

УДК 538.955:537.622.5:537.633.9

ИНДУЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ УПОРЯДОЧЕНИЕМ ТИПА ЯФЕТА–КИТТЕЛЯ В ШПИНЕЛЯХ

© 2023 г. А. В. Моцейко¹, *, Н. В. Тер-Оганесян¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: moceyko@sfsu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Показано, что треугольное ферримагнитное упорядочение типа Яфета–Киттеля в шпинелях AB_2X_4 , при котором спины подрешетки А разбиваются на две неколлинеарные субподрешетки, приводит к возникновению электрической поляризации, а кристалл становится мультиферроиком. Предложенный механизм проиллюстрирован расчетом магнитных и магнитоэлектрических свойств $MnCr_2S_4$ с учетом одноионной анизотропии.

DOI: 10.31857/S0367676523702198, EDN: VXBBFR

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллический класс шпинелей с общей химической формулой AB_2X_4 характеризуется богатством составов, что обусловлено широкими возможностями атомного замещения в катионных подрешетках А и В, а также разнообразием возможных анионов: $X = O, S, Se, Te$ [1]. Подрешетка А представляет собой решетку алмаза, а В – пироклора. Вхождение в одну или обе катионные подрешетки ионов переходных металлов приводит к разнообразию магнитных свойств шпинелей за счет различных магнитных взаимодействий внутри или между подрешетками [2, 3].

В последние два десятилетия большой интерес исследователей привлекают мультиферроики – материалы, одновременно демонстрирующие как минимум два из трех типов упорядочения: сегнетоэлектрическое, магнитное и сегнетоэластическое [4]. Чаще всего под термином мультиферроик понимают наличие именно сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения, которые могут возникать в результате независимых фазовых переходов (мультиферроики I-го типа), либо сегнетоэлектрическое упорядочение может индуцироваться появлением магнитного упорядочения (мультиферроики II-го типа) [5]. К настоящему времени открыто много мультиферроиков, например, $BiFeO_3$, CuO , $MnWO_4$, либо целых классов соединений, например, $RMnO_3$, RMn_2O_5 (R – редкоземельный элемент) [6, 7], однако потребность в более высоких коэффициентах магнитоэлектрической связи и рабочих температурах стимулирует

дальнейший поиск подобных кристаллических соединений.

Несмотря на разнообразие магнитных свойств шпинелей, в этом кристаллическом классе открыто относительно небольшое количество мультиферроиков и магнитоэлектриков. Текущее состояние исследований в этом направлении систематизировано в недавних обзорах [8, 9]. Возникновение электрической поляризации в большинстве шпинелей–мультиферроиков обусловлено магнитным порядком с мультипликацией магнитной ячейки, подавляющим центр инверсии кристаллической структуры (например, $CoCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $LiCuVO_4$), либо, как, например, в лакунарных шпинелях AB_4X_8 ($A = Ga, Ge$; $B = V, Mo, Nb, Ta$; $X = S, Se$), структурными фазовыми переходами в нецентросимметричной кристаллической решетке, в которой центр инверсии подавлен упорядочением вакансий [10–13].

Относительно недавно было сначала теоретически предсказано, а затем экспериментально подтверждено возникновение линейного магнитоэлектрического эффекта в шпинелях с магнитным катионом А и антиферромагнитным упорядочением [14–16]. Тетраэдрические нецентросимметричные позиции катионов А в структуре шпинели обуславливают исчезновение центра инверсии при антиферромагнитном фазовом переходе в Co_3O_4 , $MnGa_2O_4$ и $MnAl_2O_4$ и, как следствие, возможность индуцирования электрической поляризации внешним магнитным полем.

Необходимо отметить, что катионы В в структуре шпинели находятся в centrosymmetric positions, что и ограничивает магнитоэлектрические явления в этом кристаллическом классе, несмотря на богатство магнитных явлений.

Одним из характерных типов магнитного порядка в шпинелях является упорядочение Яфета–Киттеля, возникающее в случае антиферромагнитных взаимодействий А–В и В–В [17], при котором формируется треугольная неколлинеарная структура за счет распада В-подрешетки спинов на две неколлинеарные. Такое магнитное упорядочение не приводит к магнитоэлектрическим взаимодействиям. В данной работе показано, что, если в системе имеются антиферромагнитные взаимодействия А–В и А–А, то возможно возникновение ферримагнитного упорядочения типа Яфета–Киттеля с неколлинеарной подрешеткой А, которое индуцирует электрическую поляризацию, т.е. кристалл становится мультиферроиком. Работа проиллюстрирована объяснением возникновения сложной фазовой диаграммы в координатах температура – магнитное поле и электрической поляризации в мультиферроике MnCr_2S_4 .

УПОРЯДОЧЕНИЕ ТИПА ЯФЕТА–КИТТЕЛЯ

В шпинелях в случае антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами ионов в различных подрешетках А и В (J_{A-B}), а также внутри подрешетки А (J_{A-A}) либо В (J_{B-B}) возможно возникновение неколлинеарных магнитных структур [18]. Наиболее подробно такие магнитные структуры исследованы, как экспериментально, так и теоретически, в случае неколлинеарности в подрешетке В [19–21].

В случае антиферромагнитных взаимодействий J_{A-A} и J_{A-B} может возникать неколлинеарный ферримагнитный порядок, при котором полные намагниченности подрешеток А (\vec{M}_A) и В (\vec{M}_B) антипараллельны, а подрешетка А разбивается на две неколлинеарные подрешетки \vec{M}_{A1} и \vec{M}_{A2} (при этом $\vec{M}_A = \vec{M}_{A1} + \vec{M}_{A2}$) [18]. Такое магнитное упорядочение может быть описано двумя параметрами порядка: намагниченностью $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$ и антиферромагнитным параметром порядка $\vec{L} = \vec{M}_{A1} - \vec{M}_{A2}$, преобразующимися по неприводимым представлениям Γ^{4+} и Γ^{5-} пр. гр. $Fm\bar{3}m$, соответственно [14, 22]. Конденсация Γ^{5-} приводит к потере центра инверсии и воз-

никновению магнитоэлектрического взаимодействия

$$L_x (M_y P_z + M_z P_y) + L_y (M_z P_x + M_x P_z) + L_z (M_x P_y + M_y P_x), \quad (1)$$

где \vec{P} – электрическая поляризация, которое обуславливает появление линейного магнитоэлектрического эффекта ниже температуры возникновения антиферромагнитного порядка \vec{L} [14–16]. Однако в случае рассматриваемого треугольного упорядочения типа Яфета–Киттеля одновременно существуют \vec{M} и \vec{L} и кристалл становится мультиферроиком II-го типа, поскольку возникает несобственная электрическая поляризация согласно (1). Таким образом, шпинели с треугольным упорядочением типа Яфета–Киттеля с неколлинеарными спинами в подрешетке А являются мультиферроиками II-го типа. В следующем разделе предложенный механизм индуцирования электрической поляризации использован для объяснения магнитоэлектрических явлений в мультиферроике MnCr_2S_4 .

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ MnCr_2S_4 МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Мультиферроик MnCr_2S_4 демонстрирует богатые магнитные фазовые диаграммы в координатах температура – магнитное поле и сложные зависимости намагниченности и электрической поляризации от внешнего магнитного поля, что обуславливает значительный интерес исследователей к нему в последние годы [23–27]. С понижением температуры без приложения магнитного поля в MnCr_2S_4 происходит ферримагнитный фазовый переход при $T_C \approx 65$ К, а ниже $T_{YK} \approx 5$ К возникает магнитная структура типа Яфета–Киттеля, в которой подрешетка спинов ионов Mn^{2+} разбивается на две неколлинеарные \vec{S}_{Mn1} и \vec{S}_{Mn2} . При приложении внешнего магнитного поля при низких температурах происходит ряд фазовых переходов, связанных с переориентацией спинов. Одна из фаз характеризуется плато намагниченности и, по-видимому, антипараллельной ориентацией спинов \vec{S}_{Mn1} и \vec{S}_{Mn2} . Для объяснения сложного поведения MnCr_2S_4 в магнитных полях, включая наблюдающиеся аномалии скорости звука при фазовых переходах, в литературе предлагается модель с биквадратичным обменным взаимодействием. Однако такая модель является изотропной, что противоречит экспериментальным данным о наличии магнитной анизотропии в MnCr_2S_4 [28, 29]. Как показано в данной работе, учет одноионной анизотропии позволяет описать магнитную анизотропию MnCr_2S_4 , а также при-

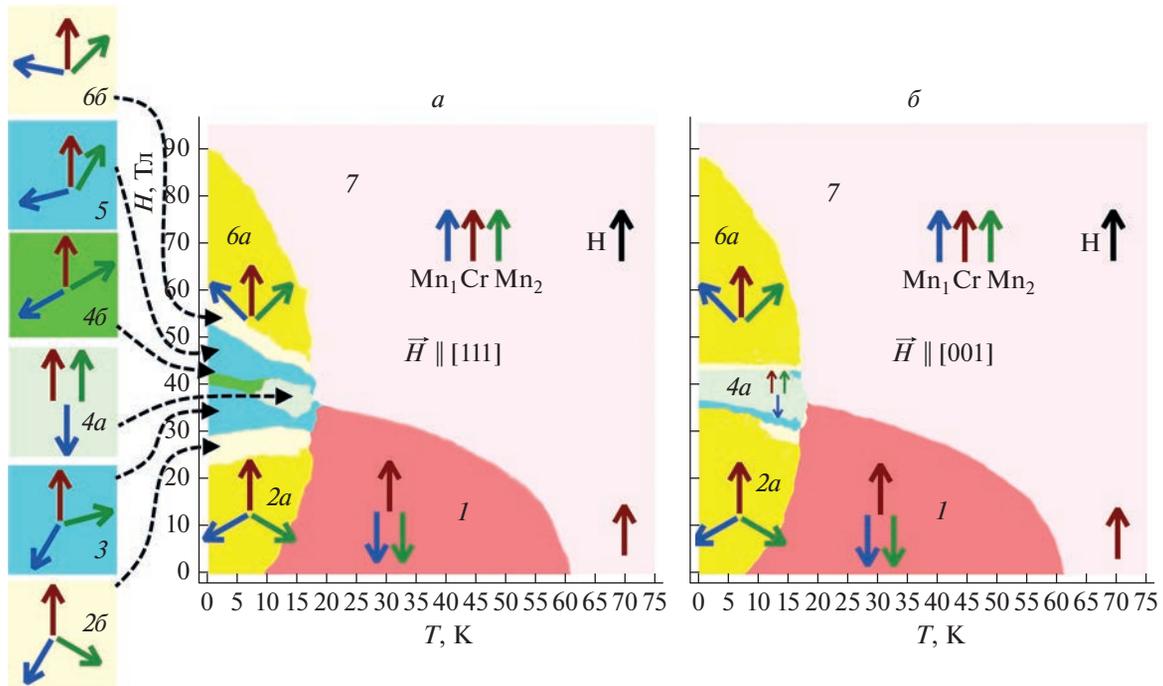


Рис. 1. Рассчитанные $H-T$ фазовые диаграммы $MnCr_2S_4$ для направления поля вдоль жесткой оси $[111]$ (а) и вдоль легкой оси $[001]$ (б). Взаимная ориентация магнитных моментов подрешеток изображена стрелками: красная – Cr (сонаправлена с приложенным полем), синяя – Mn_1 , зеленая – Mn_2 .

водит к качественному согласию магнитных фазовых диаграмм с экспериментальными литературными данными.

Для моделирования магнитных фазовых переходов в $MnCr_2S_4$ методом Монте-Карло мы используем обменный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{ij} J_{A-A} (\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{A_j}) + \sum_{ij} J_{B-B} (\vec{S}_{B_i} \cdot \vec{S}_{B_j}) + \sum_{ij} J_{A-B} (\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{B_j}) - g\mu_B \vec{H} \cdot \left(\sum_i \vec{S}_{A_i} + \sum_j \vec{S}_{B_j} \right), \quad (2)$$

где суммирование производится по ближайшим соседним спином \vec{S}_j внутри подрешеток А и В или между ними, гиромагнитный множитель Ланде $g \approx 2$, μ_B – магнетон Бора, \vec{H} – напряженность магнитного поля. Одноионная анизотропия учтена в виде

$$\mathcal{H}_{aniso} = D_B \sum_{i \in B} (\vec{S}_i \cdot \vec{Z})^2 + D_A \sum_{j \in A} (S_{j_x}^4 + S_{j_y}^4 + S_{j_z}^4), \quad (3)$$

где \vec{Z} – направление локальной оси третьего порядка для атомов подрешетки В, $D_A < 0$ – константа магнитной анизотропии катионов A^{2+} , $D_B > 0$ – константа анизотропии B^{3+} . Тогда полный гамильтониан $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{aniso}$. Расчет методом Монте-Карло проводился с использованием алгоритма Метрополиса [30] с периодическими граничными условиями для систем с $10 \times 10 \times 10$ куби-

ческих ячеек и количеством шагов на спин 10^3 и $5 \cdot 10^3$ для термализации и усреднения термодинамических свойств, соответственно. Константы обменных взаимодействий $J_{CrMn} = 0.2672$ мЭВ, $J_{CrCr} = -0.7842$ мЭВ, $J_{MnMn} = 0.2930$ мЭВ были взяты из литературных данных [25], а константы магнитной анизотропии имели значения $D_{Mn} = -0.0028$ мЭВ и $D_{Cr} = 0.029$ мЭВ.

Выбранные значения констант магнитной анизотропии приводят к тому, что легкой, промежуточной и жесткой осями являются направления $[001]$, $[110]$ и $[111]$, соответственно, в согласии с экспериментальными данными [28, 29]. Аппроксимация магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе в области температура 300–1000 К законом Кюри–Вейсса позволяет определить парамагнитную температуру Кюри–Вейсса $\theta_{CW} = -29$ К, тогда как экспериментальное значение 12 К [23]. Различия расчетных и экспериментальных значений θ_{CW} , а также определенных ниже температур фазовых переходов T_C и T_{YK} обусловлены, по-нашему мнению, некоторой неточностью экспериментально определенных обменных констант, что, однако, не влияет на качественные результаты, полученные в этой работе.

На рис. 1 показаны рассчитанные фазовые диаграммы в координатах магнитное поле–температура. Фазовая диаграмма $H-T$ ниже 20 К симметрична относительно значения поля около

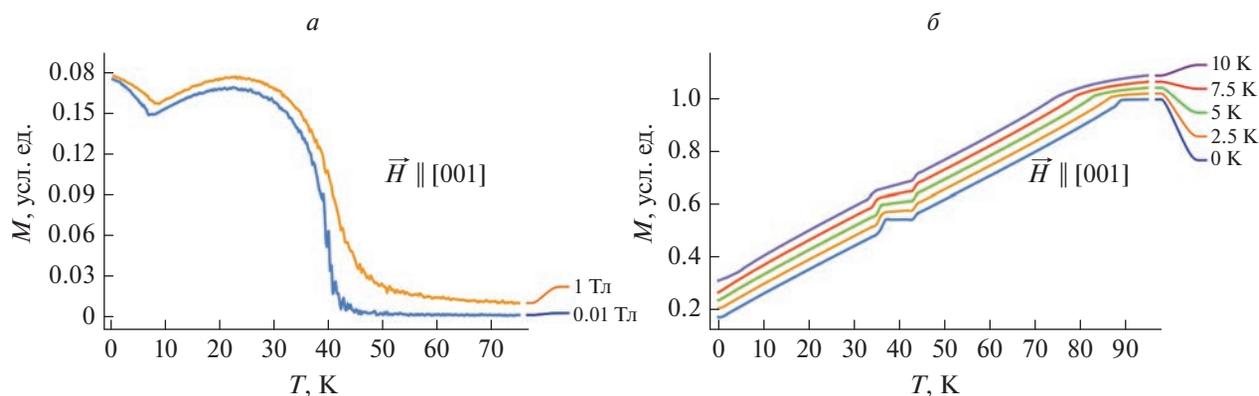


Рис. 2. Рассчитанные зависимости величины намагниченности MnCr_2S_4 для направления магнитного поля вдоль легкой оси $[001]$ от температуры при постоянных полях величиной 0.01 и 1 Тл (*а*); от величины поля H при постоянных температурах до 10 К (*б*). Для удобства восприятия графики намагниченности сдвинуты по оси ординат на величину от 0.04 до 0.16 условных единиц.

40 Тл. На рис. 1*а* наблюдаются следующие фазы: фаза 1 (красный цвет) – ферромагнитный порядок с неупорядоченными поперечными компонентами магнитных моментов ионов Mn^{2+} ; фаза 2*а* (желтый, ниже 25 Тл) – порядок Яфета–Киттеля; фаза 3 (голубой, около 35 Тл) – асимметричное состояние слабого поля; фазы 4*а* и 4*б* (светло-зеленый и зеленый, около 40 Тл) – фазы плато намагниченности с антиферромагнитным вектором упорядочения \vec{L} вдоль и под углом к полю, соответственно; фаза 5 (голубой, около 50 Тл) – асимметричное состояние сильного поля; фаза 6*а* (желтый, выше 55 Тл) – обратная фаза Яфета–Киттеля; фазы 2*б* и 6*б* (светло-желтый) – асимметричные фазы Яфета–Киттеля и ее обратная, соответственно; фаза 7 (светло-розовый) – индуцированное ферромагнитное состояние. Фазы 2*а*, 2*б*, 3, 5, 6*а* и 6*б* сегнетоактивны за счет неколлинеарности магнитных моментов подрешеток Mn, а фазы 1, 4*а*, 4*б* и 7 – несегнетоактивны. На фазовой диаграмме для случая приложения магнитного поля вдоль легкой оси (рис. 1*б*), в отличие от случая промежуточной или жесткой осей (рис. 1*а*), асимметричные состояния подавлены, а фаза 4*а* (плато намагниченности) лежит в широком диапазоне полей. Для случая направления магнитного поля вдоль жесткой оси в асимметричных состояниях 3 и 5, а также в фазе Яфета–Киттеля 2*а* ниже 10 Тл и 5 К, наблюдаются отклонения намагниченности хрома от направления поля на угол примерно 3° – 5° .

На рис. 2*а* показаны расчетные температурные зависимости намагниченности при разных величинах приложенного вдоль $[001]$ магнитного поля, а на рис. 2*б* – рассчитанные зависимости намагниченности от магнитного поля при разных температурах. Отчетливо виден излом наклона $M(T)$ вблизи температуры перехода в треугольное

состояние Яфета–Киттеля при $T_{\text{YK}} \sim 5$ К, а при ~ 25 К намагниченность испытывает максимум, который, однако, экспериментально наблюдается при более высокой температуре ~ 42 К [29].

Результаты наших расчетов зависимости $M(H)$ при низких температурах подтверждают, что фаза 4*а* характеризуется плато намагниченности, которое ярко выражено для случая легкой оси. Ранее в литературе возникновение плато намагниченности в MnCr_2S_4 было объяснено существованием биквадратичного обменного взаимодействия Cr–Mn (результаты соответствующего исследования для промежуточной оси $[110]$ представлены в работе [25]). Наши результаты свидетельствуют о том, что модель с одноионной анизотропией воспроизводит как плато намагниченности, так и фазовые H – T диаграммы со значительно большим количеством деталей (взаимные направления спинов в различных фазах) по сравнению с моделью с биквадратичным взаимодействием. Это, однако, не исключает необходимости учета и биквадратичного обменного взаимодействия.

Намагниченность в фазе плато намагниченности 4*а* обусловлена полностью насыщенными магнитными моментами ионов хрома без каких-либо вкладов от спинов марганца. Среднее молекулярное поле, действующее на каждый спин Mn^{2+} от 12 ближайших соседних спинов Cr, оценивается около 43 Тл. При этом внешнее магнитное поле компенсирует обусловленное антиферромагнитным обменным взаимодействием Cr–Mn молекулярное поле, действующее на спины Mn^{2+} , что разделяет подрешетки Mn и Cr. На это указывают ультразвуковые исследования (ультразвук модулирует расстояние Mn–Cr и соответственно обменное взаимодействие Mn–Cr за счет обменной стрижки): при 40 Тл, в середине плато, звуковые волны распространяются почти без диссипации [27].

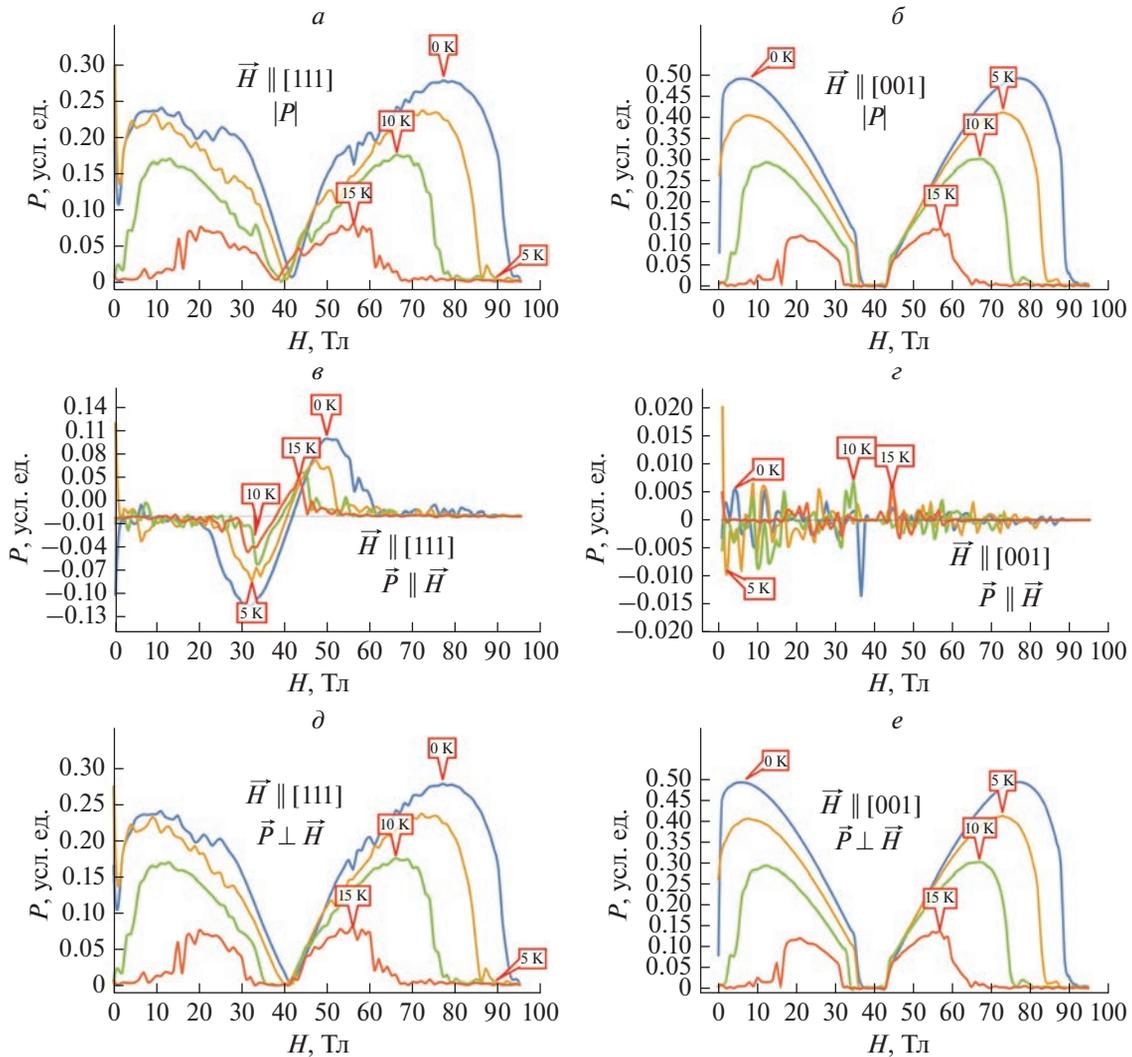


Рис. 3. Рассчитанные зависимости модуля (а, б), параллельной (в, г) и перпендикулярной (д, е) полю составляющих электрической поляризации MnCr_2S_4 от величины поля H при постоянных температурах для направления магнитного поля вдоль жесткой $[111]$ (а, в, д) и легкой $[001]$ (б, г, е) осей.

Проблема формирования основного состояния магнитной системы с плато намагниченности активно исследуется. Она существенна для квантовых фазовых переходов в низкоразмерных системах при абсолютном нуле температуры в магнитных полях (лестницы, квадрумеризованные цепочки, гейзенберговские антиферромагнетики с треугольной решеткой и решеткой кагеме). В случае решеток кагеме плато намагниченности объясняют в терминах кристаллизации огромного многообразия независимых мультимагнетных состояний, локализованных на шестиугольниках фрустрированной решетки [31]. В данной работе показано, что простая модель с одноионной анизотропией допускает возникновение плато намагниченности.

Электрическая поляризация как функция магнитного поля рассчитана с использованием феноменологического взаимодействия (1) и показана на рис. 3. Основной вклад в электрическую поляризацию будут давать спин-зависимые электрические дипольные моменты ионов Mn^{2+} , находящихся в нецентросимметричных положениях [14, 32]. Поэтому вкладом подрешетки Cr в электрическую поляризацию можно пренебречь по сравнению со вкладом подрешетки Mn и положить в выражении (1) $\vec{M} = \vec{M}_{\text{Mn}}$. Согласно феноменологическому взаимодействию (1) максимум на зависимости электрической поляризации от величины магнитного поля возникает при взаимно перпендикулярной ориентации подрешеток Mn_1 и Mn_2 – в фазах Яфета–Киттеля и ее обратной

(фазы 2 и 6). В фазе 4a (плато намагниченности – центральная часть фазовой диаграммы) электрическая поляризация спадает до нуля, так как в ней отсутствует намагниченность подрешетки марганца – она упорядочена чисто антиферромагнитно.

По отношению к магнитному полю поляризация строго перпендикулярна ему в случае его приложения вдоль легкой оси и преимущественно перпендикулярна для случая приложения поля вдоль промежуточной или жесткой осей (наблюдается параллельная составляющая в асимметричных состояниях 3 и 5). Наибольшая величина поляризации наблюдается в случае магнитного поля вдоль легкой оси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель возникновения электрической поляризации в шпинелях при треугольном упорядочении типа Яфета–Киттеля с двумя неколлинеарными субподрешетками в позиции A открывает новый путь поиска мультиферроиков II-го типа в шпинелях. Экспериментально наблюдаемое сложное поведение MnCr_2S_4 в магнитном поле может быть объяснено одноионной магнитной анизотропией. Рассчитанные при помощи метода Монте-Карло фазовые диаграммы MnCr_2S_4 в координатах магнитное поле – температура находятся в качественном согласии с литературными экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г., проект № FENW-2023-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krupička S., Novák P. // In: Handbook of magnetic materials. V. 3. North-Holland Publishing Company, 1982. P. 189.
2. van Stapele, Sulphospinels R.P. // In: Handbook of magnetic materials. V. 3. North-Holland Publishing Company, 1982. P. 603.
3. Brabers V.A.M. // In: Handbook of magnetic materials. V. 8. Elsevier, 1995. P. 189.
4. Schmid H. // Ferroelectrics. 1994. V. 162. P. 317.
5. Khomskii D. // Physics. 2009. V. 2. Art. No. 20.
6. Kimura T., Lawes G., Goto T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. Art. No. 224425.
7. Kimura H., Kobayashi S., Wakimoto S. et al. // Ferroelectrics. 2007. V. 354. P. 77.
8. Sundaresan A., Ter-Oganessian N.V. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. No. 6. Art. No. 060901.
9. Tsurkan V., Von Nidda H.A.K., Deisenhofer J. et al. // Phys. Reports. 2021. V. 926. P. 1.
10. Geirhos K., Krohns S., Nakamura H. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. No. 22. Art. No. 224306.
11. Schueller E.C., Kitchaev D.A., Zuo J.L. et al. // Phys. Rev. Mater. 2020. V. 4. No. 6. Art. No. 064402.
12. Ruff E., Butykai A., Geirhos K. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. No. 16. Art. No. 165119.
13. Kézsmárki I., Bordács S., Milde P. et al. // Nature Mater. 2015. V. 14. No. 11. P. 1116.
14. Ter-Oganessian N.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 364. P. 47.
15. Saha R., Ghara S., Suard E. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. No. 1. Art. No. 014428.
16. Ghara S., Ter-Oganessian N.V., Sundaresan A. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No. 9. Art. No. 094404.
17. Lotgering F.K. // Philips Res. Reports. 1956. V. 11. P. 190.
18. Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1976. С. 353.
19. Yao X.Y., Yang L.J. // Front. Phys. 2017. V. 12. No. 3. P. 1.
20. Lyons D.H., Kaplan T.A., Dwight K. // Phys. Rev. 1962. V. 126. No. 2. P. 540.
21. Nii Y., Sagayama H., Umetsu H. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. No. 19. Art. No. 195115.
22. Izyumov Y.A., Naish V.E., Petrov S.B. // J. Magn. Magn. Mater. 1979. V. 13. No. 3. P. 267.
23. Tsurkan V., Zherlitsyn S., Prodan L., et al. // Sci. Advances. 2017. V. 3. No. 3. Art. No. e1601982.
24. Ruff A., Wang Z., Zherlitsyn S. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. No. 1. Art. No. 014404.
25. Miyata A., Suwa H., Nomura T. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. No. 5. Art. No. 054432.
26. Wang J.X., Lin L., Zhang C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. No. 3. Art. No. 032903.
27. Yamamoto S., Suwa H., Kihara T. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. No. 2. Art. No. L020408.
28. Tsurkan V., Mücksch M., von Nidda H.A.K. et al. // Solid State Commun. 2002. V. 123. No. 8. P. 327.
29. Tsurkan V., Mücksch M., Fritsch V. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. No. 13. Art. No. 134434.
30. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1087.
31. Capponi S., Derzhko O., Honecker A. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. No. 14. Art. No. 144416.
32. Sakhnenko V.P., Ter-Oganessian N.V. // J. Phys. Cond. Matter. 2012. V. 24. No. 26. Art. No. 266002.

Electric polarization due to Yafet–Kittel ordering in spinels

A. V. Motseyko^{a,*}, N. V. Ter-Oganessian^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: moceyko@sfnu.ru

We show that the triangular Yafet–Kittel magnetic ordering in AB_2X_4 spinels, in which the sublattice A spins are split into two noncollinear sublattices, leads to the appearance of electric polarization, and thus the crystal becomes multiferroic. Calculation of the magnetic and magnetoelectric properties of MnCr_2S_4 considering single-ion anisotropy illustrates the proposed mechanism.