

УДК 538.245:539.172

©1994

ПРОГНОЗ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ ВОЗМОЖЕН

О.А.Баюков, А.Ф.Савицкий

Показана возможность предсказания обменных взаимодействий и температуры Кюри для магнитодиэлектрика с конкретной структурой, но произвольного состава на примере перовскитов, ортоферритов и шпинелей. В качестве базисных параметров прогнозирования выступают параметры $3d$ -электронного переноса лиганд-катион.

Вычисление свойств твердых тел из первых принципов затруднено на современном этапе развития теоретической физики и вычислительной техники. Некоторые успехи в прогнозировании свойств достигаются путем обобщения и экстраполяции экспериментальных закономерностей и зависимостей параметров материала от состава и внешних воздействий, но этот путь зачастую неоправданно дорог. В то же время известен ряд теорий, опирающихся на экспериментальные параметры. При описании магнитных свойств диэлектриков наибольшим успехом пользуются теории косвенного обмена, магнетизма Нееля, кристаллического поля и модель молекулярных орбиталей.

Теория Нееля [1] при описании намагниченности, ее температурной зависимости и температуры Кюри опирается на феноменологические параметры обменных взаимодействий. Теория косвенного обмена [2-4] вводит связь параметров обмена с параметрами электрон-электронных взаимодействий ионов. Теория кристаллического поля и модель молекулярных орбиталей [5] описывают состояние электронов атома в кристалле и ограничения, налагаемые симметрией решетки на их взаимодействие. Таким образом, способность моделирования параметров обменных взаимодействий из электрон-электронных взаимодействий с учетом конкретной структуры кристалла может привести к возможности предсказания магнитных свойств диэлектрика произвольного состава.

Первая попытка [6] предсказания силы 180° обменного взаимодействия для различных пар катионов носит очень качественный характер. В работе [7] предложена модель обменных каналов для предсказания 180° и 90° катион-катионных взаимодействий, вводящая в рассмотрение новые феноменологические параметры обменных взаимодействий.

В настоящей работе проведено моделирование параметра обменного взаимодействия любой пары $3d$ -катионов на основе параметров электронного переноса лиганд-катион, которые и являются базисными

параметрами для последующих прогнозов. Эти параметры измеримы экспериментально. Продемонстрированы возможность предсказания обменных взаимодействий для различных геометрий косвенной связи и возможного предсказания температуры Кюри феррита-шпинели произвольного состава.

1. Интеграл косвенного обменного взаимодействия и электронный перенос лиганд-катион

Согласно выводам теории [2-4], интеграл косвенного обмена взаимодействия индивидуальных орбиталей катионов выражается через параметр ковалентности связи лиганд-катион, представляющий собой коэффициент примешивания атомной волновой функции лиганда к волновой функции катиона γ , энергию возбуждения электрона с лиганда на катион U и интеграл внутриатомного взаимодействия J^{int}

$$F_{ij}^{1-1} = -\gamma^4(U_i + U_j) \quad (1)$$

для однократно занятых орбиталей и

$$F_{ij}^{0-1(2-1)} = \gamma^4 J^{int} = F_{ij}^{1-0(1-2)} \quad (2)$$

для пустой или двукратно занятой и однократно занятой орбитали. В предположении независимости одноэлектронных вкладов, что является хорошим приближением при малых коэффициентах примешивания, интеграл катион-катионного взаимодействия выразится суммой интегралов взаимодействия по всем индивидуальным орбитальным косвенным связям, осуществляющимся по пяти d -орбиталям катиона и трем p -орбиталям лиганда

$$J_{ij} = \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{d=1}^5 \sum_{p=1}^3 F_{ij}, \quad (3)$$

где S_{ij} — спины взаимодействующих катионов.

Согласно симметрии атомных орбиталей, в кристаллическом поле решетки любой тип косвенной связи характеризуется конечным набором параметров ковалентности связи лиганд-катион. Например, 180° и 90° косвенные связи катионов описываются двумя параметрами γ_σ и γ_π , характеризующими σ - и π -связи лиганд-катион. Экспериментальную информацию об этих параметрах можно получить из комбинации данных, даваемых методами ЯМР на лиганде и нейтронографии. Такие исследования на ряде соединений переходных металлов [8,9] показали явную зависимость этих параметров от структуры решетки и типа лиганда. В пределах ошибки эксперимента зависимость от сорта катиона не выявлена. Оценка параметров электронного переноса в ряде ферритов шпинелей с катионными замещениями [10,11] также показала слабую зависимость параметра переноса от сорта катиона. Видимо, для конкретной структуры кристалла индивидуальные свойства катионов, такие как пространственная протяженность электронных

оболочек, играют существенно более слабую роль в процессах электронного переноса лиганд-катион по сравнению с координационным и лигандным окружением. Вероятно, проявлением этого является очень слабая зависимость ионного радиуса $3d$ -катионов от числа электронов в d -оболочке, которая получена из рентгеновских измерений электронной плотности в серии металлических окисей [12].

Таким образом, можно полагать, что конкретная структура кристалла характеризуется вполне определенными параметрами электронного переноса лиганд-катион, а суммарные процессы переноса, обуславливающие эффекты обменного взаимодействия, определяются заселенностью d -оболочек катионов.

2. Внутриатомный обмен

Эффективный внутриатомный обмен определяется межэлектронными взаимодействиями в атоме, которые приводят к расщеплению термов, наблюдаемому в оптических спектрах. Межэлектронные взаимодействия описываются параметрами Слетера-Кондона или Рака [5], из которых можно оценить интегралы эффективного внутриатомного обмена ионов из расщепления термов, различающихся направлением спина одного из электронов в $3d$ -оболочке. В литературе известны оценки параметров Рака для свободных ионов из оптических спектров солей переходных металлов [9,13,14], а также их оценки в кубическом поле из спектров ионов переходных $3d$ -катионов в решетках MgO и $KMgF_3$ [9]. Зависимость усредненного значения интеграла внутриатомного обмена от числа электронов в $3d$ -оболочке показана на рис. 1, а штриховой линией.

В теории межэлектронного взаимодействия не учтена зависимость энергии термов или параметров Рака от заряда ядра (от номера иона в ряду переходных элементов) [15]. Между тем экспериментальные определения параметров Рака показывают явную тенденцию их возрастания с номером элемента. В связи с этим зависимость $J^{int}(n)$ не симметрична относительно $n = 5$. В соответствии с этой же тенденцией величина интеграла для трехвалентного иона несколько выше, чем для двухвалентного, имеющего то же число $3d$ -электронов.

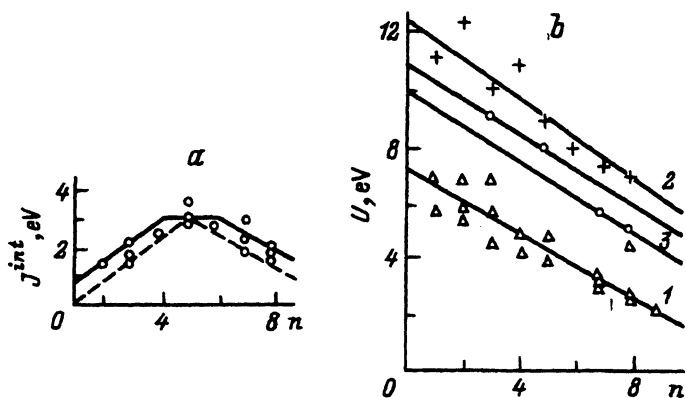


Рис. 1. Зависимость интеграла внутриатомного обмена (а) и энергии электронного возбуждения лиганд-катион (б) от числа электронов в $3d$ -оболочке катиона.

Применительно к процессам переноса электронов нужно отметить следующее. Электрон, приходящий с лиганда на катион с электронной конфигурацией d^n , создает возбужденное состояние катиона d^{n+1} , т.е. на катионе d^n при $n < 5$ на перенесенный электрон действует интеграл $J^{\text{int}}(d^{n+1})$. Для катионов с $n > 5$ уход электрона с двукратно занятой орбитали эквивалентен возникновению дырки, т.е. состоянию иона с $n + 1$ дырками или $n - 1$ электронами. Таким образом, для $n > 5$ на катионе d^n в процессе переноса электрона действует интеграл $J^{\text{int}}(d^{n-1})$. Эта ситуация представлена на рис. 1,а зависимостью действующего на перенесенный электрон интеграла внутриатомного обмена (сплошная линия) от числа электронов в $3d$ -оболочке, полученной из аппроксимации штриховой линии. Точки на рисунке — экспериментальные данные [9-11,13,14,16].

Хотя количества экспериментальных определений величин параметров Рака в различных кристаллических структурах недостаточно для окончательного вывода, тем не менее можно сделать предположение о том, что интеграл внутриатомного обмена зависит от числа электронов в $3d$ -оболочке в значительно большей мере, чем от химического окружения. В таком приближении зависимость $J^{\text{int}}(n)$ (рис. 1,а, сплошная линия) можно использовать при анализе эффектов потенциально-кинетического косвенного обмена для различных $3d$ -ионов переходного ряда в различных кристаллических структурах.

3. Энергия электронного возбуждения лиганд-катион

Энергия электронного возбуждения лиганд-катион представляет собой энергию, которую необходимо затратить, чтобы перенести электрон с лигандной p -орбитали в $3d$ -орбиталь катиона. В общем случае величина этой энергии зависит от валентного состояния катиона [17], заряд ядер катиона и лиганда [18,19], величины расщепления $3d$ -уровней в кристаллическом поле и координации катиона [20,21]. Энергию электронного возбуждения лиганд-катион можно измерить экспериментально из рентгеновских эмиссионных спектров [17,22,23] и оптических спектров в ультрафиолетовой области [18,20,21].

Результаты измерений этой энергии различными авторами приведены на рис. 1,б. Точки, аппроксимируемые прямой 1, представляют собой результаты измерения для $3d$ -катионов в соединениях типа MeO [17,24] и Me_2O_3 [17,18]. Точки, аппроксимируемые прямой 2, представляют собой результаты расчета [2,3] из потенциалов ионизации $\text{Me}^{2+}:\text{NaF}$. Как видно из этого рисунка, определяющий вклад в изменение энергии электронного возбуждения лиганд-катион обуславливает изменение заряда ядра лиганда, а при неизменном лигандном окружении — порядковый номер $3d$ -элемента. Прямые 3 представляют собой аппроксимацию зависимости энергии возбуждения от номера $3d$ -катиона для ферритов-шпинелей [10,11]. Верхняя прямая 3 построена по двум точкам Cr^{3+} и Fe^{3+} и, вероятно, характеризует трехвалентные катионы в структуре шпинели. Нижняя прямая 3, построенная по данным для Co^{2+} и Ni^{2+} , характеризует двухвалентные катионы в этой структуре.

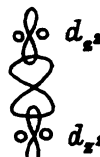
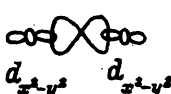
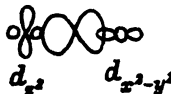
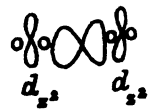
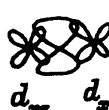
Таким образом, энергии электронного возбуждения лиганд-катион для различных структур хорошо описываются линейной зависимостью от числа электронов в $3d$ -оболочке катионов. Эту зависимость можно использовать при относительном анализе кинетического обмена для различных $3d$ -ионов переходного ряда.

4. 180° косвенное обменное взаимодействие

Геометрия 180° косвенной обменной связи допускает пять разновидностей связи катион-лиганд-катион, изображенных в табл. 1 вместе с параметрами $3d$ -электронного переноса, их характеризующими. Видно, что это взаимодействие описывается лишь двумя параметрами электронного переноса лиганд-катион: b и c , где $b = \gamma_\sigma^2$, $c = \gamma_\pi^2$. Интеграл обменного взаимодействия (3) любой пары $3d$ -катионов $d^{n_1} - d^{n_2}$ после суммирования по пяти d -орбиталям катиона и трем p -орбиталям

Таблица 1

Параметры $3d$ -электронного переноса для различных орбитальных косвенных связей при 180° обменном взаимодействии

| Разновидность орбитальной косвенной связи | Параметры электронного переноса |
|---|---------------------------------|
|  <p>d_{z^2} d_{z^2}</p> | $16b^2/d$ |
|  <p>$d_{x^2-y^2}$ $d_{x^2-y^2}$</p> | b^2 |
|  <p>d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$</p> | $b^2/3$ |
|  <p>$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}</p> | $b^2/9$ |
|  <p>d_{xy} d_{xz}</p> | c^2 |

лиганда приобретает следующий вид:

$$J_{12}^{180^\circ} = \frac{1}{4S_1S_2} \left\{ \frac{16}{9} b^2 [-K(U_1 + U_2) + L_{12}J_1^{\text{int}} + L_{21}J_2^{\text{int}}] + c^2 [-P(U_1 + U_2) + (Q_{12} + R_{21})J_1^{\text{int}} + (Q_{21} + R_{12})J_2^{\text{int}}] \right\}, \quad (4)$$

где коэффициенты зависят от заселенностей $3d$ -оболочек взаимодействующих катионов

$$K = \begin{cases} 0 & \text{для } n_1, n_2 \leq 3, \\ 4\varphi_1\varphi_2 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$\varphi_i = \begin{cases} 1/4 & \text{для } n_i = 4, \\ 1 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$L_{12}(n_1, n_2) = K(n_1 + 5, n_2)\psi,$$

$$\psi = \begin{cases} 3/4 & \text{для } n_1 = 4, \\ 1 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$P = 4(4 - |n_1 - 4| - \beta_1)(4 - |n_2 - 4| - \beta_2)/9,$$

$$\beta_i = \begin{cases} 1 & \text{для } n_i = 4, 9, \\ 0 & \text{для остальных случаев.} \end{cases}$$

При $p < 0$ полагаем $P = 0$; $Q_{12}(n_1, n_2) = P(n_1 + 5, n_2)$, $R_{12}(n_1, n_2) = P(n_1, n_2 - 5)$; $(L, Q, R)_{21}$ получаются из $(L, Q, R)_{12}$ взаимозаменой индексов 1 и 2 при n .

При записи выражений (4) принималось равновероятное распределение электронов по t_{2g} -орбиталям при частичной их заселенности. Порядок заселения e_g -орбиталей определялся исходя из минимального электронного перекрывания лиганд-катион, сопровождающего эффект Яна-Теллера. Известный неравновесный закон распределения электронов по орбиталям можно и нужно учесть при записи (4).

В работах [23,25] проведены оценки параметров ковалентности и энергий электронного возбуждения для перовскитов фтора. Параметры, характеризующие σ - и π -связи катиона с лигандом, $\gamma_\sigma \cong 0.16$ и $\gamma_\pi \cong 0.11$ соответственно, которым в обозначениях настоящей работы соответствуют параметры переноса $b \cong 0.026$ и $c \cong 0.012$. Энергии электронного возбуждения лиганд-катион для таких соединений показаны на рис. 1 прямой 2. Использование указанных величин приводит к предсказанию зависимости интеграла катион-катионного взаимодействия от заселенности $3d$ -оболочек катионов. Результаты таких оценок представлены на рис. 2, а. Величина интеграла обменного взаимодействия пары катионов на рисунке представляет собой расстояние от полученной поверхности до нулевой плоскости. Для точек (рис. 2) из литературы известны экспериментальные значения $d^3 - d^3$ [26], $d^5 - d^5$ [27,28-33], $d^6 - d^6$ [27,33], $d^7 - d^7$ [27,28], $d^8 - d^8$ [26-28,30], $d^9 - d^9$ [30], $d^3 - d^8$

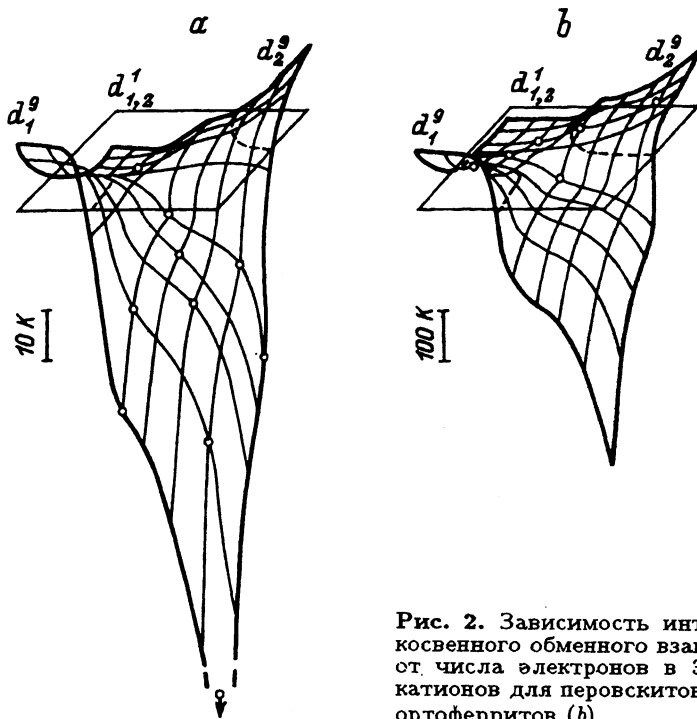


Рис. 2. Зависимость интеграла 180° косвенного обменного взаимодействия от числа электронов в $3d$ -оболочках катионов для перовскитов фтора (а) и ортоферритов (б).

[³⁴], $d^5 - d^8$ [^{35,36}], $d^5 - d^9$ [^{37,38}]. За исключением пар катионов $d^5 - d^9$ и $d^6 - d^6$, согласие предсказанных значений интегралов обмена с экспериментальными хорошее, хотя следует отметить большой разброс экспериментальных значений, полученных различными методами.

Структура ортоферритов также описывается 180° косвенными связями катионов. Средние параметры ковалентности связи лиганд-катион для них, оцененные методом ЯМР и нейтронографии [⁸], составляют $\lambda_\sigma \cong 0.362$ и $\lambda_\pi \cong 0.237$. Принимая в качестве интегралов перекрытия величины $S_\sigma \cong 0.08$ и $S_\pi \cong 0.06$ [³⁹⁻⁴²], для параметров переноса получаем следующие значения: $\gamma_\sigma \cong 0.282$ и $\gamma_\pi \cong 0.177$. Этим параметрам соответствуют $b \cong 0.079$ и $c \cong 0.031$. В качестве энергий электронного возбуждения лиганд-катион для кислородной октаэдрической координации используем результаты оптических измерений в корунде [¹⁸], показанные прямой 1 на рис. 1, б.

Основанная на этих величинах оценка интегралов катион-катионного взаимодействия представлена на рис. 2, б. Хотя число экспериментальных определений интегралов обмена для различных пар $3d$ -катионов весьма ограничено, вычисленные интегралы хорошо описывают тенденцию зависимости интеграла от заселенности $3d$ -оболочек взаимодействующих катионов. Возможно, что лучший выбор параметров электронного переноса даст и количественное описание интегралов обмена в ортоферритах.

Ограниченное число экспериментальных измерений параметров электронного переноса и весьма большой разброс их значений, определенных различными методами, затрудняют оценку обменных взаи-

модействий различных пар катионов. В связи с этим модельный подход к анализу обменных взаимодействий приобретает особое значение, поскольку не только позволяет вскрыть тенденции зависимости взаимодействий при различного рода замещениях, но и дает возможность прогнозирования величины и характера взаимодействия для любой пары $3d$ -катионов.

5. Косвенный обмен в структуре шпинели

Структура шпинели $(A)[B_2]O_4$, где A — тетраэдрически и B — октаэдрически координированные по лиганду катионы, характеризуется тремя типами косвенного обменного взаимодействия: AB ($\sim 125^\circ$), BB ($\sim 90^\circ$) и AA ($\sim 70^\circ$). Взаимодействие типа AB в шпинели описывается четырьмя разновидностями орбитальных косвенных связей катион-лиганд-катион и тремя параметрами электронного переноса лиганд-катион a , b и c (табл. 2, второй столбец). 90° взаимодействие типа BB в шпинели также характеризуется четырьмя разновидностями орбитальных связей, а они в свою очередь характеризуются двумя параметрами $3d$ -электронного переноса лиганд-катион b и c (табл. 2, четвертый столбец).

A -катионы, с точки зрения геометрии молекулярных орбиталей, не имеют общих соседних анионов. В связи с этим предполагается [43], что косвенная связь этих катионов может осуществляться по протяженным цепочкам $A-L-B-L-A$ через промежуточный B -катион и два лиганда L . На рис. 3 схематически показан пример косвенных связей A -катиона с соседними A -катионами из трех ближайших координационных сфер. Все показанные на этом рисунке связи описываются одним и тем же параметром электронного переноса a^2b^2 . Из рассмотрения структуры шпинели следует, что четыре $A1$ -соседа из первой координационной сферы образуют с центральным A -катионом 48 орбитальных косвенных связей типа σ относительно d -орбиталей промежуточного B -катиона и 24 связи типа π . Двенадцать $A2$ -соседей образуют 48 σ -связей и 24 π -связи. Двенадцать $A3$ -соседей образуют 20 σ -связи и 24 π -связи. Одинаковый характер связей наводит на мысль о сравнимости величин вкладов этих координационных сфер и необходимости их учета при анализе AA -взаимодействий. Четыре разновидности орбитальных связей, характеризующих AA -взаимодействие в шпинели (a^2b^2

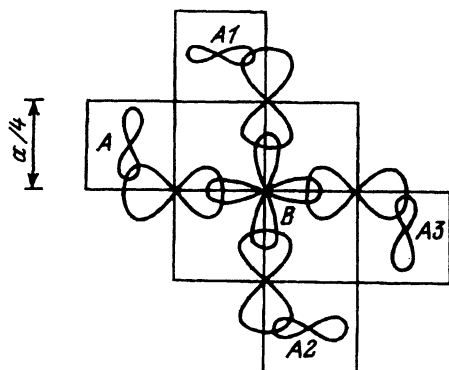
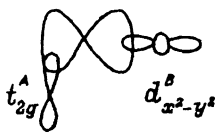
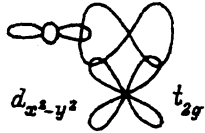
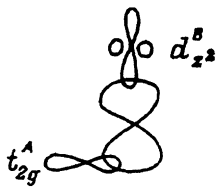
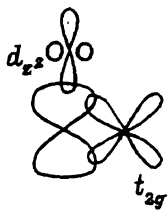
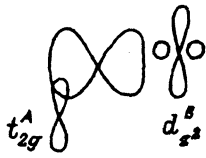
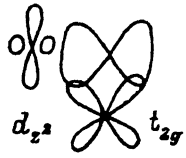
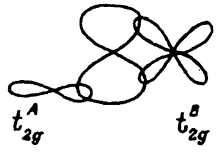
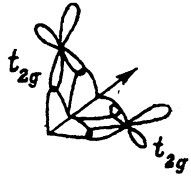


Рис. 3. Схематическое представление косвенных связей A -катиона через промежуточный B -катион и два аниона с A -соседями из первой ($A1$), второй ($A2$) и третьей ($A3$) координационных сфер в шпинели.

Вид по направлению $[100]$.

Параметры $3d$ -электронного переноса для различных косвенных орбитальных связей в структуре шпинели, характеризующие АВ- и ВВ-взаимодействия

| АВ($\sim 125^\circ$) | | ВВ($\sim 90^\circ$) | |
|---|-------------------|---|-------------------|
| Разновидность связи | Параметр переноса | Разновидность связи | Параметр переноса |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  | ab |  | bc |
|  | $4ab/3$ |  | $4bc/3$ |
|  | $ab/3$ |  | $bc/3$ |
|  | ac |  | c^2 |

через $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь промежуточного В-катиона, $16a^2b^2/9$ и $a^2b^2/9$ через d_{z^2} -орбиталь В-катиона, a^2c^2 через t_{2g} -орбиталь В-катиона), описываются тремя параметрами $3d$ -электронного переноса лиганд-катион a , b и c .

Анализ процессов электронного переноса в протяженной цепочке А-Л-В-Л-А показывает, что степень заселенности $3d$ -оболочки В-катиона не влияет на характер обменных взаимодействий соседних А-катионов, т.е. тип магнитного упорядочения (ферромагнитное, антиферромагнитное) определяется лишь заселенностью орбиталей А-

катионов. Величина же взаимодействия зависит от сорта В-катиона, вернее, от энергии возбуждения электрона с лиганда на В-катион. Интегралы обменного взаимодействия индивидуальных орбиталей А-катионов принимают следующий вид:

$$F_{A_1A_2}^{1-1} = -a^2(b^2, c^2)(U_{A_1} + U_{A_2} + 2U_B), \quad (5)$$

$$F_{A_1A_2}^{0-1(2-1)} = a^2(b^2, c^2)J_{A_1}^{\text{int}}, \quad F_{A_1A_2}^{1-0(1-2)} = a^2(b^2, c^2)J_{A_2}^{\text{int}}. \quad (6)$$

Интеграл (3) обменного взаимодействия АВ любой пары 3d-катионов $d^{n_A} - d^{n_B}$ выражается следующим образом:

$$J_{AB} = \frac{a}{4S_1S_2} \left\{ \frac{4b}{3} [-K(U_A + U_B) + (L_{AB} + M_{BA})J_A^{\text{int}} + (M_{AB} + L_{BA})J_B^{\text{int}}] + \right. \\ \left. + c [-P(U_A + U_B) + (Q_{AB} + R_{BA})J_A^{\text{int}} + (Q_{BA} + R_{AB})J_B^{\text{int}}] \right\}, \quad (7)$$

где

$$K = (4 - |n_A - 6| - \beta_A)\varphi,$$

$$P = 4(4 - |n_A - 6| - \beta_A)(4 - |n_B - 4| - \beta_B)/9,$$

$$L_{AB}, Q_{AB}(n_A, n_B) = K, P(n_A + 5, n_B),$$

$$M_{AB}, R_{AB}(n_A, n_B) = K, P(n_A, n_B - 5),$$

$$\beta_A = \begin{cases} 1 & \text{для } n_A = 6, \\ 0 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$\beta_B = \begin{cases} 1 & \text{для } n_B = 4, \\ 0 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$\varphi = \begin{cases} 1/2 & \text{для } n_B = 4, 9, \\ 1 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$(L, M, Q, R)_{BA}$ получаются из $(L, M, Q, R)_{AB}$ взаимозаменой индексов А и В. При $K, P < 0$ полагаем $K, P = 0$.

При записи выражений (7) сделаны следующие приближения. Пренебрежена зависимость энергии электронного возбуждения лиганд-катион от координации и валентности катиона и кристаллического поля. При частичной заселенности e_g и t_{2g} -орбиталей электронами принято их равновероятное распределение. В случае неравновесного распределения электронов (эффект Яна-Теллера) или при сильном кристаллическом поле (низкоспиновое состояние) выражения (7) изменятся. Эти изменения можно легко учесть, но они требуют отдельного обсуждения.

Выражения интегралов 90° обменного ВВ-взаимодействия, выведенные в тех же приближениях, представляются в следующей форме:

$$J_{12}^{90^\circ} = \frac{c}{4S_1S_2} \left\{ \frac{8b}{3} [-K(U_1 + U_2) + (L_{12} + M_{21})J_1^{\text{int}} + (L_{21} + M_{12})J_2^{\text{int}}] + \right.$$

$$+c \left[-P(U_1 + U_2) + (Q_{12} + R_{21})J_1^{\text{int}} + (Q_{21} + R_{12})J_2^{\text{int}} \right] \}, \quad (8)$$

где

$$K = \begin{cases} 0 & \text{для } n_1, n_2 \leq 3, \\ n_i \varphi_i & \text{для } n_i \leq 3 \text{ и } 4 \leq n_j \leq 9 (i=1, 2 \neq j), \\ (16 - n_1 - n_2 + \alpha_1 + \alpha_2) \varphi_1 \varphi_2 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$P = 4(4 - |n_1 - 4| - \beta_1)(4 - |n_2 - 4| - \beta_2)/9,$$

$$L_{12}, Q_{12}(n_1, n_2) = K, P(n_1 + 5, n_2),$$

$$M_{12}, R_{12}(n_1, n_2) = K, P(n_1, n_2 - 5),$$

$$\alpha_i = \begin{cases} 2 & \text{для } n_i = 4, \\ 1 & \text{для } n_i = 9, \\ 0 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$\varphi_i = \begin{cases} 1/2 & \text{для } n_i = 4, 9, \\ 1 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$\beta_1, \beta_2 = \begin{cases} 1 & \text{для } n_1, n_2 = 4, 9, \\ 0 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$(L, M, Q, R)_{21}$ получаются из $(L, M, Q, R)_{12}$ взаимозаменой индексов 1 и 2 при соответствующих параметрах. При $K, P < 0$ полагаем $K, P = 0$. Выражения (8) получены с учетом того, что при 90° связи в шпинели взаимодействие двух В-катионов осуществляется при посредстве двух анионов.

Выражения интегралов обменного взаимодействия двух А-катионов $d^{n_1} - d^{n_2}$ в структуре шпинели можно представить в следующей форме:

$$J_{12}^A = \frac{1}{4S_1 S_2} W \left[-K(U_1 + U_2 + 2U) + (L_{12} + M_{21})J_1^{\text{int}} + (L_{21} + M_{12})J_2^{\text{int}} \right], \quad (9)$$

где

$$W = 48a^2(8b^2/9 + c^2)/7, \quad U = \sum_i n_{\text{Bi}} U_{\text{Bi}},$$

$$K = (4 - |n_1 - 6| - \alpha_1)(4 - |n_2 - 6| - \alpha_2),$$

$$\alpha_1, \alpha_2 = \begin{cases} 1 & \text{для } n_1, n_2 = 6, \\ 0 & \text{для остальных случаев,} \end{cases}$$

$$L_{12}(n_1, n_2) = K(n_1 - 5, n_2), \quad M_{12}(n_1, n_2) = K(n_1, n_2 + 5),$$

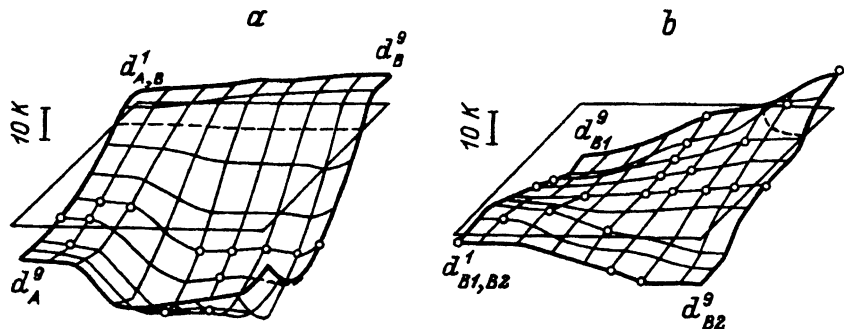


Рис. 4. Зависимость косвенного обменного взаимодействия от числа электронов в $3d$ -оболочках А- и В-катионов (а) и В1- и В2-катионов (б) в структуре шпинели.

$(L, M)_{21}$ получаются из $(L, M)_{12}$ взаимозаменой индексов 1 и 2 при n ; n_{Vi} и U_{Vi} — концентрации и энергии возбуждения, характеризующие промежуточные В-катионы.

Исследования [10,11] ферритов, содержащих различные $3d$ -катионы, показали, что структуру шпинели характеризуют вполне определенные параметры электронного переноса лиганд-катион: $a \cong 0.08$, $b \cong 0.02$ и $c \cong 0.01$. С учетом зависимости интеграла внутриатомного обмена (рис. 1,а) и энергии электронного возбуждения (рис. 1,б) от числа электронов в $3d$ -оболочке взаимодействующих катионов легко оценить интеграл обменного взаимодействия любой пары $3d$ -катионов в структуре шпинели. Результаты таких оценок представлены на рис. 4 для АВ- и ВВ-взаимодействий и на рис. 5 для АА-взаимодействий через промежуточные В(d^1)- и В(d^5)-катионы. Точки на рисунках получили экспериментальное подтверждение при сравнении вычисленных и экспериментальных температурных зависимостей подрешеточных и общей намагниченностей и температур Кюри: $d^3 - d^3$, $d^3 - d^5$ [44,45], $d^5 - d^5$ [10,11,46-50], $d^5 - d^7$, $d^7 - d^7$ [10], $d^5 - d^8$ [11,50,51], $d^8 - d^8$ [11], $d^5 - d^9$ [50]. Полученные в результате этих оценок интегралы катион-катионных взаимодействий хорошо описывают концентрационные зависимости температур Кюри железо-ванадиевых, марганец-ванадиевых [52,53], марганец-хромовых [44], магниевых [11] кобальтовых, никелевых [10] и медной [54] шпинелей. Разногласие с экспериментальными величинами наблюдается в ферритах с неколлинеарным упорядочением спинов В-катионов, таких как Li-Cr-ферриты, FeNiCrO_4 и Co_2UO_4 .

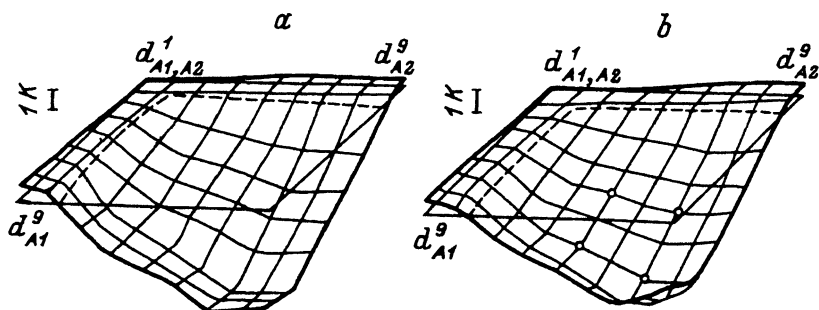


Рис. 5. Зависимость интеграла косвенного обменного взаимодействия А-катионов от числа электронов в $3d$ -оболочках А1- и А2-катионов в структуре шпинели при промежуточном В(d^1)-катионе (а) и В(d^5)-катионе (б).

6. Температура Кюри ферритов-шпинелей

Температура Кюри многоподрешеточного ферримагнетика определяется значениями обменных взаимодействий, действующих в кристалле, и существенно зависит от соотношения между ними. Например, для четырехподрешеточного ферримагнетика температура Кюри связана с параметрами обмена следующим уравнением [55]:

$$T_c^4 + AT_c^3 + BT_c^2 + CT_c + D = 0, \quad (10)$$

где

$$A = \frac{2}{3k} \sum_{i=1}^4 (-I_{ii})\sigma_i,$$

$$B = \left(\frac{2}{3k}\right)^2 \sum_{i \neq j=1}^4 (I_{ii}I_{jj} - I_{ij}I_{ji})\sigma_i\sigma_j,$$

$$C = \left(\frac{2}{3k}\right)^3 \sum_{i \neq j \neq k=1}^4 \left(-I_{ii}I_{jj}I_{kk} - I_{ij}I_{jk}I_{ki} + I_{ii}I_{jk}I_{kj}\right)\sigma_i\sigma_j\sigma_k,$$

$$D = \left(\frac{2}{3k}\right)^4 \sum_{i \neq j \neq k \neq l}^4 \left(I_{ii}I_{jj}I_{kk}I_{ll} - I_{ij}I_{jk}I_{kl}I_{li} + I_{ii}I_{jk}I_{kl}I_{lj} - \right. \\ \left. - I_{ii}I_{jj}I_{kl}I_{lk} + I_{ij}I_{ji}I_{kl}I_{lk}\right)\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l,$$

$I_{ij} = n_{jl}z_{il}J_{ij}$, $\sigma_i = S_i(S_i+1)$, n_{jl} — концентрация катионов сорта j в кристаллографической подрешетке l , z_{il} — число ближайших катионов l -й подрешетки относительно катиона i , J_{ij} — интеграл катион-катионного обменного взаимодействия (3).

Способность предсказать обменные взаимодействия двух катионов, отмеченная выше, и наличие связи (10) непосредственно приводят к возможности прогнозирования температуры Кюри для феррита произвольного состава. На рис. 6 показаны примеры предсказания температуры Кюри для двух- и трехподрешеточных ферритов-шпинелей. Эти результаты получены для неискаженной структуры шпинели с коллинеарной магнитной структурой. Точки на поверхностях (рис. 6) получили экспериментальное подтверждение: $(Mn^{2+})[U_2^{3+}]O_4$, $(Fe^{2+})[U_2^{3+}]O_4$, $(Co^{2+})[U_2^{3+}]O_4$, $(Fe^{2+})[Fe^{2+}U^{4+}]O_4$ и $(Fe^{2+})[Fe^{3+}U^{3+}]O_4$ [52,53]; $MnFe_2O_4$ и $MnCrFeO_4$ [44]; $(Fe^{2+})[Fe^{3+}Cr^{3+}]O_4$ [6]; $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [56]; $MgFe_2O_4$, Fe_3O_4 , Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ [54]. Наибольшее разногласие ($\sim 10\%$) наблюдается для $MgFe_2O_4$, что можно отнести к неопределенности катионного распределения в этом феррите. Согласие с экспериментом еще раз свидетельствует о том, что параметры электронного переноса лиганд-катион не только позволяют провести детальный

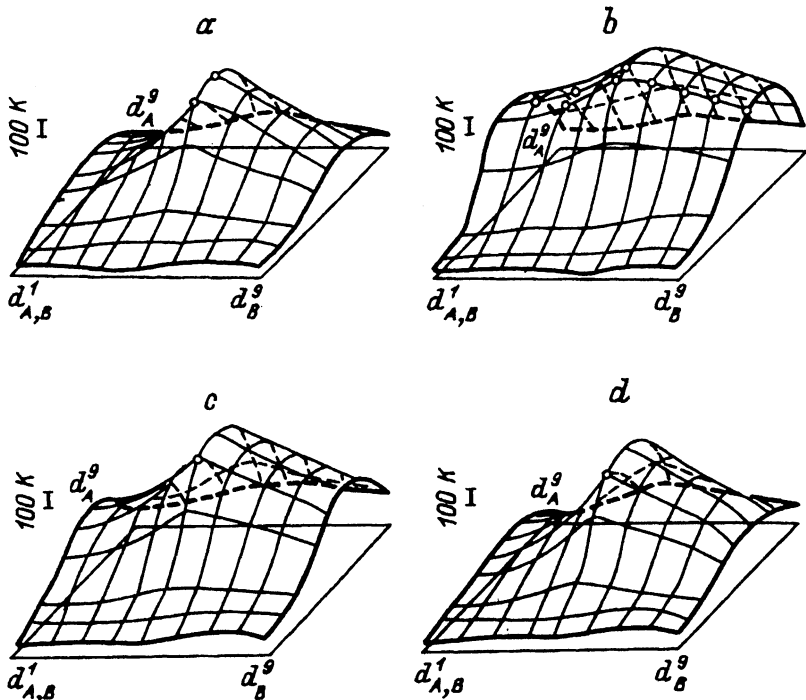


Рис. 6. Зависимость температуры Кюри от числа электронов в $3d$ -оболочке катионов, формирующих оксидную шпинель $(d^n)[d^n d^3]O_4$ (a), $(d^n)[d^n d^5]O_4$ (b), $(d^n)[d^n d^7]O_4$ (c) и $(d^n)[d^n d^9]O_4$ (d).

анализ формирования обменных взаимодействий, но и выступают базисными параметрами при прогнозировании свойств шпинелей с произвольным сортом и распределением катионов.

Конкретная структура магнитодиэлектрика характеризуется весьма ограниченным набором параметров электронного переноса лиганд-катион, а связь их с интегралами обмена дает возможность моделирования последних для катионов с произвольным числом d -электронов. Слабая зависимость параметра электронного переноса от сорта катиона для конкретной структуры кристалла и характерные зависимости интеграла внутриатомного обмена и энергии электронного возбуждения лиганд-катион от числа электронов в d -оболочке катионов составляют основу прогнозирования и позволяют существенно упростить задачу предсказания косвенных взаимодействий и некоторых магнитных свойств.

Предлагаемый в работе подход не рассматривает такие эффекты, как искажение решетки, вклад S -оболочек и несвязывающих орбиталей ионов, неколлинеарность спинов, возбужденные состояния и прямой обмен катионов. Конечно же, все эти эффекты дадут свой вклад в обменные взаимодействия. Но заселенность d -орбиталей влияет не только на величину, но и на знак взаимодействия и поэтому является определяющим фактором. Отмеченные выше эффекты будут развиваться на фоне уже учтенных взаимодействий как эффекты следующего порядка малости. Заметим, что соотношение (3) с учетом (1), (2) явля-

ется аналитическим выражением правил Гуденафа-Канамори [55] для оценки силы и характера обменного взаимодействия пары катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки, грант 1F0078.

Список литературы

- [1] Неель Л. // Сб. «Антиферромагнетизм». М.: ИЛ, 1956. С. 56–84.
- [2] Anderson P.W. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 1. P. 2–13.
- [3] Sawatzky G.A., Geertsma W., Haas C. // J. M. M. M. 1976. V. 3. P. 37–45.
- [4] Еремин М.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 423–432.
- [5] Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 352 с.
- [6] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
- [7] Eremin M.V., Rakitin Yu.V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1977. V. 82. N 1. P. 221–228.
- [8] Toffield B.C. // J. de Phys. 1976. V. C6. N 12. P. 539–570.
- [9] Owen J., Thornley J.H.M. // Rep. Progr. Phys. 1966. V. 29. P. 675–723.
- [10] Bayukov O.A., Ikonnikov V.P., Savitskii A.F. // Phys. Stat. Sol. (b). V. 150. N 1. P. 269–274.
- [11] Balaev A.D., Bayukov O.A., Savitskii A.F. // Phys. Stat. Sol. (b). V. 152. N 2. P. 639–644.
- [12] Вайнштейн В.К., Фридкин В.М., Индербом В.Л. Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979. 360 с.
- [13] Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 253 с.
- [14] McClure D.S. // Sol. St. Phys. 1959. V. 9. P. 399–525.
- [15] Tanabe Y., Sugano S. // J. Phys. Soc. Jap. 1954. V. 9. N 5. P. 766–779.
- [16] Tossel J.A., Uaugher D.J., Johnson K.H. // Nature. 1973. V. 244. N 133. P. 42–45.
- [17] Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферритмагнетиках. Киев: Наукова думка, 1985. 197 с.
- [18] Tippins H.H. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 1. P. 126–135.
- [19] Laan G., Zaamen J., Sawatzky G.A., Karnatak R., Estava J.U. // Sol. St. Comm. 1985. V. 56. N 8. P. 673–676.
- [20] Blazey K.W. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 5. P. 2273–2280.
- [21] Kahn F.J., Pershan P.S., Remeica J.P. // Phys. Rev. 1969. V. 186. N 3. P. 891–918.
- [22] Fuijiori A., Minomi F. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 957–971.
- [23] Еремин М.В. // Сб. «Спектроскопия кристаллов». Л.: Наука, 1978. С. 39–45.
- [24] Weakliem H.A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 8. P. 2117.
- [25] Еремин М.В. // Сб. «Спектроскопия кристаллов». Л.: Наука, 1985. С. 150–171.
- [26] Owen J., Harris E.A. Electron paramagnetic resonance. N. Y.; London, 1972. 427 p.
- [27] Anderson P.W. // Sol. St. Phys. 1963. V. 14. P. 99–214.
- [28] De John L.J., Block R. // Physica B+C 1975. V. 79. N 6. P. 568–593.
- [29] Krebe J.J. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 3. P. 1137–1139.
- [30] De John L.J., Mieda A.R. // Adv. Phys. 1974. N 1. P. 2–260.
- [31] Ferguson J., Gudel H.U., Krausz E.R., Guggenheim H.J. // Mol. Phys. 1974. V. 28. N 4. P. 893–904.
- [32] Ferguson J., Guggenheim H.J., Tanabe Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. N. 4. P. 692–704.
- [33] Ferguson J., Guggenheim H.J., Tanabe Y. // Appl. Phys. 1965. V. 36. N 3. P. 1046–1047.
- [34] Huang N.L. // Phys. Rev. 1967. V. 164. N 2. P. 636–641.
- [35] Ferguson J., Guggenheim H.J., Tanabe Y. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 4. P. 1134–1141.
- [36] Ferguson J., Guggenheim H.J., Tanabe Y. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. N 8. P. 737–738.
- [37] Ferguson J., Guggenheim H.J., Krouse E.R. // J. Phys. C. 1971. V. 4. N 13. P. 1866–1873.
- [38] Ferre J., Regus M. // Sol. St. Comm. 1978. V. 26. N 4. P. 225–228.
- [39] Sawatzky G.A., van der Woude F. // J. Phys. Colloq. 1974. V. 35. P. 47–60.
- [40] Simanek E., Huang N.L., Orbach R. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 3. P. 1072–1073.
- [41] Taylor D.R., Owen J., Wanklyn B.M. // J. Phys. 1973. V. 6. N 16. P. 2592–2610.

- [42] Boekema G.A., van der Woude F., Sawatsky G.A. // *Int. J. Magn.* 1972. V. 3. N 4. P. 341-348.
- [43] Roth W.L. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1964. V. 25. N 1. P. 1-10.
- [44] Дмитриева Е.В., Любутин И.С., Покровский Б.И., Бондарева Н.Д. // *ЖЭТФ*. 1972. Т. 63. № 4. С. 1343-1352.
- [45] Pickart S.J., Hathana R. // *Phys. Rev.* 1959. V. 116. N 2. P. 317-322.
- [46] Srivastava C.M., Srinivasan G., Nanadukar N.G. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 19. N 1. P. 499-508.
- [47] De Grave E., Dauve C., Govard A., De Sitter J. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1976. V. 73. N 2. P. 527-532.
- [48] Morel J.P. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1967. V. 28. N 4. P. 629-634.
- [49] Stadnik Z.M., Zarek W. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1979. V. 91. N 1. P. K83-K85.
- [50] Жиляков С.М., Найден Е.П. *Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков*. Томск, ТГУ, 1990. 225 с.
- [51] Piekoszewski J., Dobrowski L., Suwalski J. // *Sol. St. Comm.* 1975. V. 16. N 1. P. 75-77.
- [52] Rogers D.S., Arnott R.J., Wold A., Goodenough J.B. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1963. V. 24. N 3. P. 347-360.
- [53] Riedel E., Koehler J. // *Hyperfine Interactions*. 1986. V. 28. N 1-4. P. 729-732.
- [54] Смит Я., Вейн Х. *Ферриты*. М.: ИЛ, 1962. 504 с.
- [55] Крупичка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. Т. 1. М.: Мир, 1976. 355 с.
- [56] Петраковский Г.А., Селезнев В.Н., Саблина К.А., Протопопова Л.М. // *ФТТ*. 1969. Т. 11. № 1. С. 11-16.

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

Поступило в Редакцию
25 ноября 1993 г.