

О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ СВЕРХТОНКОГО ПОЛЯ НА ЯДРАХ ЖЕЛЕЗА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ

© В.Д.Дорошев, М.М.Савоста, Т.Н.Тарасенко

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 2 июля 1996 г.)

ЯМР ^{57}Fe в гранатах $\text{Lu}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.2$) и $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$) изучен при $T = 77\text{K}$. Различие косвенных сверхтонких (КСТ) полей на ядрах a -ионов Fe^{3+} в двух системах определено из изменений СТ-поля при замещении $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$. Оценен вклад в СТ-поле за счет локальной деформации при замещении. На основе анализа, учитывающего дальнедействующий характер КСТ-взаимодействий, показано, что изменение КСТ-полей объясняет только часть различия СТ-полей для LuIG и YIG. Полученные результаты свидетельствуют о важности учета вклада редкоземельных ионов и Y^{3+} в СТ-поля на ядрах ^{57}Fe для ферритов со структурой граната.

Выявление микроскопических механизмов, ответственных за сверхтонкие (СТ) магнитные поля на ядрах, имеет важное значение. Известно, что СТ-поле для свободного иона Fe^{3+} (H_0) обусловлено обменной поляризацией заполненных s -оболочек спином неспаренных $3d$ -электронов. В магнитоупорядоченных оксидах электронная структура Fe^{3+} модифицируется, что приводит к изменению СТ-поля по сравнению с H_0 . Влияние ковалентности связей Fe-O учитывается введением поля H_{cov} , зависящего от перекрытия заполненных оболочек катиона и лигандов и переноса электронов на незаполненные $3d$ - и $4s$ -оболочки Fe^{3+} [1]. При этом рассматривается кластер, состоящий из катиона и окружающего анионного полиэдра. Изменение СТ-поля на ядре центрального иона Fe^{3+} за счет модификации электронной структуры лигандов в результате их взаимодействия с соседними магнитоактивными катионами учитывается введением косвенного сверхтонкого (КСТ) поля H_{sthf} . При этом рассматривается более обширный кластер, включающий также ближайшее катионное окружение данного иона Fe^{3+} . Согласно [1], H_{sthf} обусловлено эффектами перекрытия s -орбиталей центрального катиона с лигандными орбиталями, раскомпенсированными за счет переноса в незанятые $3d$ -орбитали соседнего катиона, и зависит от угла связи Fe-O-Fe. Если ионы Fe^{3+} в цепочках Fe-O-Fe упорядочены антиферромагнитно, H_{sthf} повышает поле на ядрах ^{57}Fe . Обычно значение H_{sthf} определяется из изменения

СТ-поля при диамагнитном замещении в ближайшем катионном окружении (см., например, [2⁻⁴]). Ван-дер-Вуд и Саватски показали, что вариация СТ-полей в различных ферритах-шпинелях в большой степени может быть объяснена учетом поля H_{sthf} [2]. Эти авторы объяснили также монотонный рост СТ-поля на ядрах ^{57}Fe в ряду ортоферритов от LuFeO_3 до LaFeO_3 ростом поля H_{sthf} за счет увеличения угла связи Fe-O-Fe [1].

Изотропные СТ-поля на ядрах ^{57}Fe октаэдрических (a) и тетраэдрических (d) ионов Fe^{3+} в ряду редкоземельных ферритов-гранатов (РЗФГ) с общей формулой $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (RIG) также закономерно увеличиваются от LuIG до SmIG [5]. Стривер и Каплан связали такое поведение с уменьшением ковалентности при увеличении параметра решетки [5]. Авторы работы [6], анализируя результаты ЯМР-исследований замещенных по редкоземельной s -подрешетке гранатов, пришли к выводу о том, что наиболее вероятным механизмом изменения СТ-поля на ядрах ^{57}Fe при замещении $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{R}^{3+}$ является перенос внешних электронов между РЗ-ионами и ионами Fe^{3+} . Наконец, поскольку $\cos^2 \varphi$ связи $\text{Fe}(a)\text{-O-Fe}(d)$ в ряду гранатов изменяется существенно больше (14%), чем, например, расстояния Fe-O (0.7%), можно предположить, что изменение поля H_{sthf} за счет роста угла связи Fe-O-Fe будет определять поведение СТ-полей в ряду РЗФГ так же, как и в ряду ортоферритов. Для того чтобы выделить вклад КСТ-полей в закономерное изменение СТ-полей в ряду гранатов, в настоящей работе методом ЯМР исследованы СТ-поля на ядрах ^{57}Fe в a -узлах Fe^{3+} для двух гранатов с немагнитной РЗ-подрешеткой (LuIG и YIG) при замещении малого количества $\text{Fe}^{3+}(d)$ -ионов диамагнитными ионами Ga^{3+} и проведено сравнение изменений СТ-поля при замещении $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ с изменениями СТ-поля в незамещенных гранатах.

1. Экспериментальные результаты

Для ЯМР-исследований использовались поликристаллические образцы $\text{Lu}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.2$) и $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$), синтезированные по стандартной керамической технологии. При выборе концентрации замещения ионами Ga^{3+} мы учли, что в спектрах ЯМР могут быть дополнительные сателлиты, связанные с дефектностью структуры граната. Так, в спектрах YIG обнаружены сателлиты, обусловленные тем, что часть ионов Y^{3+} (0.05–1%) занимает a -узлы вместо Fe^{3+} [7]. Для LuIG ввиду большей вероятности внедрения Lu^{3+} в a -узлы по сравнению с Y^{3+} мы ожидали, что концентрация таких дефектов будет больше.

Все измерения проведены при $T = 77\text{K}$. Спектры ЯМР регистрировались методом двухимпульсного спинового эха с использованием спектрометра ЯМР с медленной разверткой частоты возбуждающих

¹ В отличие от ортоферритов в ряду гранатов при низких температурах наблюдаются существенные отклонения от монотонной зависимости СТ-поля, связанные с переносом спиновой плотности с магнитоупорядоченных РЗ-ионов. В настоящей работе речь пойдет о механизмах, ответственных за монотонное изменение СТ-поля.

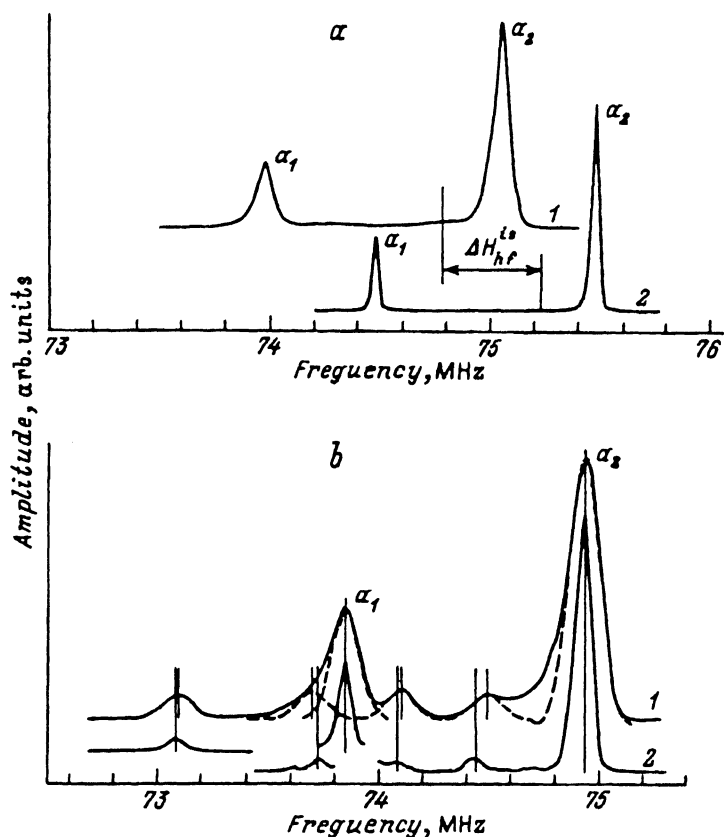


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{57}Fe в a -узлах для чистых гранатов (1 — $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 2 — $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (а) и галлийзамещенных гранатов (1 — $\text{Lu}_3\text{Fe}_{4.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$, 2 — $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{12}$) (b).

$T = 77\text{K}$. Спектры узлов a_1 и a_2 YIF:Ga-граната сдвинуты по оси частот на -0.521 и -0.444MHz соответственно. Штриховыми линиями показаны главные линии и обусловленные галлием сателлиты для LuIG:Ga.

импульсов и накоплением сигналов стробоскопическим интегратором. Чтобы повысить точность и надежность результатов, производилась многократная (~ 10 раз) запись спектров с последующей их независимой обработкой. Для исследованных в настоящей работе систем погрешность определения частот ЯМР в зависимости от ширины линий оценивается величинами $\pm(0.5-2)\text{kHz}$.

В структуре граната a -узлы искажены тригонально с C_3 -осями симметрии, параллельными направлениям типа $\langle 111 \rangle$. Для намагниченности вдоль $[111]$ (легкая ось в исследуемых системах) существуют два типа магнитно-неэквивалентных a -узлов: a_1 с осью $C_3 \parallel [111]$ и a_2 с осями $C_3 \parallel [\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}\bar{1}1]$. В соответствии с этим спектр ЯМР ^{57}Fe в a -узлах незамещенного граната состоит из двух линий в соотношении 1:3. На рис. 1, а приведены экспериментальные спектры a -узлов и показано различие изотропных СТ-полей для LuIG и YIG ($\gamma/2\pi = 137.4\text{Hz/Oe}$ для ^{57}Fe)

$$H_{\text{hf}}^{\text{is}}(\text{YIG}) - H_{\text{hf}}^{\text{is}}(\text{LuIG}) = +3.09\text{ kOe}. \quad (1)$$

Сателлитная структура спектров ЯМР ^{57}Fe a -узлов RiG:Ga ($\text{R}=\text{Lu, Y}$)

$\text{Fe}^3(a)$ -узел	Кратность сателлита	$\cos^2 \phi$		ΔF_{dip} , MHz		$F_{\text{sat}} - F_{\text{main}}$, MHz	
		$\text{R}=\text{Lu}$	$\text{R}=\text{Y}$	$\text{R}=\text{Lu}$	$\text{R}=\text{Y}$	$\text{R}=\text{Lu}$	$\text{R}=\text{Y}$
a_1	6	0.422	0.406	+0.126	+0.123	-0.756	-0.768
	2	0.055	0.056	+0.126	+0.123	-0.436	-0.488
a_2	2	0.171	0.183	-0.126	-0.123	-0.827	-0.846
	2	0.686	0.688	-0.126	-0.123	-1.229*	-1.204

* Значение уточнено с использованием модели независимых связей (см. вставку на рис. 2).

Вычитая из расщепления $a_2 - a_1$ вклад дипольного поля окружающих ионов Fe^{3+} [5], для анизотропии СТ-поля в a -узлах Fe^{3+} имеем

$$H_{\text{hf}}^{\text{an}}(\text{LuIG}) = +2.23 \text{ kOe}, \quad H_{\text{hf}}^{\text{an}}(\text{YIG}) = +1.80 \text{ kOe}. \quad (2)$$

При замещении $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ число неэквивалентных a -узлов увеличивается. Для малых концентраций замещения в спектрах ЯМР появляются сателлитные линии, отвечающие $\text{Fe}^{3+}(a)$ -ионам с одним ионом Ga^{3+} в ближайшем d -окружении. Количество сателлитов и их положения можно объяснить с помощью модели независимых связей [8]. Согласно этой модели, вклады лигандов в СТ-поле на ядре центрального катиона аддитивны и отражают аксиальную симметрию индивидуальной связи катион-лиганд. Это приводит к линейной зависимости расщепления сателлитов от $\cos^2 \phi$

$$\Delta h_{\text{hf}} = \Delta h_0 + \Delta h \cos^2 \phi, \quad (3)$$

где ϕ — угол между направлениями связи $\text{Fe}(a)-\text{O}$ и намагниченности в кристалле. Учет геометрии связей в гранате приводит к трем сателлитам равной интенсивности для линии a_2 и одному для линии a_1 при замещении в ближайшем d -окружении. На рис. 1, б представлены экспериментальные спектры ЯМР ^{57}Fe в a -узлах LuIG:Ga и YIG:Ga в которых наблюдается по четыре указанных сателлита (один из сателлитов для LuIG:Ga частично замаскирован линией a_1). Для наглядности спектры a_1 - и a_2 -узлов Fe^{3+} YIG:Ga сдвинуты по оси частот так, чтобы положения a_1 - и a_2 -линий совпадали с положениями соответствующих линий в спектре LuIG:Ga . Значения расщеплений сателлитов приведены в табл. 1.

Изменения СТ-поля при замещении $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$, полученные после коррекции расщеплений сателлитов на изменение дипольного поля (табл. 1), представлены на рис. 2 в функции $\cos^2 \phi$. Видно, что величины Δh_{hf} для обеих систем, а также их разность (см. вставку на рис. 2) хорошо подчиняются модели независимых связей (3). Используя это обстоятельство, мы уточнили положение сателлита на $f \simeq 73.7 \text{ MHz}$ в спектре LuIG:Ga .

Для LuIG как анизотропия СТ-поля (согласно (2)), так и анизотропия изменений СТ-поля при замещении (рис. 2) больше, чем для YIG .

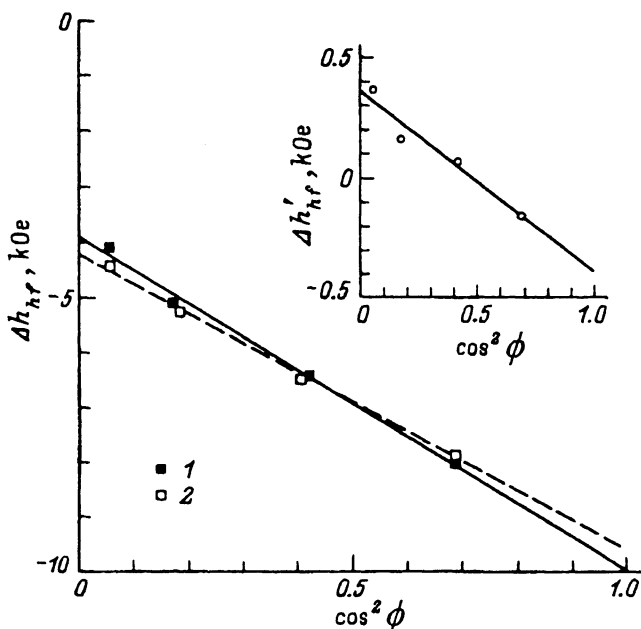


Рис. 2. Изменения СТ-поля на ядрах ^{57}Fe в a -узлах гранатов LuIG:Ga (1) и YIG:Ga (2) при замещении $\text{Fe}^{3+}(d) \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ в функции $\cos^2 \phi$.

На вставке показана разность изменений СТ-поля для двух систем в функции $\cos^2 \phi$.

Этот результат можно объяснить тем, что искажения кислородных полиэдров для LuIG ($\theta_{1,2} - \theta_{id}(a) = \pm 7.1^\circ$, $\theta_{1,2} - \theta_{id}(d) = -11^\circ, +5.7^\circ$) больше, чем для YIG ($\theta_{1,2} - \theta_{id}(a) = \pm 6.3^\circ$, $\theta_{1,2} - \theta_{id}(d) = -10.5^\circ, +5.5^\circ$), где θ — угол связи $\text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$, $\theta_{id}(a) = 90^\circ$, $\theta_{id}(d) = 109.47^\circ$.

Главный экспериментальный результат данной работы касается различия изменений изотропного СТ-поля в a -узлах Fe^{3+} для двух систем при замещении $\text{Fe}^{3+}(d) \rightarrow \text{Ga}^{3+}$. В расчете на одну связь $\text{Fe}(a) - \text{O} - \text{Fe}(d)$ имеем

$$\delta h = \Delta h_{hf}^{is}(\text{YIG:Ga}) - \Delta h_{hf}^{is}(\text{LuIG:Ga}) = -0.105 \text{ kOe}. \quad (4)$$

В структуре граната $\text{Fe}^{3+}(a)$ -ион связан цепочками $\text{Fe}(a) - \text{O} - \text{Fe}(d)$ с шестью d -ионами Fe^{3+} , а связи $\text{Fe}(a) - \text{O} - \text{Fe}(a)$, где $\text{Fe}(a)$ — ближайшие соседи O^{2-} , отсутствуют. В рамках описанной выше кластерной модели различие КСТ-полей для YIG и LuIG равно

$$H_{sthf}(\text{YIG}) - H_{sthf}(\text{LuIG}) = -6\delta h = +0.63 \text{ kOe}. \quad (5)$$

Из сравнения (5) и (1) видно, что изменение СТ-полей в ряду РЗФГ нельзя объяснить изменением поля H_{sthf} . Этот результат наглядно продемонстрирован на рис. 1: различие расщеплений сателлитов в LuIG:Ga и YIG:Ga слишком мало для того, чтобы объяснить различие СТ-полей в незамещенных гранатах.

2. Изменение СТ-поля за счет локальной деформации при замещении

Ион Ga^{3+} — наиболее подходящее диамагнитное замещение для изучения вклада $3d^5$ -оболочки Fe^{3+} в СТ-поле на ядрах соседних ионов. Однако некоторое различие $r_{ion}Ga^{3+}$ и Fe^{3+} для тетраэдрической координации (0.47 и 0.49 Å соответственно) приводит к дополнительному вкладу в изменение СТ-поля при замещении $Fe^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$ за счет смещения ионов O^{2-} . Возникающая при этом деформация связей $Fe(a)-O$ слегка различна для YIG:Ga и LuIG:Ga за счет различия углов связи $Fe(a)-O-Ga(d)$. Пренебрегая смещением $Fe^{3+}(a)$ -иона и предполагая, что смещение иона O^{2-} равно разности ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} , можно оценить верхний предел изменения СТ-поля за счет этого механизма. Расстояния $Fe-O$ и углы связи $Fe(a)-O-Fe(d)$ для LuIG и YIG приведены в табл. 2. К сожалению, для $Lu_3Fe_5O_{12}$ точность определения кислородных параметров [9] и, следовательно, расстояний катион-лиганд низка. Для того чтобы уточнить значения этих параметров, мы аппроксимировали имеющиеся в литературе данные [9,11-13] для РЗФГ линейными зависимостями в функции ионного радиуса РЗ-ионов. Для изменения расстояния $Fe(a)-O$ при замещении $Fe^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$ мы получили $\Delta r = +0.0114$ и $+0.0118$ Å для LuIG и YIG соответственно. Величину соответствующих изменений СТ-поля можно оценить, используя результаты расчета [14], из которых следует

$$\partial h_{hf} / \partial r(r_{Fe-O} \simeq 2.0 \text{ \AA}) = +38 \text{ kOe/\AA}. \quad (6)$$

Для различия изменений СТ-поля в a -узлах Fe^{3+} YIG и LuIG имеем

$$\delta h_{def} < +0.015 \text{ kOe}. \quad (7)$$

Кроме того, из-за некоторого различия ковалентности связей $Fe-O$ смещения иона O^{2-} при замещении $Fe^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$ могут несколько различаться в YIG и LuIG. Наконец, еще один возможный механизм влияния

Таблица 2

Расстояния катион-лиганд (Å) и угол φ связи $Fe(a)-O-Fe(d)$ в ферритах-гранатах лютетия и иттрия. Величины δ_{R-O}^h характеризуют ковалентность связей R-O.

Гранат	φ	$r_{Fe(d)-O}$	$r_{Fe(a)-O}$	$r_{R-O}^{(1)}$	$\delta_{R-O}^{(1)}$	$r_{R-O}^{(2)}$	$\delta_{R-O}^{(2)}$	Литературная ссылка
LuIG	123.5	1.867	2.033	2.319	0.078	2.385	0.012	[9]
	123.9	1.867	2.020	2.326	0.071	2.386	0.011	[9]
	124.6	1.859	2.018	2.331	0.066	2.397	0.000	*
YIG	125.9	1.865	2.017	2.357	0.082	2.436	0.003	[10]

П р и м е ч а н и е. Первые два набора значений параметров для LuIG получены с помощью экспериментальных результатов работы [9] для двух образцов из разных лабораторий. Помеченный звездочкой набор получен путем усреднения кислородных параметров в ряду гранатов.

деформации связи Fe(*a*)-O на различие изменений СТ-поля в YIG и LuIG связан с нелинейностью зависимости СТ-поля на ядрах *a*-ионов Fe³⁺ в функции расстояния Fe(*a*)-O. Однако проведенные оценки показывают, что учет этих эффектов приводит к незначительным вкладам в (4) (менее 0.006 и ~0.001 kOe соответственно). Таким образом, из сравнения приведенных оценок изменения СТ-поля за счет локальной деформации связи Fe(*a*)-O с значением (4) видно, что различие изменений СТ-поля в YIG и LuIG при замещении Fe³⁺ → Ga³⁺ в основном обусловлено КСТ-вкладом.

3. Дальнодействие КСТ-полей

Согласно данным [15,16], существенное изменение изотропного СТ-поля на ядрах *a*-ионов Fe³⁺ наблюдается при диамагнитном замещении не только в *d*-, но и в *a*-узлах YIG. Для соответствующего изменения СТ-поля можно записать

$$\Delta h_{\text{sthf}}^{\text{is}} = -h_{\text{sthf}}^{a-a} + \Delta h_{\text{def}}, \quad (8)$$

где величина h_{sthf}^{a-a} связана с переносом спиновой плотности в цепочках Fe(*a*)-O-Fe(*d*)-O-Fe(*a*) (*a-d-a*) либо Fe(*a*) $\left\langle \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \right\rangle$ Y(*c*) $\left\langle \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \right\rangle$ Fe(*a*) (*a-c-a*), Δh_{def} — изменение СТ-поля за счет деформации связей при замещении. Полагая, что Δh_{def} линейно зависит от $r_{\text{ion}}(\text{Fe}^{3+}) - r_{\text{ion}}(\text{D}^{3+})$ (D^{3+} — диамагнитный ион), КСТ-поля, обусловленные переносом спиновой плотности в цепочках *a-d-a* и *a-c-a*, можно оценить, экстраполируя данные [15] для $\Delta h_{\text{sthf}}^{\text{is}}(a)$ при замещении Fe³⁺ → In³⁺, Y³⁺ к значению $r_{\text{ion}}(\text{Fe}^{3+}(a))$. Полученные значения вместе с характеристикой соответствующих *a-a*-связей приведены в табл. 3. Видно, что КСТ-поля, наводимые на ядрах *a*-ионов Fe³⁺ со стороны *a*-ионов Fe³⁺, обусловлены в основном переносом спиновой плотности в цепочках *a-d-a*. Пренебрегая различием геометрии цепочек *a-d-a* и *a-c-a* для различных связей и полагая, что вклады в СТ-поле за счет этих цепочек аддитивны, мы нашли с помощью данных для замещения в ближайших *a*-узлах, что

$$h_{\text{sthf}}^{a-d-a} = +0.94 \text{ kOe}, \quad h_{\text{sthf}}^{a-c-a} = -0.13 \text{ kOe}. \quad (9)$$

Значения (9) объясняют также КСТ-поле для замещения в следующих за ближайшими *a*-узлах (табл. 3), что свидетельствует о внутренней согласованности использованного нами приближения.

Таким образом, анализируя изменения СТ-поля на ядрах *a*-ионов Fe³⁺ при диамагнитном замещении в *d*-узлах, наряду с «выключением» переноса спиновой плотности с Fe³⁺(*d*)-иона необходимо учитывать также изменение переноса спиновой плотности в цепочках *a-d-a*. Чтобы оценить; как учет дальнодействующего характера КСТ-взаимодействий влияет на полученные выше результаты, рассмотрим два предельных случая.

1) Если различие переноса спиновой плотности в цепочках *a-d-a* и *a-c-a* обусловлено магнитоактивностью катиона, связывающего два

Таблица 3

КСТ-поля на ядрах a -ионов Fe^{3+} , наводимые с ближайших (n, m) и следующих за ближайшими (nln) a -ионов Fe^{3+}

Окружение	Тип связи	Число связей	h_{sthf}^{a-a} , kOe
$nn(a)$	$a-d-a$	2	+1.75
	$a-c-a$	1	
$nn(b)$	$a-c-a$	3	-0.4
nln	$a-d-a$	1	+0.8
	$a-c-a$	1	

Примечание. Значения получены с помощью данных работы [15].

a -иона Fe^{3+} , диамагнитное замещение в d -узлах, согласно (9), в первом приближении ведет к выключению переноса спиновой плотности в цепочках $a-d-a$. Следовательно, величина (5) будет отражать различие для YIG и LuIG суммы КСТ-полей, наводимых на ядрах a -ионов Fe^{3+} с соседних d - и a -ионов Fe^{3+} .

2) В другом очень маловероятном предельном предположении, что диамагнитное замещение в d -узлах не меняет переноса спиновой плотности в цепочках $a-d-a$, величина (5) будет относиться к различию КСТ-полей в YIG и LuIG, наводимых только с соседних d -ионов Fe^{3+} (H_{sthf}^{d-a}). Полагая, что различие полей H_{sthf}^{d-a} и H_{sthf}^{a-a} в YIG и LuIG пропорционально связано с величинами этих полей, используя (5), (9) и данные табл. 3, имеем

$$H_{sthf}^{a-a}(YIG) - H_{sthf}^{a-a}(LuIG) = +0.41 \text{ kOe.}$$

Таким образом, учет возможного изменения переноса спиновой плотности в цепочках $a-d-a$ при диамагнитном замещении в d -узлах несколько модифицирует полученное нами ранее значение (5) для различия КСТ-полей в YIG и LuIG

$$H_{sthf}(YIG) - H_{sthf}(LuIG) = +0.63 - 1.04 \text{ kOe.}$$

Однако главный вывод при этом сохраняется: различие косвенных СТ-полей в YIG и LuIG слишком мало для того, чтобы объяснить различие суммарных СТ-полей. Поэтому мы должны констатировать, что развитая для ферритов-шпинелей и ортоферритов теория [1,2] не позволяет объяснить изменение СТ-полей в ряду РЗФГ.

4. Вклад радиальных эффектов в СТ-поля

Рост СТ-полей в ряду гранатов от LuIG до SmIG может быть связан с уменьшением ковалентности связей Fe-O. Однако для YIG, как следует из табл. 2, ковалентность связи Fe(a)-O даже несколько больше, чем для LuIG. Еще одна возможность заключается в росте ковалентности связей R-O в ряду РЗФГ, что ведет к уменьшению полей H_{cov} и H_{sthf} и как следствие к росту СТ-поля, поскольку $|H_{cov}| > |H_{sthf}|$. Ковалентность связей R-O можно феноменологически охарактеризовать

как $\delta_{R-O} = r_{\text{ion}}(R^{3+}) + r_{\text{ion}}(O^{2-}) - r_{R-O}$. Значения δ_{R-O} для LuIG и YIG даны в табл. 2. Чтобы объяснить скорректированное на изменение H_{sthf} различие СТ-полей для YIG и LuIG указанным механизмом, радиальная зависимость соответствующего вклада в СТ-поле (если предположить, что ΔH_{hf} обусловлено изменением $\delta_{R-O}^{(1)}$) должна иметь вид (в кОе)

$$\Delta H(\delta_{R-O}^{(1)}) = (300 \div 360)|\Delta\delta/r|. \quad (10)$$

Это значение можно сопоставить с результатами исследований барических зависимостей СТ-полей в YIG [17], из которых следует, что

$$\Delta H_{\text{cov}}(r_{\text{Fe}(a)-O}) + \Delta H_{\text{sthf}}(r_{\text{Fe}(a,d)-O}) + \Delta H(\delta_{R-O}) = -66(3)|\Delta r/r| \text{ кОе.}$$

Радиальную зависимость поля H_{cov} можно оценить, используя (6),

$$\Delta H_{\text{cov}}(r_{\text{Fe}(a)-O}) = -456|\Delta r/r| \text{ кОе.}$$

Видно, что значение (10) в принципе не противоречит результатам работы [17]. Однако не ясно, могут ли наклоны радиальных зависимостей для полей $H(\delta_{R-O})$ и H_{cov} быть одного порядка величины. В этой связи еще один механизм, приводящий к изменению СТ-полей в ряду РЗФГ, но не влияющий на барические зависимости СТ-полей, может быть связан с различной способностью для различных РЗ-ионов либо иона Y^{3+} принимать либо отдавать электроны.

Авторы благодарны Р. Новаку за полезное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Объединенного фонда правительства Украины и Международного научного фонда (грант № K55100).

Список литературы

- [1] G.A. Sawatzky, F. van der Woude. J. de Phys. **35**, 12, C6-47 (1974).
- [2] F. van der Woude, G. A. Sawatzky. Phys. Rev. **B4**, 9, 3159 (1971).
- [3] D. Kothari, S. Pranjoubam, J.S. Baijal, P. Kishum, C. Prakash, J. Phys. **C21**, 36, 6169 (1988).
- [4] N. Nishimori, A. Kichizo, M. Mizoguchi. J.Phys. Soc. Jap. **64**, 4, 1326 (1995).
- [5] R.L. Streever, P.J. Caplan. Phys. Rev. **B4**, 9, 2881 (1971).
- [6] M. Brabenec, J. Englich, P. Novák, H. Lütgemeier. Hyperfine Interac. **34**, 1-4, 459 (1987).
- [7] K. Wagner, H. Lütgemeier, W. Zinn, P. Novák, J. Englich, H. Dötsch, S. Sure. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 2107 (1995).
- [8] J. Englich, M. Brabenec, P. Novák, H. Lütgemeier. J. Magn. Magn. Mater. **50**, 1, 74 (1985).
- [9] F. Euler, A. Bruce. Acta Cryst. **19**, 6, 971 (1965).
- [10] M. Bonnet, A. Delapalme, H. Fuess, M. Thomas. Acta Cryst. **B31**, 8, 2233 (1975).
- [11] F. Tcheou, H. Fuess, E.F. Bertaut. Solid State Commun. **8**, 21, 1745 (1970).
- [12] H. Fuess, G. Bassi, M. Bonnet, A. Delapalme. Solid State Commun. **18**, 5, 557 (1976).
- [13] R. Hock, H. Fuess, T. Vogt, M. Bonnet. J. Sol. Stat. Chem. **84**, 1, 39 (1990).
- [14] C. Boekema, F. van der Woude, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **11**, 7, 2705 (1975).
- [15] D. Tomáš, P. Novák, H. Štěpánková. J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 2133 (1995).
- [16] P. Novák, J. Englich, H. Štěpánková, J. Kohout, H. Lütgemeier, K. Wagner, W. Tolksdorf. Phys. Rev. Lett. **75**, 3, 545 (1995).
- [17] В.Д. Дорошев, С.Ф. Иванов, А.Н. Молчанов, М.М. Савоста ФТТ **31**, 3, 252 (1989).