

04,05

Одноосная магнитная анизотропия ромбоэдрических кристаллов CoCO_3 при $T = 0\text{ K}$

© В.В. Меньшиков, В.В. Руденко, В.И. Тугаринов, А.М. Воротинов, С.Г. Овчинников

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

E-mail: rvv@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2013 г.)

Отработан метод расчета вклада обменного взаимодействия в одноосную анизотропию с использованием g' -факторов на примере кристаллов CoCO_3 . Вычислен вклад дипольных взаимодействий в анизотропию CoCO_3 , равный 0.93 cm^{-1} . Сумма вкладов в константу анизотропии CoCO_3 с учетом дипольного взаимодействия равна 36.1 cm^{-1} .

1. Введение

Ромбоэдрические антиферромагнитные кристаллы со структурой кальцита MCO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Ni, Co}$) интенсивно изучались Боровиком-Романовым с соавторами начиная с 1956 г. для выяснения характера и особенностей слабого ферромагнетизма [1]. Феноменологическая теория этого явления построена Дзялошинским в 1957 г. [2] и его микроскопические источники выяснены Мория в 1960 г. [3]. Было показано с учетом свойств симметрии [2], что существование слабого ферромагнетизма является естественным явлением для ромбоэдрических кристаллов. Причем слабый ферромагнетизм возникает, если минимуму термодинамического потенциала

$$\Phi = (1/2)Bm^2 + (1/2)a \cos^2 \theta - d \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) \quad (1)$$

соответствует состояние, когда векторы антиферромагнетизма $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/M$ и ферромагнетизма $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/M$ лежат в базисной плоскости (111). Здесь \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 — намагниченности подрешеток, $M = 2|\mathbf{M}_1| = 2|\mathbf{M}_2|$, θ и φ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{l} в системе координат xuz (ось z параллельна C_3). Первое, второе и третье слагаемые в (1) соответствуют обменной энергии, одноосной анизотропии и взаимодействию Дзялошинского–Мория соответственно.

Кристаллы CoCO_3 имеют температуру Нееля $T_N = 18.1\text{ K}$ [4], координационное число $Z = 6$, орбитальный момент для свободного иона Co^{2+} $L = 3$ и спин $S = 3/2$. Магнитная структура была определена из измерения рассеяния нейтронов [5] и уточнена в [6]. Измерения [5,6] показали наличие слабого ферромагнетизма и магнитную структуру [6], находящуюся в согласии с термодинамической теорией [2].

Существующие экспериментальные данные для констант одноосной анизотропии противоречивы: $a = 0.1$ [4], 3.4 [7] и 24.9 cm^{-1} в соответствии с g' -фактором, равным 3.3 [8,9]. Также наблюдаются существенные разногласия в величинах g -факторов, измеренных

методом антиферромагнитного (АФМР) [9,10] в CoCO_3 и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на диамагнитных аналогах с примесью ионов Co^{2+} [11]. Эти результаты по АФМР и ЭПР должны примерно совпадать, если следовать расчетам [12] для g -факторов. Анизотропия и g -фактор чувствительны к примеси с орбитальным моментом. Поэтому небольшое количество такой примеси будет изменять эти параметры. Однако такие параметры, как обменный интеграл и T_N , практически не меняются при ее небольшом содержании. Однако в работе [13] данные, полученные для g_{xy} -фактора (равного 4.55) из измерения слабоферромагнитного момента, соответствуют измерениям методом ЭПР на одиночных ионах Co^{2+} в диамагнитных аналогах CoCO_3 [11,12]. Поэтому исходные экспериментальные параметры можно отнести к номинально чистому кристаллу CoCO_3 .

Целью настоящей работы является отработка методики расчета вклада обменного взаимодействия в одноосную анизотропию ионов кобальта в аксиальном кристаллическом поле и ее проверка на примере номинально чистого соединения CoCO_3 .

Расчет основан на следующих представлениях:

1. Исходными данными являлись экспериментальные результаты [13]: $g_{xy} = 4.55$ фактор в базисной плоскости; эффективный обменный параметр J'_{xy} в плоскости (111) для пары ионов CoCO_3 , который определялся в [13] из уравнения $4kT_N = 3J'_{xy}$. Здесь k — постоянная Больцмана. Остальные „микроскопические“ параметры получены из уравнений Абрагама и Прайса [12] (см. раздел 2).

2. Анизотропия обменного взаимодействия была рассмотрена с использованием метода Огучи [14] и введением g' -факторов (см. раздел 2). Обсуждалась пара ионов, связанных обменным взаимодействием в молекулярном поле соседей. Кроме того, в отличие от [14] введено взаимодействие Дзялошинского–Мория, а энергия молекулярного поля имела недиагональную форму. Расчет проведен для нижнего дублетного уровня с эффективным спином $s = 1/2$.

3. Вычисление вклада дипольных взаимодействий проведено по методу [15] с учетом неэквивалентности g -факторов вдоль оси $C_3(g_z)$ и в базисной плоскости.

2. Гамильтониан иона Co^{2+} в аксиальном кристаллическом поле

Ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^7$ и находится в 4F -состоянии. Кубическое кристаллическое поле расщепляет 4F -терм на орбитальный синглет и два низколежащих орбитальных триплета. Самый низкий триплет можно охарактеризовать фиктивным орбитальным моментом $\mathbf{L} = -\alpha\mathbf{l}'$ с $l' = 1$ [12]. Совместное действие тригонального кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия расщепляет орбитальные и спиновые уровни ($S = 3/2$) нижайшего триплета на шесть дублетов с энергетическими расстояниями между ними несколько сотен обратных сантиметров [12,13]. Гамильтон, который приводит к представленному выше результату, имеет вид

$$\hat{H} = \Delta(1 - l_z'^2) - \alpha\lambda l_z' S_z - \alpha'\lambda(l_x' S_x + l_y' S_y),$$

где первое слагаемое описывает уровни, расщепляющиеся в кристаллическом поле тригональной симметрии, второе и третье описывают спин-орбитальное взаимодействие. Отсутствие равенства между α и α' отражает анизотропию спинорбитального взаимодействия, обусловленную примесью возбужденных состояний [13], λ является эффективной константой спин-орбитального взаимодействия, которая равна $(-)$ 180 cm^{-1} для свободного иона, z — ось системы координат, параллельная оси C_3 кристалла.

Так как оператор $l_z' + S_z$ коммутирует с гамильтонианом, то собственные значения $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ могут быть использованы для описания уровней энергии. Используя соответствующие волновые функции $|l_z', S_z\rangle$, можно получить секулярное уравнение для магнитного квантового числа $m_j = \pm 1/2$ [12,13]. Решение уравнения может быть получено с помощью введения параметра x , определяемого из соотношения $E = (1/2)\alpha\lambda(x + 3)$. E ($m_j = \pm 1/2$) будет соответствовать трем дублетным уровням энергии. Состояния $m_j = \pm 1/2$ для нижнего дублета могут быть записаны в форме [12,13] $|\pm 1/2\rangle = |a|\mp 1, \pm 3/2\rangle + |b|0, \pm 1/2\rangle + |c|\pm 1, \mp 1/2\rangle$. Условия нормировки $a^2 + b^2 + c^2 = 1$, значение $g_{xy} = 4.55$, соотношения $a : b : c = \frac{\sqrt{6}}{x} : -\frac{\alpha}{\alpha'} : \frac{\sqrt{8}}{x+2}$, выражения $\Delta = -\lambda \frac{\alpha'^2}{\alpha} \left(\frac{3}{x} + \frac{4}{x+2} \right) + \frac{\lambda\alpha}{2} (x + 3)$ и (2) для g -факторов позволяют определить величины $g_z, \Delta, x, \alpha, a, b$ и c (параметр $p = (\alpha/\alpha')^2$ задается от 0.6 до 2 [13]). Выражения для g -факторов имеют форму [12]

$$g_z = 2 + \left[4(\alpha+2) \left(\frac{3}{x^2} - \frac{4}{(x+2)^2} \right) \right] / \left(p + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x+2)^2} \right),$$

$$g_{xy} = 4 \left(p + \frac{2\alpha}{x+2} + \frac{12}{x(x+2)} \right) / \left(p + \frac{6}{x^2} + \frac{8}{(x+2)^2} \right). \quad (2)$$

Таблица 1. Значения a, b и c для $p = 1.0$ в CoCO_3 [13].

p	α	Δ, cm^{-1}	a	b	c
1.0	1.2	-230	-0.59	0.69	-0.40

Нижайшее дублетное состояние может быть описано эффективным спином $s = 1/2$. Таким образом, соотношение между реальным $S = 3/2$ и эффективным спином $s = 1/2$ может быть записано в виде $S_{xy} = \eta_{xy} s_{xy}, S_z = \eta_z s_z$ [16,17]. В соответствии с [17] $J'\eta_{xy}^2 = 4(ac\sqrt{3} + b^2)^2 J' = J'_{xy}, J'\eta_z^2 = (3a^2 + b^2 - c^2) J' = J'_z, d_{xy} = d'\eta_{xy}^2$ для основного состояния пары ионов в CoCO_3 . Здесь J' изотропный обменный параметр для пары ионов. Величины $g'_{xy} = \eta_{xy}^2$ и $g'_z = \eta_z^2$ (g' -факторы), в частности, отражают влияние орбитального момента на параметр J' . Значения a, b и c для α, p и Δ представлены в [13] и в табл. 1, J'_z является эффективным обменным параметром вдоль оси C_3 .

3. Анизотропия обменного взаимодействия в кристаллах CoCO_3

Рассмотрим обменное взаимодействие пары ионов Co^{2+} в окружении ближайших соседей. Таких соседей для каждого иона в паре будет пять, их влияние определим молекулярным полем [14]. Исходный гамильтониан ($S = 3/2$) для изотропного обменного взаимодействия пары в молекулярном поле (в произвольной системе координат) имеет вид

$$\hat{H}^{ex} + J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \sum_{i,j=1}^5 J[\mathbf{S}_1\langle\mathbf{S}_i\rangle + \mathbf{S}_2\langle\mathbf{S}_j\rangle]. \quad (3)$$

С учетом анизотропии обмена и взаимодействия Дзялошинского–Мория эффективный гамильтониан для нижнего дублета ($m_j = \pm 1/2$) в системе координат xuz можно записать в виде

$$\hat{H} = [J'_{xy}(s_{x1}s_{x2} + s_{y1}s_{y2}) + J'_z s_{z1}s_{z2}] + d_{xy}(s_{x1}s_{y2} - s_{x2}s_{y1}) - 5\{J'_{xy}[\langle s \rangle_x (s_{x1} - s_{x2}) + \langle s \rangle_y (s_{y1} - s_{y2})] + J'_z[\langle s \rangle_z (s_{z1} - s_{z2})]\}. \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое в квадратных скобках соответствует энергии анизотропии обменного взаимодействия пары, второе есть взаимодействие Дзялошинского–Мория и молекулярного поля, $\langle s \rangle$ — усредненный по температуре оператор спина, проецирующийся на соответствующие оси системы координат xuz . Обменный член, записанный в приближении молекулярного поля, может быть преобразован в форму $(-5J'g'\langle s \rangle_z (s_{z1} - s_{z2}))$ при вращении системы координат xuz на угол β так, что $\sin\beta = (g'_{xy}/g') \sin\theta$, $\cos\beta = (g'_z/g') \cos\theta$ [18], где θ — угол между осью z и

Таблица 2. Гамильтониан (5), представленный в пространстве соответствующих волновых функций

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4
ψ_1	$(J'/4)[(g'_{xy} - g'_z)(g'^2_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta + g'_z]$	$(J'/2\sqrt{2})(g'_{xy} - g'_z)(g'_{xy}g'_z/g'^2) \sin \theta \cos \theta$	$-(id'/2\sqrt{2})(g'^2_{xy}/g')$	0
ψ_2	$(J'/2\sqrt{2})[(g'_{xy} - g'_z)(g'_{xy}g'_z/g'^2) \sin \theta \cos \theta$	$(J'/4)[-2(g'_{xy} - g'_z)(g'^2_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta + 2g'_{xy} - g'_z]$	$-5J'g'$	$-(J'/2\sqrt{2})[(g'_{xy} - g'_z)(g'_{xy}g'_z/g'^2) \sin \theta \cos \theta$
ψ_3	$(id'/2\sqrt{2})(g'^2_{xy}/g')$	$-5J'g'$	$-(J'/4)(2g'_{xy} + g'_z)$	$-(id'/2\sqrt{2})g'^2_{xy}/g' \sin \theta$
ψ_4	0	$(J'/2\sqrt{2})(g'_{xy} - g'_z)(g'_{xy}g'_z/g'^2) \sin \theta \cos \theta$	$(id'/2\sqrt{2})(g'^2_{xy}/g') \sin \theta$	$(J'/4)[(g'_{xy} - g'_z)(g'^2_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta + g'_z]$

молекулярным полем. Гамильтониан (4) можно записать при $T = 0 \text{ K}$ в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} = J' \{ & [-(g'_{xy} - g'_z)(g'^2_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta + g'_{xy}]s_{x1}s_{x2} \\ & + g'_{xy}s_{y1}s_{y2} + [(g'_{xy} - g'_z)(g'^2_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta + g'_z] \\ & \times s_{z1}s_{z2} + (g'_{xy} - g'_z)(g'_{xy}g'_z/g') (s_{x1}s_{z2} + s_{z1}s_{x2}) \\ & \times \sin \theta \cos \theta - (5/2)g'(s_{z1} - s_{z2}) \} \\ & - d'(s_{z1}s_{y2} - s_{y1}s_{z2})(g'^2_{xy}/g') \sin \theta \cos 2\gamma. \end{aligned} \quad (5)$$

Как видно, в предположении $g'_{xy} = g'_z = 1$ (5) соответствует гамильтониану Огучи [14], если не учитывать взаимодействие Дзялошинского–Мория. В (5) знаки, принадлежащие к другой системе координат, опущены, $g' = \sqrt{g'^2_{xy} \sin^2 \theta + g'^2_z \cos^2 \theta}$, γ — угол, описывающий отклонение подрешеточного магнитного момента от антиферромагнитной оси взаимодействием Дзялошинского–Мория [19]. Гамильтониан (5), записанный в пространстве волновых функций $\psi_1 = \alpha_i \alpha_j$, $\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\alpha_i \beta_j + \beta_i \alpha_j)$, $\psi_3 = (1/\sqrt{2})(\alpha_i \beta_j - \beta_i \alpha_j)$, $\psi_4 = \beta_i \beta_j$ (где α_i, α_j и β_i, β_j представляют собой волновые функции спина $1/2$, направленного соответственно вверх и вниз в узлах решетки i и j), имеет вид (табл. 2). При таком выборе волновых функций [13,20] уровни энергии пары характеризуются спином S' , равным 0 и 1 (диагональные компоненты парного гамильтониана согласуются с [13,20] при условии $g'_{xy} = g'_z = 1$).

На основе этого гамильтониана секулярное уравнение может быть записано в следующем виде:

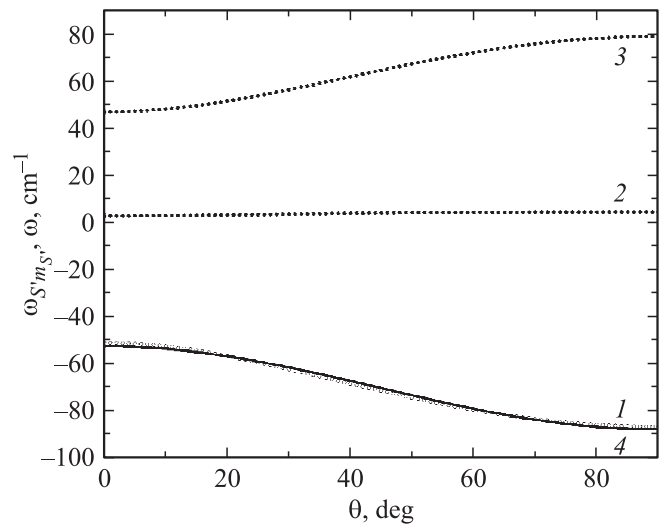
$$\begin{aligned} (A - \omega) [& A - \omega(B - \omega)(C - \omega) - (1/4)(B - \omega)d'^2 \\ & \times (g'^4_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta - (1/4)(C - \omega)J'^2(g'_{xy}g'_z/g'^2) \\ & \times (g'_{xy} - g'_z)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 25(A - \omega)g'^2J'^2] \\ & + (1/16)d'^2J'^2(g'^4_{xy}/g'^2)(g'_{xy}g'_z/g'^2)^2(g'_{xy} - g'_z)^2 \\ & \times \sin^4 \theta \cos^2 \theta = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

В уравнении (6) $A = (1/4)J'[(g'_{xy} - g'_z)(g'^2_{xy}/g'^2) \sin^2 \theta + g'_z]$, $C = -(1/4)J'(2g'_{xy} + g'_z)$, $B = (1/4)J'[-2(g'_{xy} - g'_z)(g'_{xy}g'_z/g'^2) \sin \theta \cos \theta + 2g'_{xy} - g'_z]$.

В данной работе был проведен расчет угловой зависимости энергетических уровней иона Co^{2+} в кристалле CoCO_3 для случая (табл. 1) $\Delta = -230 \text{ cm}^{-1}$, $p = 1.0$, $\alpha = 1.2$; $J' = 5.12 \text{ cm}^{-1}$, $g'_{xy} = 3.24$, $g'_z = 1.90$, $d' = 1.63 \text{ cm}^{-1}$.

Константа Дзялошинского d' была определена из отношения экспериментальных данных полей Дзялошинского и обмена и соотношения d' и J' [1,9].

Результаты представлены на рисунке. Кривые 1 и 3 соответствуют нижнему и верхнему уровням энергии иона Co^{2+} в кристалле CoCO_3 ($S' = 1, m_{S'} = -1$ и $S' = 1, m_{S'} = 1$). Значения спина S' и $m_{S'}$ могут быть определены из зависимости энергетических уровней от угла θ . Так, кривая 2 соответствует двум уровням энергии, которые не зависят от угла, что характерно для спина S' , равного 0 или 1, и $m_{S'} = 0$. Сплошная подгоночная линия (4) для самого низкого уровня энергии ($T = 0 \text{ K}$) описывается функцией $\omega = 2[(b/2) + (a_{ex}/2) \cos^2 \theta] \text{ cm}^{-1}$ (ее угловая часть соответствует энергии магнитной анизотропии, приходящейся на ион Co^{2+} в кристалле CoCO_3). Здесь a_{ex} — константа анизотропии обмена, равная 35.2 cm^{-1} . Значе-



Зависимость энергии уровней иона Co^{2+} $\omega_{S'm_{S'}}$ (1–3) и подгоночной функции ω (сплошная кривая 4) от угла θ в кристаллах CoCO_3 . 1 — расчет для нижнего уровня энергии ($S' = 1, m_{S'} = -1$). 2 — для двух уровней энергии $S' = 0$ и $S' = 1, m_{S'} = 0$. 3 — для верхнего уровня энергии $S' = 1, m_{S'} = 1$.

ния a_{ex} практически не зависит от ρ , α и Δ по крайней мере в пределах параметров, приведенных в табл. 2 в [13].

Теоретическое значение $a_{ex} = 35.2 \text{ cm}^{-1}$ является наиболее близким к эксперименту [8] (24.9 cm^{-1}). Однако расхождение между расчетом в [8] составляет примерно 5 cm^{-1} , если учесть погрешность эксперимента [8]. Отметим, что в [8] интенсивность пика, обусловленного одномагнитным переходом и частично ответственного за величину поля одноосной анизотропии CoCO_3 , весьма низка. Это обстоятельство является непонятным самим авторам [8], и как они отмечают: „во всех исследованных ранее антиферромагнитных соединениях иона Co^{2+} интенсивности одномагнитного рассеяния света и экситонных линий были одного порядка“, чего в эксперименте не наблюдалось. Этот факт вызывает некоторые сомнения в чистоте использованных образцов CoCO_3 в работе [8]. Расхождение эксперимента [8] и расчета (примерно 17%), по-видимому, может быть объяснено влиянием примесей.

4. Дипольный вклад в энергию анизотропии

Детальный расчет вклада дипольных взаимодействий в энергию анизотропии для кристаллов со структурой кальцита без учета неэквивалентности g -фактора выполнен в [21]. Выражение для энергии анизотропии, определяемое дипольными взаимодействиями с учетом неэквивалентности значений g -факторов ($g_{xy} = 4.55$ [13], $g_z = 3.21$), имеет вид

$$a_{\text{dip}} = [(g_z \beta S)^2 / (a_H^3 \cdot 10^{-24})] [1 + (1/2)(g_{xy}/g_z)^2] \times [a_H^3 S_{0,0,1/2}^z + 2a_H^3 S_{2/3,2/3,1/6}^z - a_H^3 S_{0,0,0}^z - 2a_H^3 S_{1/3,1/3,1/3}^z].$$

Здесь a_H и c_H — параметры гексагональной элементарной ячейки в базисной плоскости и вдоль оси C_3 соответственно равны 4.641 и 15.023 Å; $a_H S_{i_1, i_2, i_3}^z$ — решеточные суммы, указанные в [15], $a_H^3 \sum S_{i_1, i_2, i_3}^z = 5.01$. В результате имеем $a_{\text{dip}} = 0.93 \text{ cm}^{-1}$.

5. Заключение

Показано, что метод проведенного расчета может быть использован для оценки одноосной магнитной анизотропии в соединениях, содержащих ионы Co^{2+} в аксиальном кристаллическом поле. Сравнение величин вкладов в константу одноосной анизотропии, полученных предложенным методом, с результатами работы [8] позволяют говорить о наличии примеси в образцах [8].

Авторы выражают благодарность А.И. Панкрацу за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] А.С. Боровик-Романов. В сб.: Проблемы магнетизма. Ред. В.А. Игнатченко и Ю.В. Захаров. Наука, М. (1972). С. 47.
- [2] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
- [3] Т. Moriya. Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [4] А.С. Боровик-Романов, В.И. Ожогин. ЖЭТФ **39**, 27 (1960).
- [5] Р.А. Алиханов. ЖЭТФ **39**, 148 (1960).
- [6] J. Brown, P.J. Welford, J.B. Forsyth. J. Phys. C **6**, 1405 (1973).
- [7] И.Н. Калинин. ЖЭТФ **43**, 2028 (1962).
- [8] В.В. Еременко, А.П. Мохир, Ю.А. Попков, Н.А. Сергиенко, В.И. Фомин. ЖЭТФ **73**, 2352 (1977).
- [9] Г.Д. Богомолов, Ю.Ф. Игонин, Л.А. Прозорова, Ф.С. Русин. ЖЭТФ **54**, 1069 (1968).
- [10] Е.Г. Рудашевский. ЖЭТФ **46**, 134 (1964).
- [11] А.С. Боровик-Романов, Н.Ю. Икорникова, В.Ф. Мещеряков, Е.Г. Рудашевский. Кристаллография **12**, 488 (1967).
- [12] A. Abragam, M.H.L. Pryce. Proc. Royal Soc. **206**, 173 (1951).
- [13] В.Ф. Мещеряков. ЖЭТФ **132**, 1138 (2007).
- [14] Т. Oguchi. Progr. Theor. Phys. **13**, 148 (1955).
- [15] F.W. Wette, G.E. Schacher. Phys. Rev. **137**, A78 (1965).
- [16] Т. Oguchi. J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 2236 (1965).
- [17] К. Yosida. J. Appl. Phys. **39**, 511 (1968).
- [18] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИЛ, М. (1972).
- [19] G.V. Bondarenko, S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko, V.M. Sosnin, V.I. Tugarinov, A.M. Vorotyнов. JMMM **335**, 90 (2013).
- [20] Дж. Сمارт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968).
- [21] В.В. Руденко, А.С. Хлыстов. Изв. вузов. Физика **42**, 82 (1999).