

05

Обменные взаимодействия в паре ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в диамагнитной матрице ABO_3 ($A = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$)

© А.М. Воротинов¹, В.В. Руденко¹, О.В. Воротинова²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 28 октября 2019 г.

В окончательной редакции 28 октября 2019 г.

Принята к публикации 29 октября 2019 г.

Методом магнитного резонанса исследованы обменные взаимодействия в парах ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в ряде изоструктурных диамагнитных соединений ABO_3 ($A = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$). Определены величины билинейного и биквадратного обменных взаимодействий. Показано, что биквадратный обмен в паре $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в данных соединениях обусловлен обменной стрикцией.

Ключевые слова: обменные взаимодействия, магнитные пары.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49004.618

1. Введение

Знание о величине и знаке основных обменных взаимодействий магнитных ионов в A — позициях боратов ABO_3 ($A = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$) является необходимым для понимания различных типов магнитного упорядочения в этих кристаллах [1]. Прямая и детальная информация об этих взаимодействиях может быть получена непосредственно из спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), снятых на диамагнитных аналогах данных кристаллов ABO_3 ($A = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$), слабодопированных магнитными ионами. В нашей предыдущей работе [2] мы сообщили результаты ЭПР-исследований пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$). Были определены параметры спинового Гамильтониана пары, степень искажения примесной парой „родной“ решетки кристалла.

В настоящей работе представлены результаты температурных исследований интенсивностей резонансных линий мультиплетов пары $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$) с целью определить параметры обменных взаимодействий в паре.

2. Материалы и методы измерения

Монокристаллы ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$) с небольшими (около 5 at.% A) добавками ионов Cr^{3+} выращивались из раствора–расплава систем $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{M}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-(70\text{PbO}-30\text{PbF}_2 \text{ wt.}\%)$. Подробное описание технологического синтеза приведено в [3]. При этом ионы Cr^{3+} замещают ионы A . Мы получили монокристаллы в виде тонких пластин размером $2 \times 2 \text{ mm}$ и толщиной около 0.1 mm с гладкой блестящей поверхностью светло-серого цвета. Изоструктурные кристаллы

ABO_3 ($A = \text{Sc}, \text{In}, \text{Ga}$) имеют тригональную элементарную ячейку с пространственной группой $R\bar{3}c$, точечная группа симметрии иона A ($-3m$). Кристаллическая структура ABO_3 показана на рис. 1.

Ионы A расположены в октаэдрах, образованных ионами кислорода, связанными с ионами бора сильной ко-

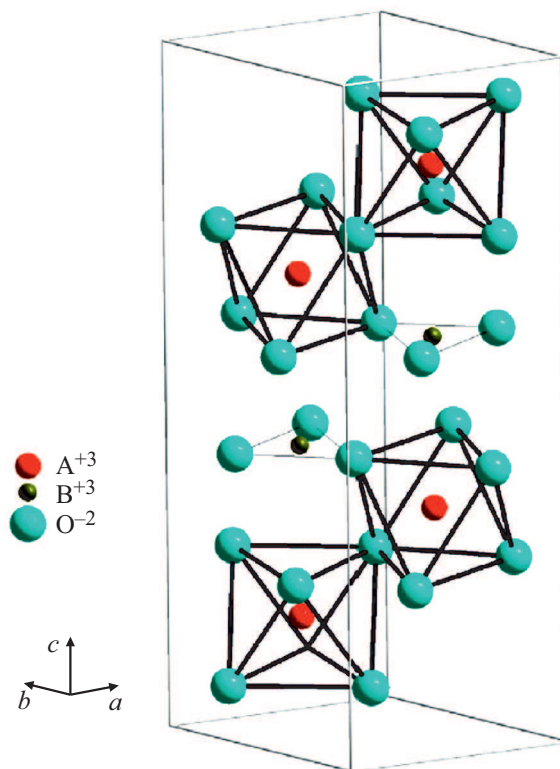


Рис. 1. Кристаллическая структура ABO_3 . Для простоты показаны не все атомы в элементарной ячейке.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов ABO_3

ABO_3	Эффективный ионный радиус иона A , Å [4]*	Межионное расстояние $A-A$, Å**
Ga	0.620	3.5459
In	0.800	3.7739
Sc	0.745	3.7424

Примечание. * Эффективный радиус ионов Cr^{3+} равен $r = 0.615$ Å.
 ** По рентгеновским данным для диамагнитного кристалла [2].

валентной связью. Пара ионов $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ расположена в позициях ионов A в соседних октаэдрах, связанных вершинным ионом кислорода, через который осуществляется обменное взаимодействие в паре.

Эффективные ионные радиусы Ga, In и Sc, а, также, межионные расстояния для пар ионов представлены в табл. 1.

Измерения электронного парамагнитного резонанса проводились на спектрометре Bruker Eleksys E-580, работающем в X -диапазоне в диапазоне температур 300–3.6 К. Стабилизация температуры не хуже 0.1 К. Температурный контроллер — Oxford ITC 503C, проточный криостат — Oxford ESR 900. Особенностью данного криостата является то, что во всем исследуемом температурном диапазоне сам резонатор остается при комнатной температуре с неизменной добротностью $Q \sim 9300$. Регистрировалась первая производная сигнала поглощения. После этого проводилось интегрирование резонансной кривой. Площадь под кривой интегрирования принималась за интенсивность сигнала.

3. Теория

Когда два иона Cr^{3+} взаимодействуют с образованием магнитной пары, спины s каждого иона формируют четыре спиновых состояния (мультиплета), каждое из которых характеризуется полным спиновым квантовым числом S , значение которого изменяется от $(s_1 + s_2)$, $(s_1 + s_2 - 1)$, ... до 0. В предположении, что энергетические интервалы между этими спиновыми состояниями велики по сравнению с другими магнитными взаимодействиями, для каждого мультиплета может быть записан отдельный спиновый гамильтониан [2].

Запишем энергию взаимодействия ионов хрома, образующих пару в виде

$$H_{ex} = JS_1S_2 + j(S_1S_2)^2, \quad (1)$$

где J - и j -изотропное билинейное и биквадратное обменные взаимодействия соответственно. Необходимость учета биквадратного обменного взаимодействия следует, в общем случае, из того, что величина спина каждого отдельного иона хрома в паре $s_1 = s_2 = 3/2 > 1/2$. В этом случае уровни энергии мультиплета с полным

спином S будут определяться выражениями

$$W_S = \frac{1}{2}JS(S+1) + \frac{1}{4}jS(S+1) \times [S(S+1) - 2s_1(s_1+1) - 2s_2(s_2+1)], \quad (2)$$

$$W_1 = J - \frac{13}{2}j, \quad W_2 = 3J - \frac{27}{2}j, \quad W_3 = 6J - 9j$$

и заселенность (и, соответственно, интенсивность) каждого из его подуровней (вследствие зеемановского расщепления при электронном магнитном резонансе) пропорциональна величине [5]:

$$I_S \sim \frac{1}{kT} \frac{\exp\left(-\frac{W_S}{kT}\right)}{\sum_s (2S+1) \exp\left(-\frac{W_S}{kT}\right)}, \quad (3)$$

$$\sum_s = 1 + 3 \exp^{-W_1/kT} + 5 \exp^{-W_2/kT} + 7 \exp^{-W_3/kT}.$$

Необходимо заметить, что при расчете положения энергетических уровней в выражениях (2) не учитывались диполь-дипольное взаимодействие в паре ($D_e = g^2\beta^2/R^3$) и одноионная константа анизотропии (D_s) для каждого мультиплета пары, величины которых были определены в [2] и, по порядку величины, составляют $D_e \sim 0.03$ см⁻¹ и $D_s \sim 0.08$ см⁻¹. Как будет показано ниже, это приближение является правомочным, поскольку данные взаимодействия оказываются на порядок меньше остальных взаимодействий в паре $Cr^{3+}-Cr^{3+}$.

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

В нашей предыдущей работе [2] были идентифицированы и описаны переходы для парных мультиплетов с полным спином $S = 2$ и $S = 3$. Для обработки полученных в данной работе результатов выбирались линии поглощения, максимально далеко расположенные от остальных линий резонансного спектра, с целью устранения погрешностей, вызванных возможным перекрытием сигналов, и ошибок при их интегрировании. Таким линиям соответствуют переходы с $S = 2$ и $m = 1 \leftrightarrow 2$ (и $1 \leftrightarrow 0$ только для $GaBO_3$). На рис. 2 приведены температурные зависимости интенсивностей переходов между магнитными уровнями $m = 1 \leftrightarrow 2$ в мультиплете с $S = 2$ для исследуемых соединений.

Полученные в результате подгонки значения обменных взаимодействий представлены в табл. 2.

Знак полученного обменного интеграла J соответствует антиферромагнитному взаимодействию в паре, что не противоречит экспериментальным работам, где показано, что соединение $CrBO_3$ является антиферромагнетиком с $T_N = 15$ К.

При этом, значения парамагнитной температуры Нееля, полученные с использованием выражения теории

молекулярного поля $\theta = 2z JS(S+1)/3k$ изменяются от -69 до -48 К. Известно [6], что величина парамагнитной температуры Нееля для соединения CrBO_3 равна $\theta = 40$ К. По-видимому, для правильного расчета парамагнитной температуры Нееля в данном случае необходимо, также, учитывать и взаимодействие со вторыми соседями.

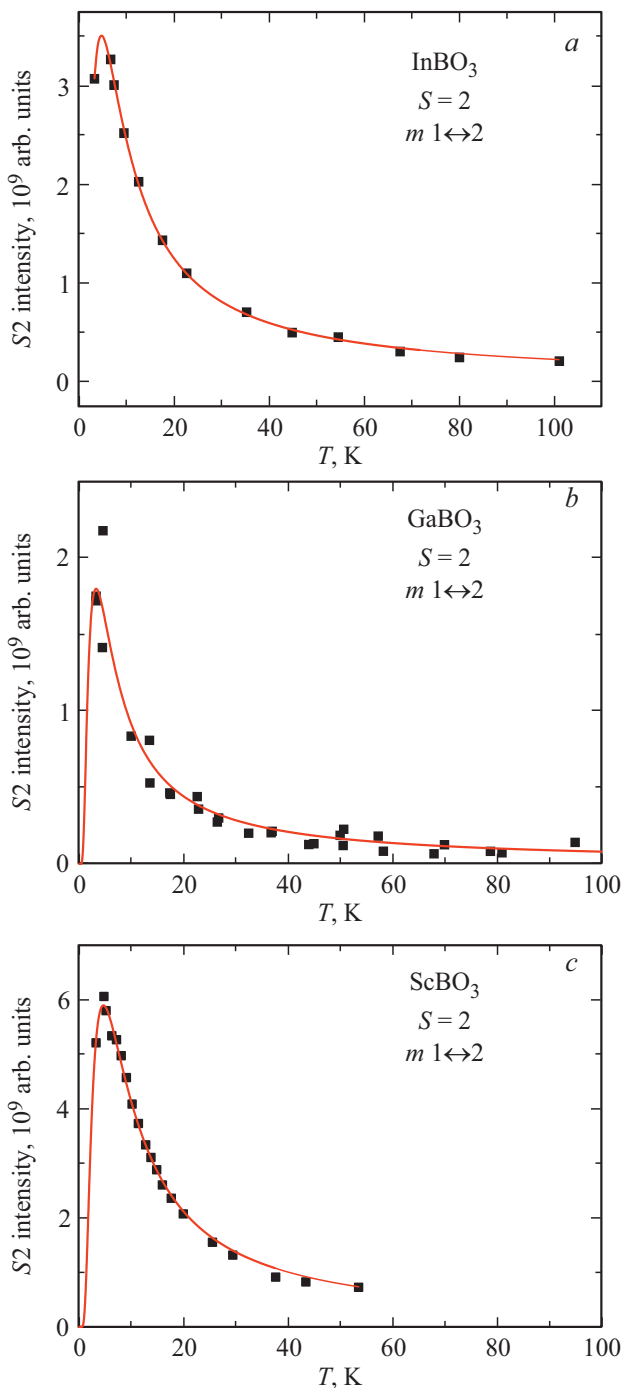


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей переходов между магнитными уровнями $m 1 \leftrightarrow 2$ в мультиплете с $S = 2$ для а) InBO_3 , б) GaBO_3 , в) ScBO_3 . Точки — эксперимент, сплошные кривые — подгонка с использованием выражения (3).

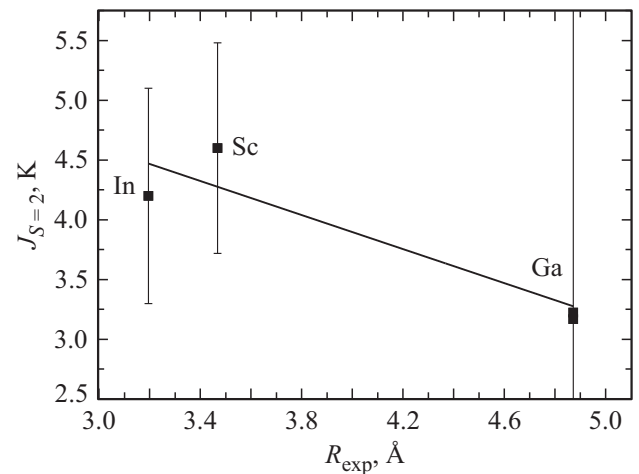


Рис. 3. Зависимость величины обменного взаимодействия J от реального расстояния ионов хрома в паре R_{exp} .

На рис. 3 представлена зависимость величины J от расстояния ионов хрома в паре $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Как и следовало ожидать, величина обменного взаимодействия уменьшается с увеличением расстояния между магнитными ионами.

Биквадратный член в гамильтониане взаимодействия (1) может возникать как в результате процессов переноса электронной плотности четвертого порядка [7,8], так и в результате магнитострикции [9].

Результирующий коэффициент биквадратного обменного члена j в первом случае достаточно трудно вычислить и, по порядку величины, он равен $j \sim +b^4/U^2 E_H + J^2/E_H$, где b — соответствующий интеграл переноса, U — энергия электронного возбуждения лиганд-катион, E_H — энергия Хунда (~ 2 eV). Отсюда следует, что процессы переноса приводят к положительной величине j , которая по порядку величины (при полученных значениях J) равна $\sim 10^{-3}$ К. Значения j (см. табл. 2) имеют отрицательный знак и значительно большую величину. Поэтому, очевидно, что процессы переноса не могут описать полученное значение j .

Альтернативный механизм, приводящий к биквадратному обменному взаимодействию, предложен в [9]. Свободная энергия пары ионов хрома в кристаллической решетке может быть записана в виде суммы упругого и обменного членов

$$F = 1/2 c R_0 (R - R_0)^2 - J(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2), \quad (4)$$

где c — соответствующая компонента тензора упругости. В отсутствие обменного взаимодействия величина R_0 есть равновесное расстояние в паре ионов хрома. Это расстояние может меняться в присутствии обменного взаимодействия. Полагая $\partial F / \partial R = 0$ имеем

$$R = R_0 + (J'/cR_0)(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2), \quad (5)$$

где $J' = dJ/dR$.

Таблица 2. Величины обменных взаимодействий в паре ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ в кристаллах ABO_3 ($A = \text{Sc, In, Ga}$), полученные в результате подгонки экспериментальных данных и выражения (3)

Параметр	ScBO_3 $m = 1 \leftrightarrow 2$	InBO_3 $m = 1 \leftrightarrow 2$	GaBO_3	
			$m = 1 \leftrightarrow 2$	$m = 1 \leftrightarrow 0$
J , К	4.6 ± 0.88	4.2 ± 0.9	3.17 ± 5.8	3.225 ± 4.7
j , К	-0.46 ± 0.24	-0.359 ± 0.25	-0.295 ± 1.6	-0.324 ± 1.3
R , Å (из табл. 1)	3.7424	3.7739	3.5459	
$ j/J $	0.1	0.085	0.093	0.1
R_{exp} , Å	3.4688 ± 0.07	3.1959 ± 0.07	4.8732 ± 0.2	

Примечание. R и R_{exp} — расстояния между ионами в паре, значение R_{exp} , Å получено в работе [2].

Подставляя новое значение R в уравнение (4) увидим, что выражение для свободной энергии будет содержать член, пропорциональный $(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2)^2$ с коэффициентом $j = -1/2(J'^2/cR_0)$. Видно, что данный член является отрицательным по величине. Для оценки величины j воспользуемся средними значениями: $J' = 9.7 \cdot 10^{-7}$ erg/cm (из рис. 3), $c \sim 5 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² — среднее значение модуля упругости для тригональных кристаллов [10], $R_0 \sim 4 \cdot 10^{-8}$ cm — среднее экспериментальное равновесное расстояние (см. табл. 2). Отсюда имеем оценку для величины $j = -0.17$ К, что достаточно близко к экспериментальным значениям.

Таким образом, можно утверждать, что основным механизмом в биквадратном обмене в нашем случае является магнитострикция.

5. Заключение

В результате исследования температурной зависимости интенсивностей резонансных переходов в спектрах пар ионов хрома в соединениях ABO_3 ($A = \text{Ga, In, Sc}$) были определены параметры билинейного и биквадратного обменных взаимодействий в паре $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Показано, что основным механизмом возникновения биквадратного обменного взаимодействия в данных соединениях является обменная стрикция.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.B. Ivanova, V.V. Rudenko, A.D. Balaev, N.V. Kazak, S.G. Ovchinnikov, I.S. Edel'man, A.S. Fedorov, P.V. Avramov. J. Exp. Theor. Phys. **94**, 299 (2002).
- [2] A.M. Vorotynov, V.V. Rudenko, S.G. Ovchinnikov, M.S. Molokkeev. J. Exp. Theor. Phys. **127**, 6, 1067 (2018).
- [3] V.V. Rudenko. Inorg. Mater. **34**, 1253 (1998).
- [4] R.D. Shannon. Acta Crystallographica A **32**, 751 (1976).

- [5] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford (1970).
- [6] T.A. Bither, Carol G. Frederick, T.E. Gier, J.F. Weiher, H.S. Young. Solid State Commun. **8**, 109 (1970).
- [7] P.W. Anderson. In: Magnetism / Ed. G.T. Rado, H. Suhl. Academic, N.Y. (1963). V. 1. P. 25.
- [8] N.L. Huang, R. Orbach. Phys. Rev. Lett. **12**, 275 (1964).
- [9] C. Kittel. Phys. Rev. **120**, 35 (1960).
- [10] В.А. Шутилов. Основы физики ультразвука. Изд-во ЛГУ, Л. (1980). С. 260.

Редактор К.В. Емцев