

- [1] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. N 3. P. 403.
- [2] Anderson P. N., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. N 2. P. 675.
- [3] Bersuker I. B., Borsch S. A. // Adv. in Chem. Phys. 1991. V. 81. P. 703.
- [4] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135(b). P. 189.
- [5] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135(b). P. 555.
- [6] Гамурарь В. Я., Цукерблат Б. С. // ЖСХ. 1990. Т. 31. № 1. С. 16.
- [7] Fulton R. I., Gouterman M. I. // Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1059.
- [8] Van Vlesk I. H. // Phys. Rev. 1940. V. 57. P. 426.
- [9] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974.

Молдавский государственный университет
Кишинев

Поступило в Редакцию
1 апреля 1992 г.

УДК 538.115; 538.22

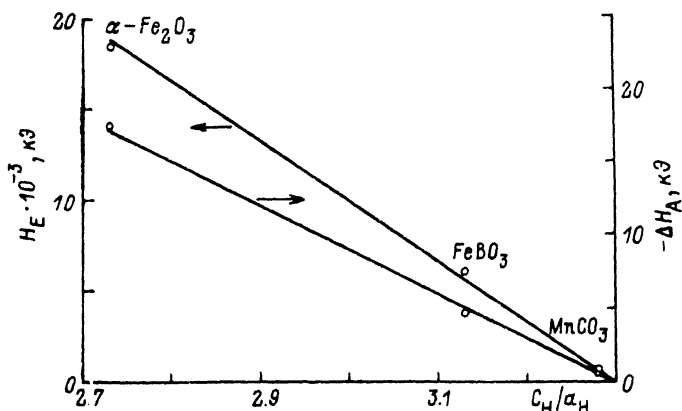
© Физика твердого тела, том 34, № 8, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 8, 1992

ОДНОИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭФФЕКТАМИ КОВАЛЕНТНОСТИ ОБМЕННОГО ХАРАКТЕРА, В РОМБОЭДРИЧЕСКИХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ С S-ИОНАМИ

О. А. Баюков, В. В. Руденко

Проведен анализ результатов, описывающих анизотропию ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллов с S-ионами. Разногласия между теорией и экспериментом качественно объяснены эффектами ковалентности обменного характера, которые приводят к индуцированию одноионной магнитной анизотропии.

Сформировалось вполне определенное мнение о том, что одноионная теория магнитной анизотропии находится в существенном количественном разногласии с экспериментом [1]. Такое положение отчасти может быть связано с отсутствием достоверной информации о параметрах спинового гамильтониана, которые входят в выражение для констант анизотропии. Эти параметры обычно определяют методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на изоструктурном диамагнитном кристалле с примесью иона, ответственного за магнетизм в магнито-концентрированном веществе. Но не всегда удается подобрать диамагнитный аналог с близкими постоянными решетки. Однако оказывается возможным построить зависимости констант спинового гамильтониана ионов Fe^{3+} , Mn^{2+} от параметров решетки в кристаллах $MeVO_3 + Fe^{3+}$ ($Me = Ga, Lu, In, Sc$) и $Al_2O_3 + Fe^{3+}$, $MeCO_3 + Mn^{2+}$ ($Me = Ca, Cd, Mg, Zn$) соответственно по данным работ [2-7]. Из этих кривых по соответствующим постоянным решетки определены константы спинового гамильтониана для кристаллов $FeVO_3$, $\alpha-Fe_2O_3$, $MnCO_3$. Тем не менее сумма теоретических значений эффективных полей одноосной анизотропии дипольного $H_{A_{dip}}$, одноионного $H_{A_{ct}}$ источников значительно отличается от экспериментальных данных H_A , полученных методом антиферромагнитного резонанса на магнитоцентрированных кристаллах [8-10]. При этом отметим, что $\Delta H_A = H_A - (H_{A_{dip}} + H_{A_{ct}})$ хорошо описывается температурной зависимостью одноионной анизотропии. Одной из возможных причин такого расхождения может явиться наличие неучтенных вкладов в энергию анизотропии этих кристаллов. Однако оценки показывают, что вклад других источников пренебрежимо мал [11, 12].



Зависимость эффективного обменного поля H_E и отклонения теоретически рассчитанных вкладов от эксперимента ΔH_A для одноосной анизотропии от постоянных гексагональной ячейки c_H/a_H кристаллов $MnCO_3$, $FeBO_3$ и $\alpha-Fe_2O_3$.

Обнаружено, что ΔH_A и экспериментальные значения обменных полей H_E зависят от отношения постоянных гексагональной ячейки кристаллов (см. рисунок). Обобщение зависимостей, приведенных на рисунке, приводит к линейной зависимости ΔH_A от H_E . При изменении постоянных решетки можно ожидать две физические возможности: 1) независимые изменения ΔH_A и H_E , 2) ΔH_A и H_E имеют одну природу.

Не исключено, что наличие ΔH_A является проявлением лигандного искажения при введении примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в диамагнитные матрицы в ЭПР экспериментах. Однако сравнение мессбауэровских измерений на серии диамагнитных кристаллов при небольших добавках $^{57}Fe^{3+}$ (~5%) с расчетом градиентов электрических полей [13] свидетельствует о том, что решетка испытывает несущественные искажения.

На взаимосвязанность зависимостей $\Delta H_A(c_H/a_H)$ и $H_E(c_H/a_H)$ указывает обращение ΔH_A и H_E в нуль в одной точке. Таким образом, рассмотрим вопрос: могут ли обменное поле H_E и константы спинового гамильтониана магнетоконцентрированного кристалла иметь вклады одной природы?

В работе [14] показано, что орбитальные состояния S -ионов могут возникать за счет процессов электронного переноса при ковалентных эффектах. При этом d -оболочка центрального катиона может как получать добавочные электроны, переходя в состояния d^6 или d^7 , так и терять их, переходя в состояния d^4 или d^3 .

Структуру $FeVO_3$ качественно можно описать двумя параметрами электронного переноса b и c , характеризующими перенос между $d\gamma$ -, d_z -орбиталью катиона и p -орбиталью лиганда соответственно. Орбитальное состояние иона Fe^{3+} в кубическом поле обуславливается лишь d_z -оболочкой, состоящей из трех d -орбиталей. Вероятность примешивания электрона в каждую d_z -орбиталь катиона с четырех лигандов $p^- \sim 4c$. Вероятность ухода электрона с d_z -орбитали центрального катиона за счет процессов косвенного обмена с соседними катионами $p^- \sim 4c (b+c)$. Вероятность P_i того, что в d_z -оболочке окажется $i=0, 1, 2, \dots$ электронов:

$$P_0 = (p^-)^3 (1 - p^+)^3, P_1 = (p^-)^2 (1 - p^-) (1 - p^+)^3, P_2 = p^- (1 - p^-)^2 \times \\ \times (1 - p^+)^3, P_3 = (1 - p^-)^3 (1 - p^+)^3, P_4 = (p^+ - p^-) (1 - p^-)^2 (1 - p^+)^2, \\ P_5 = (p^+ - p^-)^2 (1 - p^-) (1 - p^+), P_6 = (p^+ - p^-)^3.$$

Конфигурации, имеющие вероятности P_1, P_2, P_4 и P_5 , обладают орбитальным моментом и с точки зрения анизотропии должны вести себя аналогично катионам d^1, d^2, d^6 и d^7 соответственно. С точностью до членов второй степени по параметрам электронного переноса $P_1 \sim 0, P_2 \sim 4bc + 4c^2, P_4 \sim 4c - 4bc - 36c^2, P_5 \sim 16c^2$. Анизотропная часть энергии катиона в кристаллическом поле при таком рассмотрении представляется весовой суммой вкладов этих электронных конфигураций.

В рамках модели косвенной связи [15] интеграл обменного взаимодействия пары катионов Fe^{3+} или Mn^{2+} в структуре $FeBO_3$ $J \sim [2/(2S)^2][3b^2+4bc+2c^2] U$, где U — энергия электронного возбуждения лиганд—катион.

Из приведенных соотношений видно, что энергия обменного взаимодействия и энергия анизотропии катионов в кристаллическом поле являются функциями одних и тех же аргументов. Таким образом, при переходе от диамагнитно-разбавленных кристаллов, содержащих одиночные парамагнитные ионы, к магнито-концентрированным константы спинового гамильтониана приобретают вклад, обусловленный эффектами косвенного обмена. Вероятно, это же обстоятельство может явиться причиной количественного разногласия констант спинового гамильтониана, определяемых для одиночных ионов и пар.

Список литературы

- [1] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М., 1976. Т. 2.
- [2] Chlystov A., Lukin S., Rudenko V., Seleznev V., Tsintsadze G. // Proc. XX Cong. AMPERE. Berlin, Heidelberg, N. Y., 1978. P. 295.
- [3] Byrley S. P. // Aust. J. Phys. 1964. V. 17. P. 537—542.
- [4] Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г. // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. № 6 (12). С. 1552—1553.
- [5] Гречушников В. Н., Корягин В. Ф. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 11. С. 3123—3126.
- [6] Barberis G. E., Calvo R., Maldonado H. G., Zarate C. E. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 3. P. 853—860.
- [7] Kikuchi C., Matarrese L. M. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 2. P. 601—606.
- [8] Morrison B. R., Morrish A. H., Troup G. J. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 56. P. 183.
- [9] Великов Л. В., Прохоров А. С., Рудашевский Е. Г., Селезнев В. Н. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1847.
- [10] Прозорова Л. А., Боровик-Романов А. С. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 1727.
- [11] Пахомов А. С. Физика и химия ферритов. М., МГУ, 1973. С. 137.
- [12] Barak J., Jaccarino V., Rezende S. M. // J. Mag. and Mag. Mater. 1978. V. 9. P. 323.
- [13] Лабушкин В. Г., Руденко В. В., Саркисян В. А., Селезнев В. Н., Хлыстов А. С. // Тезисы докл. Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. Харьков. 1979. С. 466.
- [14] Баюков О. А., Савицкий А. Ф. // Препринт 558Ф. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1989.
- [15] Bayukov O. A., Savitskii A. F. // Phys. St. Sol. (b) 1989. V. 152. P. K51.

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

Поступило в Редакцию
6 апреля 1992 г.