

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Кадомцева, Г. Г. Артемьев, Т. М. Леднева,
М. М. Лукина, Т. Л. Овчинникова, В. Н. Ми-
лов, А. С. Москвин, М. В. Семёнова, Особен-
ности $f-d$ -обмена в алюминийзамещенном ор-
тохромите гадолиния, *Физика твердого тела*,
1987, том 29, выпуск 3, 679–684

Использование Общероссийского математического портала Math-
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользова-
тельским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.88

22 января 2025 г., 14:03:59



УДК 538

ОСОБЕННОСТИ $f-d$ -ОБМЕНА В АЛЮМИНИЙЗАМЕЩЕННОМ ОРТОХРОМИТЕ ГАДОЛИНИЯ

А. М. Кадомцева, Г. Г. Артемьев, Т. М. Леднева,
М. М. Лукина, Т. Л. Овчинникова, В. Н. Милов,
А. С. Москвин, М. В. Семенова

Обнаружено сильное влияние немагнитных ионов Al^{3+} , замещающих ионы Cr^{3+} в $GdCrO_3$, на величину параметров $f-d$ -обмена. В отличие от $GdFe_{1-x}Al_xO_3$, где эффективное поле, действующее на ионы Gd^{3+} ($H_{эф}$), увеличивается с ростом концентрации ионов Al^{3+} , в $GdCr_{1-x}Al_xO_3$ наблюдается сильное уменьшение $H_{эф}$, что находит объяснение в рамках теоретических представлений о зависимости обменного интеграла $Gd^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ и $Gd^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$ от геометрии сверхобменной связи. Внедрение ионов Al^{3+} приводит также к изменению магнитной анизотропии ортохромита гадолиния и к реализации при 4.2 К сложной пространственной магнитной структуры типа Γ_{421} .

Взаимодействие $4f$ - и $3d$ -ионов в редкоземельных слабых ферромагнетиках $RFeO_3$ и $RCrO_3$ — ортоферритах и ортохромитах — оказывает существенное влияние на их магнитные свойства. Оно ответственно за появление спин-переориентационных фазовых переходов в ряде ортоферритов и ортохромитов, точек магнитной компенсации и т. д.

Несмотря на относительно большое число работ, посвященных исследованию $f-d$ -обмена в $RFeO_3$ и в меньшей степени в $RCrO_3$, многие важные аспекты этого взаимодействия остаются до сих пор невыясненными. К ним относятся, в частности, влияние немагнитного замещения в d -подрешетке и связанного с этим искажения геометрии $f-d$ -обмена, а также зависимость его от типа $3d$ -иона. Удобными объектами исследования этих факторов являются алюминийзамещенные ортоферриты и ортохромиты с S -ионом Gd^{3+} . В [1] исследовалось влияние замещения ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} на $f-d$ -обмен в $GdFeO_3$. Авторами был установлен факт возрастания при этом среднего эффективного поля $H_{эф}$, действующего на ионы Gd^{3+} . Так, если в чистом $GdFeO_3$ $H_{эф} = -0.3$ кЭ, то при $x=0.1$ $H_{эф} = -0.5$ кЭ, что приводило к повышению точки компенсации магнитного момента с $T_k=3.4$ К в $GdFeO_3$ до $T_k=10$ К в $GdFe_{0.9}Al_{0.1}O_3$.

Задачей настоящей работы является исследование влияния ионов Al^{3+} на $f-d$ -обмен в системе $GdCr_{1-x}Al_xO_3$.

1. Эксперимент

Ортохромит гадолиния $GdCrO_3$ обнаруживает большое разнообразие магнитных свойств [2, 3]. Помимо двух точек Нееля — для d -подрешетки $T_{N_1}=170$ К и для R -подрешетки $T_{N_2}=2.3$ К — в нем наблюдается рекордно высокая точка компенсации магнитного момента $T_k=143$ К и спин-переориентационный переход $G_xF_x-G_rF_x$ ($\Gamma_4-\Gamma_2$) вблизи $T_r=6.5$ К, обусловленные $f-d$ -взаимодействием.

Нами изучалось магнитное поведение монокристаллов системы $GdCr_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$), выращенных из раствора в расплаве

при изотермическом охлаждении. Количественное содержание ионов Al^{3+} определялось рентгеноспектральным методом с точностью до 4 %.

На рис. 1 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности для четырех составов в интервале температур от 2 К до T_N . Видно, что даже малая концентрация ионов Al^{3+} чрезвычайно сильно влияет на величину намагниченности, при этом уменьшается как величина слабоферромагнитного момента d -подрешетки, так и магнитная поляризация редкоземельных ионов. На рис. 2 представлена зависимость спонтанной намагниченности от величины восприимчивости ионов Gd^{3+} , которая носит линейный характер, подчиняясь соотношению

$$\sigma = \sigma_0 + \chi_c H_{эф}, \quad (1)$$

где $\chi_c = C/(T+3)$, $H_{эф}$ — эффективное обменное поле.

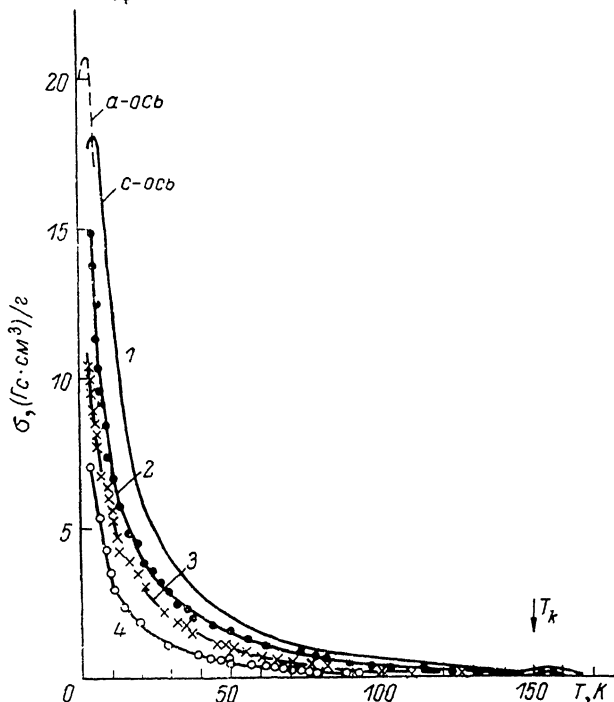


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной намагниченности монокристаллов. 1 — $GdCrO_3$ [1], 2 — $GdCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$, 3 — $GdCr_{0.8}Al_{0.2}O_3$, 4 — $GdCr_{0.7}Al_{0.3}O_3$.

С ростом концентрации немагнитных ионов понижается точка компенсации и наклон кривых $\sigma(\chi_c)$, что свидетельствует об уменьшении эффективного поля. Так, точка компенсации для $x=0.3$ $T_k=110$ К. Близость точки компенсации к температуре Нееля затрудняет точное определение T_N и мешает выявлению закономерности ее изменения с ростом концентрации x . Наиболее существенное изменение при введении Al^{3+} претерпевает эффективное обменное поле $H_{эф}$, изменяясь от $H_{эф} = -5.5$ кЭ до $H_{эф} = -1.6$ кЭ для состава с $x=0.3$. Такое сильное уменьшение $H_{эф}$ в алюминийзамещенном ортохромите гадолиния принципиально отличает его от аналогичной системы $GdFe_{1-x}Al_xO_3$ [1], где с ростом x $H_{эф}$ увеличивается.

Немагнитное замещение приводило также к существенному изменению магнитной анизотропии $GdCrO_3$, о чем свидетельствует отсутствие спонтанного спин-переориентационного перехода $\Gamma_4-\Gamma_2$ в изученных составах вплоть до температур ~ 2 К, тогда как в $GdCrO_3$ $T_r=6.5$ К. Этот переориентационный переход удавалось индуцировать только прикладывая внешнее магнитное поле вдоль a -оси кристалла, при этом измерялись

магнестрикционные деформации, возникающие в процессе спиновой переориентации (рис. 3). Фазовая диаграмма для $GdCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$, описывающая зависимость от температуры порогового поля, вызывающего спиновую переориентацию $\Gamma_4 - \Gamma_2$, приведена на рис. 4. Как видно из рис. 4, пороговое поле убывает с понижением температуры, но не имеет при этом

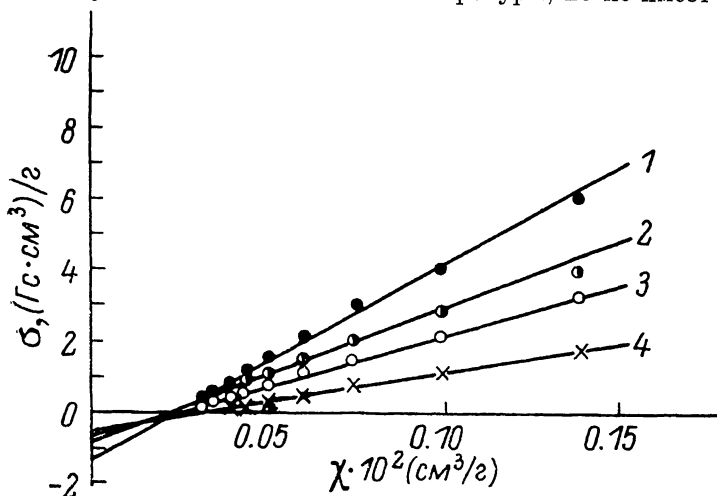


Рис. 2. Зависимость спонтанной намагниченности от восприимчивости монокристаллов системы $GdCr_{1-x}Al_xO_3$.

x : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3.

тенденции к обращению в нуль, как это наблюдалось при спонтанном переориентационном переходе в $GdCrO_3$ [8] при $T_r = 6.5$ К. Следует, однако, отметить, что реальная магнитная структура в этом соединении при 4.2 К не является, по-видимому, чистой G_xF_2 , как это наблюдается

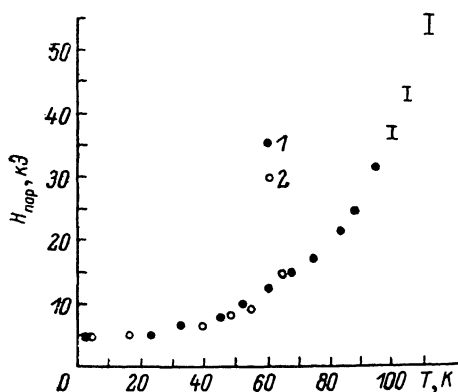


Рис. 3. Фазовая диаграмма $H_n(T)$ монокристалла $GdCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$.

1 — из измерения в ab -плоскости; 2 — из измерения в ac -плоскости.

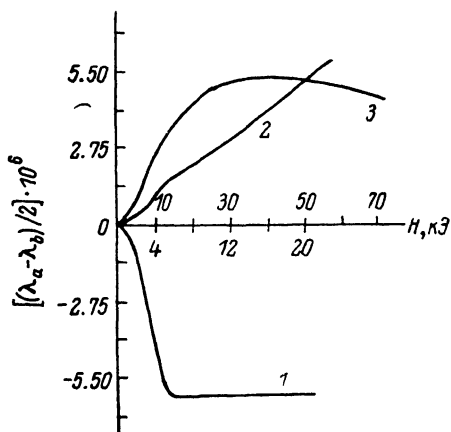


Рис. 4. Полевая зависимость магнестрикции вдоль a - (1), b - (2) и c -осей (3) ромбического кристалла монокристалла $GdCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ при 4.2 К.

при более высоких температурах, а значительно сложнее. На это указывает, в частности, возникновение при 4.2 К магнестрикции при ориентации магнитного поля вдоль c - и b -осей кристалла, а также сложный характер зависимости магнестрикции от поля (рис. 3), причем при температурах выше 4.2 К магнестрикция при $H \parallel c$ и $H \parallel b$ обращается в нуль. Это указывает на то, что при $T = 4.2$ К имеется фазовый ориентационный переход, сопровождаемый отходом спинов от Γ_4 в пространство (магнитная структура Γ_{421}), так как только в этом случае возможно возникновение магнестрикции при $H \parallel a$, $H \parallel b$, $H \parallel c$.

2. Обсуждение результатов

По аналогии с чистым GdCrO_3 представим среднее эффективное поле в конфигурации Γ_4 для $\text{GdCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ в виде суммы «ферро-» и «антиферромагнитного» вкладов

$$H_{\text{эф}} = \alpha m_x + \beta l_x, \quad (2)$$

где m_x и l_x — средние значения компонент векторов ферро- и антиферромагнетизма d -подрешетки, α и β — параметры изотропного и анизотропного f - d -обмена. Наблюдаемое нами с ростом x сильное уменьшение $H_{\text{эф}}$ в $\text{GdCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ нельзя объяснить только эффектом магнитного разбавления, т. е. уменьшением m_x и l_x . Действительно, в чистом GdCrO_3 ферро- и антиферромагнитный вклады в $H_{\text{эф}}$ составляют 2.5 и 3 кЭ соответственно [3]. Так что при условии независимости параметров обмена α и β от концентрации x , используя данные определения намагниченности d -подрешетки, получим при $x=0.3$ $H_{\text{эф}} = 3$ кЭ, что почти в два раза превышает найденное нами значение $H_{\text{эф}} = 1.6$ кЭ.

Таким образом, мы приходим к выводу о существенном влиянии ионов Al^{3+} на величину параметров f - d -обмена Gd^{3+} - Cr^{3+} .

Рассмотрим этот эффект подробнее на примере как ортохромита, так и ортоферрита Gd^{3+} . Известно, что в ромбических ортоалюминатах RAlO_3 искажения перовскитной структуры значительно меньше, чем в RCrO_3 и RFeO_3 [4]. Координационное число для R -ионов ближе к 12 — величине, характерной для идеальной перовскитной структуры, углы связи R^{3+} - O^{2-} - Al^{3+} в среднем ближе к 90° , а среднее расстояние R - O меньше, чем в ортоферритах и ортохромитах.

Обменный взаимодействие $3d$ -ионов с ионом Gd^{3+} , имеющим наполовину заполненную $4f$ -оболочку, зависит от геометрии сверхобменной связи аналогично обменному взаимодействию с ионом Fe^{3+} , имеющим наполовину заполненную $3d$ -оболочку. Используя результаты работы [5] по угловой зависимости сверхобмена, представим I_{GdFe} и I_{GdCr} в общем виде

$$I_{fd} = I_{t_{2g}} + I_{e_g}, \quad (3)$$

$$I_{t_{2g}} = I_{t_{2g}}(90^\circ) \sin^2 \theta + I_{t_{2g}}(180^\circ) \cos^2 \theta \quad (4)$$

— вклад полузаполненной t_{2g}^3 -оболочки ионов Cr^{3+} или Fe^{3+} ,

$$I_{e_g} = I_{e_g}(90^\circ) \sin^2 \theta + I_{e_g}(180^\circ) \cos^2 \theta + I_{e_g}(sp) \cos \theta \quad (5)$$

— вклад e_g -оболочки ионов Cr^{3+} , или Fe^{3+} . Для иона Cr^{3+} e_g -оболочка пустая, поэтому в соответствии с правилами Гудинафа—Канамори [5, 6] вклад I_{e_g} в этом случае ферромагнитен, и, как показано в [7],

$$I_{e_g}(90^\circ) > 0, I_{e_g}(180^\circ) > 0, I(sp) > 0 (\text{Cr}^{3+}).$$

Для иона Fe^{3+} e_g -оболочка наполовину заполнена, так что в соответствии с правилами Гудинафа—Канамори [5, 6] в этом случае вклад I_{e_g} имеет «антиферромагнитный» знак [7] и

$$I_{e_g}(90^\circ) < 0, I_{e_g}(180^\circ) < 0, I_{e_g}(sp) < 0 (\text{Fe}^{3+}).$$

Ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} имеют одинаковый характер заполнения t_{2g} -оболочки (t_{2g}^3), так что в том и другом случае t_{2g} -вклад в обменный интеграл антиферромагнитен ($I_{t_{2g}} < 0$).

Обратим внимание на то, что характер угловой зависимости всего обменного интеграла I_{f-d} вблизи углов связи $\theta \sim 90^\circ$, соответствующих геометрии сверхобмена в RMO_3 , определяется в основном последним слагаемым в (5), поскольку

$$\left. \frac{dI_{fd}(\theta)}{d\theta} \right|_{\theta = \frac{\pi}{2}} = -I_{e_g}(sp). \quad (6)$$

В соответствии с теорией, развитой в [7], это слагаемое ($I_{eg}(sp) \cos \theta$) обусловлено «перекрестным» вкладом s - и σ -связей катион—анион, т. е. и $2s$ - и $2p$ -электронов промежуточного аниона O^{2-} .

Кислородное окружение ионов R^{3+} в RMO_3 ($M=Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) искажено очень сильно, что приводит к наличию $f-d$ -связей, сильно различающихся расстояниями $R-O$, при углах θ как меньших, так и больших 90° . Однако связям с минимальными расстояниями $R-O$, а значит, и наиболее эффективным обменом соответствуют углы $\theta \geq 90^\circ$.

Вводя для упрощения представление об усредненной $f-d$ -связи в RMO_3 , мы можем сделать следующие выводы: а) средний угол связи $\bar{\theta} \geq 90^\circ$, б) средний угол связи $\bar{\theta}$ приближается к 90° по мере роста концентрации ионов Al^{3+} в системе $GdCr_{1-x}Al_xO_3$ или $GdFe_{1-x}Al_xO_3$.

Учитывая, что

$$\left. \frac{dI_{GdFe}}{d\theta} \right|_{\theta=\frac{\pi}{2}} > 0, \quad \left. \frac{dI_{GdCr}}{d\theta} \right|_{\theta=\frac{\pi}{2}} < 0, \quad (7)$$

мы заключаем, что рост концентрации x ионов Al^{3+} в $GdFe_{1-x}Al_xO_3$ сопровождается ростом антиферромагнитного $f-d$ -обмена и увеличением H_{ϕ} , тогда как в $GdCr_{1-x}Al_xO_3$ он сопровождается уменьшением антиферромагнитного $f-d$ -обмена и соответственно H_{ϕ} . Именно такая ситуация и наблюдается на эксперименте.

Таким образом, аномально сильное понижение величины эффективного поля с ростом концентрации немагнитных ионов Al^{3+} в $GdCr_{1-x}Al_xO_3$ помимо эффекта разбавления (уменьшение m и l) объясняется сильным влиянием ионов Al^{3+} на геометрию сверхобменных связей $Gd^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$ и величину изотропного $f-d$ -обмена.

Прямо противоположный характер влияния на $f-d$ -обмен структурных искажений решетки, вносимых ионами Al^{3+} в $GdFeO_3$ и $GdCrO_3$, является следствием различия электронной структуры ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} . Отсутствие спин-переориентационного перехода $\Gamma_4-\Gamma_2$ в изучаемых нами составах $GdCr_{1-x}Al_xO_3$ можно связать с резким уменьшением эффективного поля H_{ϕ} , ответственного за СП, наблюдаемый в $GdCrO_3$. Дело в том, что при практически изотропной восприимчивости S -иона Gd^{3+} его вклад в магнитную анизотропию будет определяться только величиной действующего на него эффективного поля: ион Gd^{3+} «предпочитает» магнитную конфигурацию, в которой это поле максимально.

Резкое уменьшение изотропного $f-d$ -обмена $Gd^{3+}-Cr^{3+}$ с ростом концентрации ионов Al^{3+} в первую очередь сказывается на уменьшении эффективного поля в конфигурации Γ_4 ($H_{\Gamma_4}=H_a^{\phi}$). В меньшей степени этот эффект скажется на величине эффективного поля в конфигурации Γ_2 , поскольку в этом случае на ионы Gd^{3+} действует поле $H_{\Gamma_2}=[(H_a^{\phi})^2+(H_b^{\phi})^2]^{1/2}$, причем поле H_b^{ϕ} в отличие от H_a^{ϕ} относительно слабо зависит от x . В еще меньшей степени растет x сказывается на величине эффективного поля в конфигурации Γ_1 , поскольку H_{Γ_1} обусловлено только анизотропным $f-d$ -взаимодействием.

Таким образом, внедрение ионов Al^{3+} приводит к уменьшению эффективного H_{Γ_4} , так что оно может стать сравнимым с полем H_{Γ_1} . В результате энергии магнитных конфигураций Γ_2 и Γ_1 могут стать сравнимыми, и при понижении температуры может реализоваться переход к сложной пространственной магнитной структуре типа Γ_{421} , что согласуется с экспериментально наблюдаемым магнитным поведением $GdCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ при $T \approx 4.2$ К.

Л и т е р а т у р а

- [1] Деркаченко В. Н., Кадомцева А. М., Овчинникова Т. Л., Тимофеева В. А., Хозлов В. А. ФНТ, 1975, т. 1, № 8, с. 1007—1011.
 [2] Cooke A. H., Martin D. M., Wells M. R. J. Phys. C: Sol. St. Ph., 1974, т. 7, № 17, с. 3133—3144.

- [3] Белов Д. В., Колмакова Н. П., Крынецкий И. Б., Милов В. Н., Мухин А. А., Семенов В. А. ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 3, с. 1063—1072.
- [4] Geller S., Wood E. Acta Cryst., 1956, т. 9, № 7, с. 563—569.
- [5] Москвин А. С. Изв: АН СССР, сер. физ., 1972, т. 36, № 7, с. 1395—1397.
- [6] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
- [7] Москвин А. С., Лукьянов А. С. ФТТ, 1977, т. 19, № 4, с. 1199—1201.

Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
8 июля 1986 г.

