

# Температурная зависимость одноосной магнитной анизотропии ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллов с ионами в $S$ -состоянии

© С.Г. Овчинников, В.В. Руденко, В.И. Тугаринов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: rvv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2009 г.  
В окончательной редакции 12 мая 2009 г.)

Проведен расчет вкладов анизотропного обмена в первую и вторую константы одноосной анизотропии гематита для  $T = 0$  К и произвольных температур. Результаты расчета, а также наиболее существенные механизмы учтены при интерпретации температурной зависимости анизотропии в ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллах. Первая константа анизотропии гематита описывается дипольным взаимодействием, вкладами „одноионной“ природы и относительно небольшими вкладами анизотропного обмена. Вторая константа гематита включает „одноионный“ вклад и вклад анизотропного обмена. Основные вклады в первую константу анизотропии кристаллов  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  вносят дипольный и „одноионный“ механизмы.

Теоретическая работа [1], в которой проведены расчеты анизотропии на основе двуионной модели, длительное время оставалась незамеченной экспериментаторами. Отчасти поэтому в исследовании анизотропии в методическом отношении несколько десятков лет не наблюдалось прогресса. Много позднее появились работы с привлечением эксперимента [2–4] по исследованию нового механизма „одноионной“ обменной анизотропии, вытекающего из [1]. Так, при количественной оценке анизотропии в ряде магнитоцентрированных кристаллов [3,4] с учетом „одноионного“ обменного механизма снималась проблема согласия с экспериментальными данными. Однако для интерпретации температурной зависимости анизотропии, в частности, в гематите кроме „одноионного“ обменного вклада и вкладов других механизмов также потребовалось проведение учета анизотропного обмена [5]. В отличие от [5] в настоящей работе получены аналитические выражения для полей анизотропии. Также установлены соотношения между константами спинового гамильтониана и эффективными полями анизотропии. Рассчитан вклад анизотропного обмена во вторую константу анизотропии гематита, отсутствующий в литературе.

В элементарной ячейке гематита две пары наиболее близко расположенных ионов железа, ось которых совпадает с  $C_3$ , обуславливают с большой точностью эффективное обменное поле этого кристалла. Об этом свидетельствуют измерения на парах  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  методом ЭПР в изоструктурном кристалле корунда [6,7].

Гамильтониан для пары ионов железа в гематите, взаимодействующих с ближайшими соседями, описывающий одноосную обменную анизотропию, в системе координат  $xuz$ , расположенный на одном из ионов, может быть представлен, согласно [1,5], в виде

$$\mathcal{H} = \sum_j g\beta \mathbf{H}_j^{\text{eff}} \mathbf{s}_j + A_E s_z s_z + B_E O_{21}^0 O_{22}^0 + C_E O_{31}^0 O_{12}^0.$$

(1)

Здесь первый член представляет изотропную обменную энергию в приближении молекулярного поля, остальные члены — энергия анизотропного обмена, записанная в терминах спина и эквивалентных спиновых операторов. Считается, что изотропная обменная энергия много больше энергии анизотропных членов гамильтониана.

Найдем энергию пары ионов с точностью до первого порядка теории возмущений. Изотропную часть гамильтониана приведем к диагональному виду поворотом системы координат на углы  $\theta_j$ ,  $\varphi_j$ , задающие направление обменных полей. Гамильтониан (1) примет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_j g\beta H_j^{\text{eff}} s_{zj} + A_E \cos \theta_1 \cos \theta_2 s_{z1} s_{z2} \\ & + (B_E/4)(3 \cos^2 \theta_1 - 1)(3 \cos^2 \theta_2 - 1) O_{21}^0 O_{22}^0 \\ & + (C_E/12)(25 \cos^3 \theta_1 - 13 \cos \theta_1) \cos \theta_2 O_{31}^0 O_{12}^0. \end{aligned}$$

Здесь опущены недиагональные члены.

Вычислим энергию. В повернутой системе координат (расположенной на ионе 1) введем углы для вектора антиферромагнетизма ( $\theta_1 = \theta$ ,  $\theta_2 = \pi - \theta$ ,  $\varphi_1 = \varphi$ ,  $\varphi_2 = \varphi + \pi$ ), положив магнитное квантовое число  $m = m_1 = -m_2$ . Считаем, что направление спинов 1 и 2 совпадает с направлением соответствующих обменных полей. Тогда нижний уровень (температура 0 К), включающий энергии нулевого и первого приближения, будет иметь вид

$$\begin{aligned} (W^0 + W')_{m=-5/2} = & - \sum_j g\beta |H_j^{\text{eff}}|_s + A_E s^2 \cos^2 \theta \\ & + B_E s^2 (s - 1/2)^2 (9 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 1) \\ & + (C_E/12) s^2 (2s^2 - 3s + 1) (25 \cos^4 \theta - 13 \cos^2 \theta). \end{aligned}$$

Умножая полученное выражение на  $N/2$  (где  $N$  — число Авогадро) и сравнивая с термодинамическим

потенциалом

$$\Phi = (a/2) \cos^2 \theta + (c/2) \cos^4 \theta, \quad (2)$$

запишем константы анизотропии

$$\begin{aligned} a(0) &= (N)[2A_E s^2 - 12B_E s^2 (s - 1/2)^2 \\ &\quad - (13C_E/3) s^2 (s - 1/2)(s - 1)], \\ c(0) &= (N)[18B_E s^2 (s - 1/2)^2 \\ &\quad + (25C_E/3) s^2 (s - 1/2)(s - 1)]. \end{aligned}$$

Как видно из выражений констант анизотропии, члены при  $B_E$  и  $C_E$  являются нулевыми для  $s = 1/2$  и  $s \leq 1$  соответственно.

Рассчитаем температурную зависимость констант анизотропии. Для этого запишем свободную энергию на 1 mol вещества

$$\begin{aligned} F &= -(NkT) \ln \sum_{m_1 m_2} \exp(-g\beta H_j^{\text{eff}} m_j / kT) \\ &\quad \times \exp\{(A_E/kT) m_1 m_2 \cos^2 \theta - (B_E/4kT) \\ &\quad \times [3m_1^2 - s(s+1)][3m_2^2 - s(s+1)](3 \cos^2 \theta - 1)^2 \\ &\quad + (C_E/12kT)[5m_1^3 - (3s(s+1) - 1)m_1]m_2 \\ &\quad \times (25 \cos^3 \theta - 13 \cos \theta) \cos \theta\}. \end{aligned}$$

Далее, разлагая свободную энергию в ряд по малому параметру (отношение констант анизотропии к  $kT$ ) и суммируя по  $m_1$  и  $m_2$ , а затем сравнивая с (2), получим выражения для констант одноосной анизотропии в зависимости от температуры

$$\begin{aligned} a &= (N)[(A_E/2)(z_4/z_0)^2 - 12B_E(z_1/z_0)^2 \\ &\quad - (13C_E/4)(z_3 z_4/z_0^2)], \\ c &= (N)[18B_E(z_1/z_0)^2 + (25C_E/4)(z_3 z_4/z_0^2)]. \end{aligned}$$

Мы запишем выражения для полей анизотропии  $H_A$  и  $H_C$  в виде температурных зависимостей эффективных полей констант второго и четвертого порядков на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  в гематите. При этом учтено еще одно дипольное и два выражения „одноионной“ природы [1,4,8]

$$\begin{aligned} H_A &= (A'_{\text{dip}} + A'_E)(z_4/5z_0) + B'_E(z_1^2/5z_0 z_4) + C'_E(z_3/5z_0) \\ &\quad + D'_C(-z_1/z_4) + E'_C(-5z_2/z_4), \\ H_C &= -(3/2)B'_E(z_1^2/5z_0 z_4) - (25/13)C'_E(z_3/5z_0) \\ &\quad - (7/6)E'_C(-5z_2/z_4). \end{aligned}$$

Здесь коэффициенты — значения полей анизотропии при  $T = 0$  K;  $A'_{\text{dip}}$  — дипольное поле магнитоцентрированного кристалла, рассчитанное непосредственно; при подгонке оно берется как фиксированный параметр. Это является следствием того, что адекватность дипольных вычислений показана, например, на кристаллах  $\text{MnF}_2$  при сравнении с экспериментом количественных расчетов [9] и расчетов температур-

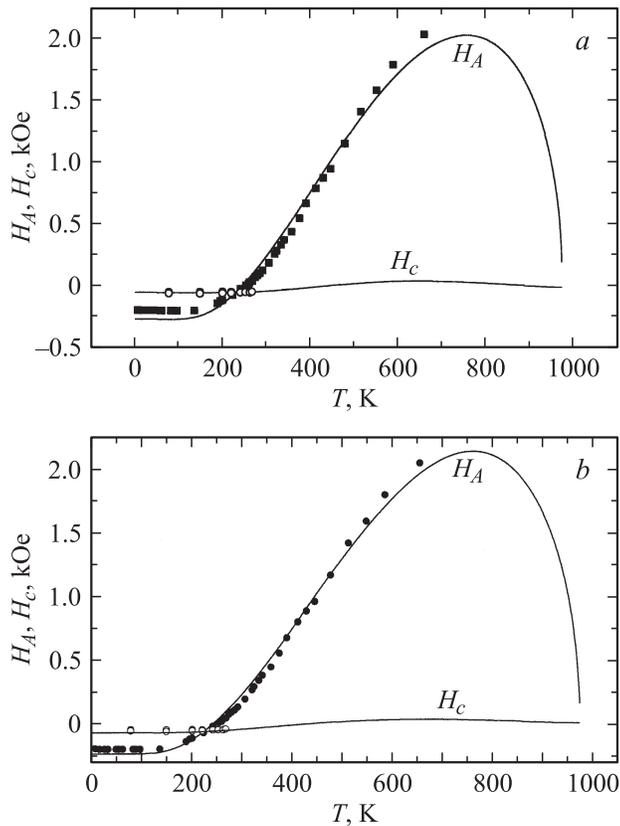
ной зависимости на основе спин-волновой теории [10].  $A'_E = (5/2A_E/g\beta)$  — поле анизотропного обмена (второй член гамильтониана (1));  $B'_E = -60(B_E/g\beta)$  — поле анизотропного обмена (третий член гамильтониана (1));  $C'_E = -(65/4)(C_E/g\beta)$  — поле анизотропного обмена (последний член гамильтониана (1));  $D'_C$  — суммарное „одноионное“ поле анизотропии, определяемое инвариантами второго порядка [4,8] (включает вклад одноионного и „одноионного“ обменного характера механизмов),  $E'_C$  — „одноионное“ поле, соответствующее инвариантам четвертого порядка [4,8] и не учтенное в работе [5];

$$\begin{aligned} z_0 &= (Y^5 + Y^4 + Y^3 + Y^2 + Y + 1)/Y^{5/2}, \\ z_1 &= (-5Y^5 + Y^4 + 4Y^3 + 4Y^2 + Y - 5)/Y^{5/2}, \\ z_2 &= (-Y^5 + 3Y^4 - 2Y^3 - 2Y^2 + 3Y - 1)/Y^{5/2}, \\ z_3 &= (-5Y^5 + 7Y^4 + 4Y^3 - 4Y^2 - 7Y + 5)/Y^{5/2}, \\ z_4 &= (-5Y^5 - 3Y^4 - Y^3 + Y^2 + 3Y + 5)/Y^{5/2}, \\ Y &= \exp(-2x/5); \\ x &= (5g\beta H^{\text{eff}}/kT) = (15/7)(T_N/T)B_{5/2}(x), \end{aligned}$$

$H^{\text{eff}}$  — эффективное обменное поле на ионе  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $B_{5/2}(x) = (z_4/5z_0)$  — функция Бриллюэна.

Полученные в численном виде и нормированные к единице при  $T = 0$  K температурные зависимости полей анизотропии, обуславливающих  $H_A$  и  $H_C$ , совпадают с соответствующими кривыми, приведенными в [5].

В общей сложности мы использовали пять подгоночных функций. Температурные зависимости функций, описывающих анизотропный обмен и „одноионное“ взаимодействие членами второго порядка, имеют достаточно схожее поведение. Поведение температурных зависимостей функций, обусловленное членами четвертого порядка (при константах  $B'_E$ ,  $C'_E$ ,  $E'_C$ ), также имеет аналогичный характер. Поэтому такие факторы, как погрешность эксперимента, использование функций Бриллюэна вместо намагниченности, отсутствие четких данных о температуре Нееля (мы использовали  $T_N = 972$  K [11]), большое число подгоночных параметров, могут привести к ошибочным результатам. Для демонстрации того, что использование большого числа функций может давать неверный результат, мы подогнали  $H_A$  с использованием пяти независимых параметров. При этом мы получили решение  $A'_E = -13.00$ ,  $D'_C = 10.77$ ,  $C'_E = -43.99$ ,  $E'_C = 13.55$ ,  $B'_E = 22.42$  kOe,  $\sigma_A = 0.0001$  kOe с абсолютным минимумом среднеквадратичного отклонения. Если теперь из этих данных определить  $H_C$ , то его значение будет равно 35.16 kOe при его экспериментальной величине — 0.06 kOe [12]. Поэтому мы стремились получить согласованное решение для эффективных полей первой и второй констант анизотропии гематита из температурной зависимости с использованием минимального числа подгоночных параметров. Кроме того, мы учитывали данные ЭПР, позволяющие независимым способом с использованием диамагнитных аналогов с примесью ионов магнитоцентрированного вещества провести количественную оценку [4].



**Рис. 1.** Температурная зависимость полей одноосной анизотропии  $H_A$  и  $H_c$  в гематите. *a* — первый вариант подгонки, *b* — второй вариант подгонки. Точки — эксперимент [12,13], сплошные кривые — расчет.

Как показали вычисления, при использовании от трех до пяти подгоночных параметров при таком виде функций кроме абсолютного минимума для среднеквадратичного отклонения существуют локальные минимумы.

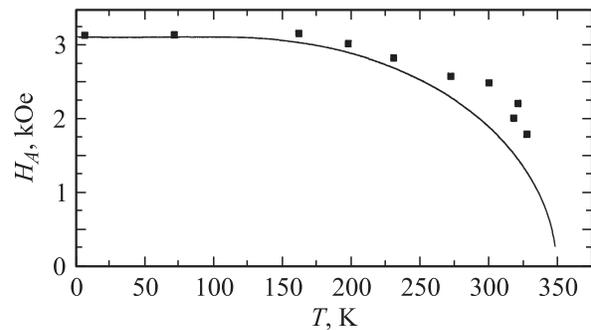
В качестве первого шага была осуществлена подгонка для поля  $H_c$  методом наименьших квадратов и получены следующие параметры:  $B'_E = -4.96$ ,  $C'_E = 5.22$ ,  $E'_c = -2.17$  кОе, а среднеквадратичное отклонение  $\sigma_c = 0.04\sigma$  кОе являлось абсолютным минимумом. Затем значения этих параметров были подставлены в выражение для  $H_A$  и определены две остальные константы  $A'_E = 0.11$ ,  $D'_c = -8.51$  кОе (при этом среднеквадратичное отклонение  $\sigma_A = 0.17$  кОе также являлось абсолютным минимумом). Отметим, что эти результаты отражают количественную оценку „одноионных“ вкладов, соответствующих  $D'_c$  и  $E'_c$ :  $-8.5$  и  $-0.8$  кОе, определенных с помощью метода ЭПР [4]. Результаты подгонки представлены на рис. 1, *a* (вариант 1).

На следующем этапе сделана совместная подгонка эффективных полей первой и второй констант анизотропии методом наименьших квадратов при условии  $\sigma_A + \sigma_c = \min$ . Было получено решение для одного из локальных минимумов, также отражающее количественную оценку из данных ЭПР:  $A'_E = 3.20$ ,  $D'_c = -12.57$ ,  $C'_E = 2.64$ ,  $E'_c = -0.97$ ,  $B'_E = -2.58$  кОе,

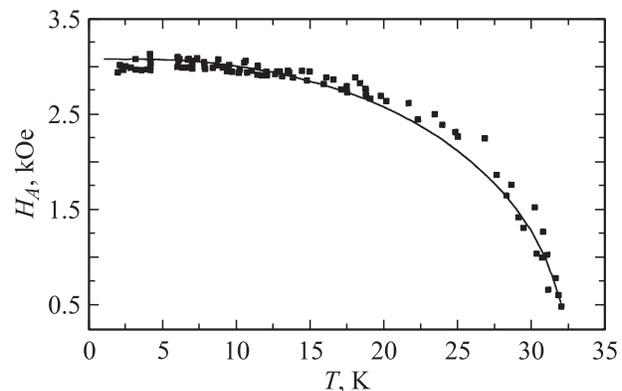
$\sigma_A + \sigma_c = 0.05$  кОе. Результаты этой подгонки представлены на рис. 1, *b* (вариант 2).

Отметим, что подгонка теоретических кривых под экспериментальные данные ЭПР с использованием достаточного числа параметров (три параметра) показала существование для среднеквадратичного отклонения всего одного минимума [4]. Поэтому данные ЭПР являются вполне однозначными и расхождения с ними, появляющиеся при подгонке температурных зависимостей полей анизотропии, могут быть связаны с наличием указанных выше отрицательных факторов для гематита. Полученные решения (рис. 1, *a, b*) лишь примерно отражают значения подгоночных параметров для кристаллов гематита. Однако эти решения показывают существование вкладов анизотропного обмена в первую и вторую константы одноосной анизотропии гематита.

На рис. 2 приведена температурная зависимость одноосного поля анизотропии  $H_A$  кристаллов  $\text{FeBO}_3$ . Здесь учтены дипольный и „одноионный“ вклады членов второго и четвертого порядка. Подгоночными параметрами являлись „одноионные“ константы  $D'_c = -0.05$  кОе и  $E'_c = -0.5$  кОе. Величина  $A'_{\text{dip}} = H_{A\text{dip}}(0) = 3.66$  кОе [16,17] использовалась как фиксированный параметр. Из данных ЭПР [4] величины, соответствующие  $D'_c$  и  $E'_c$ , равны  $-0.84$  и  $-0.2$  кОе.



**Рис. 2.** Температурная зависимость поля одноосной анизотропии в борате железа. Точки — эксперимент [14,15], сплошная кривая — расчет.



**Рис. 3.** Температурная зависимость поля одноосной анизотропии в карбонате марганца. Точки — эксперимент [18,19], сплошная кривая — расчет.

На рис. 3 представлена температурная зависимость одноосного поля анизотропии  $H_A$  кристаллов  $MnCO_3$ . Теоретическая температурная зависимость описывается выражениями двух механизмов: дипольного и „одноионного“. При этом подгоночные параметры:  $D'_c = -0.75$  кОе и фиксированная величина, равная расчетному дипольному полю анизотропии,  $A'_{dip} = 3.82$  кОе. Из данных ЭПР [4] величина, включающая вклад „одноионного“ механизма [4] и соответствующая  $D'_c$ , равна  $-0.98$  кОе. На основе приведенных результатов и работ [3,4] может быть сформулирован общий метод оценки магнитной анизотропии в кристаллах с ионами в  $S$ -состоянии. Метод основан на измерении констант спинового гамильтониана одиночных и парных ионов в диамагнитных аналогах [3,4], дипольном расчете и исследовании температурной зависимости полей анизотропии в магнитоконцентрированных кристаллах.

## Список литературы

- [1] A.E. Nikiforov, V.Ya. Mitrofanov, A.N. Men. Phys. Status Solidi B **45**, 65 (1971).
- [2] О.А. Баюков, В.В. Руденко. ФТТ **34**, 2665 (1992).
- [3] А.М. Воротынов, С.Г. Овчинников, В.В. Руденко, А.Н. Судаков. ФТТ **42**, 1275 (2000).
- [4] V.V. Men'shikov, S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko, A.N. Sudakov, V.I. Tugarinov, A.M. Vorotynov. J. Magn. Magn. Mater. **267**, 289 (2003).
- [5] А.С. Москвин, И.Г. Бострем, М.А. Сидоров. ЖЭТФ **103**, 2499 (1993).
- [6] Р.Л. Гарифуллина, М.М. Зарипов, В.Г. Степанов. ФТТ **12**, 55 (1970).
- [7] H. Statz, L. Rimai, M.J. Weber, G.A. de Mars, G.F. Koster. J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 218S (1961).
- [8] В.Г. Лабушкин, В.В. Руденко, В.А. Саркисян, В.Н. Селезнев, А.С. Хлыстов. Тез. Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Харьков (1979). С. 466.
- [9] J. Barak, V. Jaccarino, S.M. Rezende. J. Magn. Magn. Mater. **9**, 323 (1978).
- [10] S.M. Rezende, A.R. King, R.M. White, J.P. Timbie. Phys. Rev. B **16**, 1126 (1977).
- [11] K. Ono, A. Ito. J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 1012 (1962).
- [12] B.R. Morrison, A.H. Morrish, G.J. Troup. Phys. Status Solidi B, **56**, 183 (1973).
- [13] К.С. Александров, Л.Н. Безматерных, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев, А.А. Мухин, А.С. Прохоров. ЖЭТФ **92**, 1042 (1987).
- [14] Л.В. Великанов, А.С. Прохоров, Е.Г. Рудашевский, В.Н. Селезнев. ЖЭТФ **66**, 1847 (1974).
- [15] В.Г. Барьяхтар, В.Д. Дорошев, Н.М. Ковтун, В.М. Сирюк. Тез. 19-го Всесоюз. совещ. по физике низких температур. Минск (1976). С. 561.
- [16] В.В. Руденко, В.Н. Селезнев, А.С. Хлыстов. Тез. Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Донецк (1981). С. 80.
- [17] В.В. Руденко, А.С. Хлыстов. Изв. вузов. Физика **42**, 82 (1999).
- [18] А.С. Боровик-Романов. В сб.: Проблемы магнетизма. Наука, М. (1972). С. 47.
- [19] Л.А. Прозорова, А.С. Боровик-Романов. ЖЭТФ **55**, 1727 (1968).