо-спиновата система.  $F^M$ ,  $F^E$ ,  $R^M$  и  $R^E$  са спин-фононните константи от първи и втори порядък за магнитната и електричната подсистема съответно.

### 3. Метод и пресмятания

За теоретичните пресмятания използваме метода на двувременните температурни функции на Грийн. 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, които се получават, са в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране.

Разглеждаме обемни образци, притежаващи трансляционна инвариантност. Дефинираме фононни ретардиращи функции на Грийн в обратното пространство:

$$G_{q,p}^{ph}(t-t') = -i\Theta(t-t') \langle [a_q(t); a_p^+(t')] \rangle. \quad (7)$$

Използвайки уравнението за движение на фононната функция на Грийн в енергетично представяне получаваме:

$$G_{q,p}^{ph}(\omega) = \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 - \Lambda(\omega)}, \quad (8)$$

където

$$\Lambda(\omega) = B^{ph} \langle Q \rangle + \frac{1}{2} \left( A^{ph} \langle Q^2 \rangle - R^M \langle S^z \rangle - R^E \langle B^z \rangle \right), \quad (9)$$

като

$$\langle Q \rangle = \frac{2F^M \langle S^z \rangle + 2F^E \langle B^z \rangle - \frac{1}{N} \sum_q B_q^{ph} (2N_q + 1)}{\omega_0 - R^M \langle S^z \rangle - R^E \langle B^z \rangle + \frac{1}{N} \sum_q A_q^{ph} (2N_q + 1)}. \quad (10)$$

$N_e, N_q$  е фононната корелационна функция, получена от спектралната теорема:

$$N_q = \frac{1}{\exp\left(\frac{\bar{\omega}_q}{k_B T}\right) - 1}.$$

$\bar{\omega}_q$  е ренормираната фононна честота, определена посредством пресмятането на полюсите на фононната функция на Грийн от уравнение (8).

Дефинираме ретардиращи функции на Грийн в обратното пространство за фероелектричната подсистема:

$$G_{q,p}^E(t-t') = -i\Theta(t-t') \left\langle \left[ B_q^+(t); B_p^-(t') \right] \right\rangle. \quad (11)$$

За средната стойност на  $z$ -тата компонента на псевдо-спина получаваме:

$$\langle B_z \rangle = \frac{\Gamma}{2\omega^E} \operatorname{th} \left( \frac{\omega^E}{2k_B T} \right), \quad (12)$$

където

$$\Gamma = \left[ \frac{A}{2} + 2g \left\langle \left( S^z \right)^2 \right\rangle \right] \langle B^z \rangle + F^E \langle Q \rangle + \frac{1}{2} \sum_q R_q^E (2N_q + 1) + e_z, \quad (13a)$$

$$\omega^E = \sqrt{\Omega^2 + \Gamma^2}. \quad (13b)$$

За магнитната подсистема дефинираме ретардиращи функции на Грийн в обратното пространство

$$G_{q,p}^M(t-t') = -i\Theta(t-t') \left\langle \left[ S_q^+(t); S_p^-(t') \right] \right\rangle. \quad (14)$$

За средната намагнитеност при произволна големина на спина получаваме:

$$\langle S^z \rangle = \left( S + \frac{1}{2} \right) \operatorname{coth} \left[ \left( S + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega^M}{k_B T} \right] + \frac{1}{2} \operatorname{coth} \left[ \frac{\omega^M}{2k_B T} \right], \quad (15)$$

където  $\omega^M$  е енергията на спиновото възбуждение, което се получава при пресмятане на полюсите на функцията на Грийн от уравнение (14)

$$\omega^M = \left[ \left( J_1 + 2g \langle B^Z \rangle \right) + J_2 \right] \langle S^z \rangle + F^M \langle Q \rangle + \frac{1}{2} \sum_q R_q^M (2N_q + 1) + h_z. \quad (16)$$

Както вече отбелязахме, ренормираната фононна честота на ТА фононите се определя от полюсите на фононната функция на Грийн

$$\omega^2 - \omega_0^2 - \Lambda(\omega) = 0. \quad (17)$$

Около центъра на зоната на Брилуен, т.е. за малки стойности на вълновия вектор  $q$  имаме

$$\bar{\omega}_q = vq \quad \text{и} \quad \omega_0 = v_0q, \quad (18)$$

където  $v$  и  $v_0$  са ренормираната надлъжна скорост и скоростта на звука в хармонично приближение.

Така уравнение (17) в случай на  $q \rightarrow 0$  придобива вида

$$\left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 - 1 - \frac{Re\Delta(\omega, q \rightarrow 0)}{\omega_0^2} = 0. \quad (19)$$

Окончателно за нормираната скорост на звука в BFO получаваме

$$\bar{v} = \frac{v}{v_0} = \sqrt{1 - \frac{1}{2\omega_0^2} \left( R^M \langle S^z \rangle + R^E \langle B^z \rangle - \frac{1}{N} \sum_q A_q^{ph} (2N_q + 1) - 2B^{ph} \langle Q \rangle \right)}. \quad (20)$$

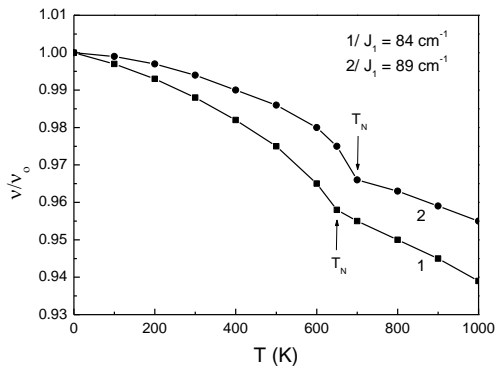
#### 4. Числени пресмятания и дискусия

В този параграф ще представим числените пресмятания, базиращи се на теоретичните разглеждания. Моделните параметри на системата са получени на базата на експериментални данни за температурата на фероелектричния фазов преход, температурата на магнитния фазов преход и спектроскопични изследвания. Числените пресмятания са извършени на базата на следните моделни параметри:  $D = -5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_1 = 84 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_2 = -24 \text{ cm}^{-1}$ ;  $A = 648 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Omega = 49 \text{ cm}^{-1}$ ;  $g = 19 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_0 = 340 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F^E = 3 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F^M = 5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R^E = -24 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R^M = -7 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B^{ph} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $A^{ph} = -5,5 \text{ cm}^{-1}$ ; спин  $S = 5/2$  и псевдо-спин  $B = 1/2$ .

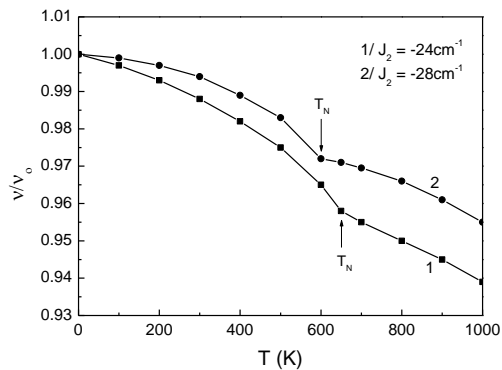
Зависимостта на нормираната звукова скорост от температурата показва ясно изразен „kink“ в точката на магнитния фазов преход. Тази аномалия се обяснява с влиянието на магнитното подреждане върху решетъчните трептения. Спин-фононното взаимодействие е отговорно за втвърдяване на фононните моди. Числените пресмятания са в съответствие с експерименталните резултати [6, 7].

От фиг. 1 е ясно, че с нарастване на обменното взаимодействие между първите съседи в магнитната подсистема температурата на фазовия преход нараства и аномалията в стойността на нормираната звукова скорост се премества към по-високи температури. Този резултат е в съответствие с експерименталните резултати на Ablad и сътрудници [17]. Те установяват нарастване на намагнитеността на насищане при дотиране с Gd и обясняват това с редуциране на хибридизацията между  $3d$  орбиталите на Fe

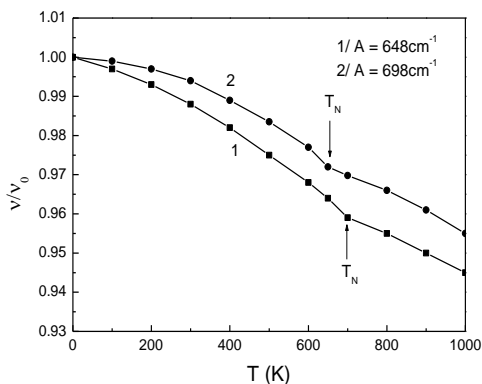
катиони и  $2p$  орбиталите на  $O$  аниони. С нарастване на концентрацията на  $Gd$  ромбоедричната структура се трансформира в орторомбична [17 – 21] и нормираната звукова скорост нараства. Това е възможно само, ако при дотирането с  $Gd$ , обменното взаимодействие между първите магнитни йони  $J_1$  нараства. Това означава, че при дотиране на заместване, разстоянието между магнитните йони намалява, намалява константата на кристалната решетка и модът се втвърдява поради нарастване на намагнитеността за дадена температура.



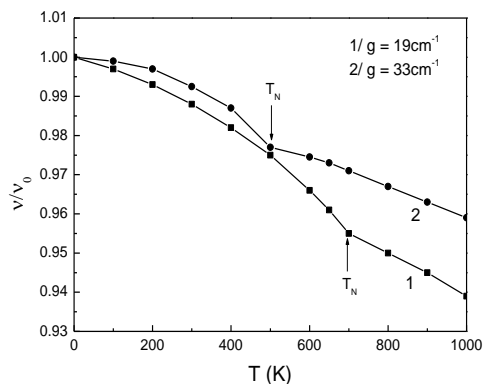
**Фиг. 1.** Нормирана скорост на звука като функция на температурата за различни стойности на обменното взаимодействие между първите магнитни съседи:  
1)  $J_1 = 84 \text{ cm}^{-1}$  2)  $J_1 = 89 \text{ cm}^{-1}$



**Фиг. 2.** Нормирана скорост на звука като функция на температурата за различни стойности на обменното взаимодействие между вторите магнитни съседи:  
1)  $J_2 = -24 \text{ cm}^{-1}$  2)  $J_2 = -28 \text{ cm}^{-1}$



**Фиг. 3.** Нормирана скорост на звука като функция на температурата за различни стойности на обменното взаимодействие между псевдо-спиновете:  
1)  $A = 648 \text{ cm}^{-1}$  2)  $A = 698 \text{ cm}^{-1}$



**Фиг. 4.** Нормирана скорост на звука като функция на температурата за различни стойности на магнетоелектричното взаимодействие:  
1)  $g = 19 \text{ cm}^{-1}$  2)  $g = 33 \text{ cm}^{-1}$

Фигура 3 представя нормираната скорост на звука като функция на температурата за различни стойности на псевдо-спиновото взаимодействие. Ясно е, че с нарастване на  $A$  фононните моди се втвърдяват, а температурата на магнитния фазов преход намалява. Тези резултати са в съответствие с експерименталните резултати [23].

Фигура 4 показва, че с нарастване на магнетоелектричното взаимодействие фононният мод се втвърдява, докато температурата на магнитния фазов преход намалява. Резултатите са в добро качествено съвпадение с [24 – 27].

## 5. Заключение

Посредством метода на функциите на Грийн на базата на магнетоелектричното, спин-фононното и анхармоничното фонон-фононно взаимодействие теоретично е пресметната нормираната скорост на звука като функция на температурата. Показано е че в околност на магнитния фазов преход се наблюдава отместване („kink“) във скоростта и честотата. Тази аномалия е следствие на влиянието на магнитното подреждане върху решетъчните трептения. Установено е, че нормираната звукова скорост нараства с нарастване на  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $A$  и  $g$ . Направените теоретични пресмятания са в съответствие с експерименталните резултати [23 – 30].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James.* Sol. Stat. Commun. **8**, 1073 (1970).
2. *I. Sosnovska, T. Peterlinneumaier, E. Steichele.* J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **15**, 4835 (1982).
3. *A. V. Zalesskii, A. K. Zvezdin, A. K. Florov, A. A. Buch.* EPT Lett. **71**, 465 (2000).
4. *J. Wang.* Science **299**, 1719 (2003).
5. *T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. P. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, R. Ramesh.* Nat. Mater. **5**, 823 (2006).
6. *E. P. Smirnova, A. Sotnikov, S. Ktitorov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht.* Eur Phys. J. B **83**, 39 (2011).
7. *E. P. Smirnova, A. V. Sotnikova, N. V. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht.* Phys. Solid State, **56**, 996 (2014).
8. *L. Li, Y. Yang, Y. Shu, J. Li.* J. Mech. Phys. Solids **58**, 1613 (2010).
9. *J. Wang.* Int. J. Solids Struct. **50**, 3597 (2013).
10. *P. Jayachandran, M. Guedes, C. Rodrigues.* Int. J. Mat. Syst. Str. **25**, 1234 (2014).
11. *W. Fang, C. Ding, Y. Tong, J. Zhu, X. Shen, J. Gong, G. Wan, G. Duan.* Science Bulletin **60**, 156 (2015).
12. *Q. Wu, M. Sobhan, Q. Yang.* Dalton T **43** 10787 (2014).
13. *S. Wang, Z. Lu, G. Gong, J. Xiang.* Comp. Mater. Sci. B **112**, 448 (2016).
14. *G. Bahoosh, J. M. Wesselinowa.* J. Appl. Phys. **113**, 063905 (2013).
15. *J. M. Wesselinowa, I. N. Apostolova.* J. Appl. Phys. **104**, 084108 (2008).
16. *Yu. Tserkovnikov.* Teor. Mat. Fiz. **7**, 250 (1971).
17. *A. Ablat, R. Wu, M. Mamat, J. Li, E. Muhemmed, C. Si, R. Wu, J. Wang, H. Qian, K. Ibrahim.* Ceramics Internationa, **140**, 14083(2014).
18. *G. Yuan, S. Or,* Appl. Phys. Lett. **88**, 062905 (2006).
19. *Z. Hou, H. Zhou, L. Kong, H. Jin, X. Qi, M. Cao.* Mater. Lett. **84**, 110 (2012).

20. P. Thakuria, P. Joy. Appl. Phys. Lett. **97**, 162504 (2010).
21. F. Garcia, C. Riccardi, A. Simoes. J. Alloys Compd. **501**, 25 (2010).
22. P. Tirupathi, A. Chandra. J. Alloy. Compd. **564**, 151 (2013).
23. L. V. Costa, R. C. Deus, C. R. Foschini, E. Longo, M. Cilense, A. Z. Simoes. Mat. Chem. Phys. **144**, 476 (2014).
24. P. Tirupathi, A. Chandra. Phys. State Solid B, **249**, 1639 (2012).
25. L. Yu, Z. Jun and W. Yu. Chin. Phys. B, **24(3)**, 037510 (2015).
26. K. Chakrabarti, K. Das, B. Sarkar, S. Ghosh, S. K. De. Appl. Phys. Lett. **101**, 042401 (2012).
27. G. S. Arya, R. K. Kotnala, N. S. Negi. J. Nanopart. Res. **16**, 2155 (2014).

## ANOMALY OF SOUND VELOCITY IN $\text{BiFeO}_3$

A. Apostolov<sup>1</sup>, I. Apostolova<sup>2</sup>

*Keywords: multiferroic, sound velocity, Green's functions*

### ABSTRACT

The influence of ferromagnetic and ferroelectric alignment on the sound velocity in the multiferroic compound  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) was investigated using the Green's functions (FG). Ferromagnetic and ferroelectric subsystems are described, based on a modified model of Heisenberg and transverse Ising model respectively, taking into account the influence of lattice vibrations and the connection between the magnetic alignment and polarization. It is shown that the temperature dependence of the sound velocity in the BFO undergoes displacement ("kink") in the temperature of magnetic phase transition  $T_N$ . The observed anomaly in the sound velocity can be explained by the spin-phonon interaction which renormalized the frequency of transverse acoustic (TA) phonons and by magneto-electric coupling which renormalized energy of the spin wave and modulated the lattice vibrations. The sound velocity at  $T_N$  increases when the exchange isotropic interactions between the first  $J_1$  and between the second  $J_2$  neighbours grow. With the increasing of the pseudo-spin interaction  $A$  and of the constant of magneto-electric interaction  $g$ , the sound velocity increases, too. The obtained results are in accordance with the experimental data.

---

<sup>1</sup> Angel Apostolov, Assos. Prof. Dr., Dept. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: angelapos@abv.bg

<sup>2</sup> Iliana Apostolova, Assos. Prof. Dr., Dept. "Mathematics and Physics", University of Forestry, 10 Kl. Ohridski Blvd., Sofia 1756, e-mail: inaapos@abv.bg