

ОСОБЕННОСТИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТАХ В УСЛОВИЯХ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

В.Д.Дорошев, С.Ф.Иванов, А.Н.Молчанов, А.С.Москвин

Методом ЯМР ^{57}Fe впервые исследовано влияние высоких гидростатических давлений на сверхтонкие взаимодействия в редкоземельных ортоферритах при $T = 4,2$ К. Обнаружена новая закономерность, заключающаяся в сильной зависимости барического коэффициента сверхтонкого поля (вплоть до смены знака) от угла связи в цепочке $\text{Fe}^{3+} \uparrow - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+} \downarrow$.

В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о влиянии всестороннего сжатия на сверхтонкие (СТ) поля на ядрах в магнитоупорядоченных оксидах (ортоферритах, ферритах-гранатах, шпинелях и др.), при низких (гелиевых) температурах. Известные исследования (например, обзор ¹) выполнены при комнатной температуре, сопоставимой с температурой магнитного упорядочения T_N изученных соединений. Поэтому опубликованные ранее результаты отражают тривиальный факт изменения подрешеточной намагниченности вследствие изменения T_N под давлением. Для получения данных непосредственно о сверхтонких взаимодействиях (СТВ), т. е. об изменении спиновой плотности на ядре в результате приложения давления, измерения должны быть проведены при $T \ll T_N$, что обычно соответствует гелиевому диапазону температур.

Предлагаемая работа частично восполняет этот пробел. Нами впервые исследованы СТВ в редкоземельных ортоферритах RFeO_3 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) методом ЯМР ^{57}Fe при $T = 4,2$ К и наложении гидростатических давлений до 17 кбар. Выбор соединений RFeO_3 не случаен — именно в ряду этих модельных кристаллов с хорошо изученными магнитными свойствами и кристаллической структурой достигнуты наибольшие успехи в теоретическом объяснении СТВ для S -ионов Fe^{3+} при нормальном давлении ²⁻⁴ и, кроме того, имеются экспериментальные ЯГР-данные при $T = 300$ К и давлениях до 150 кбар ⁵.

Измерения СТ полей на ядрах ^{57}Fe выполнены методом спинового эха Хана; для увеличения точности производилось интегрирование эхо-сигнала и статическая обработка спектров. Высокие давления создавались в контейнере типа "цилиндр-поршень" с малоемкостным высоковольтным обжоратором, величина давления измерялась непосредственно при 4,2 К цифровым ЯМР-манометром ⁶.

На рис. 1 представлены измеренные значения барического коэффициента модуля СТ поля $d |H_n| / dP$ в функции атомного номера редкой земли. Неожиданная особенность этих данных — сильная зависимость величины барического коэффициента от атомного номера (вплоть до изменения знака коэффициента). Для ортоферритов легких РЗ элементов наблюдается большой положительный барический коэффициент, а для ортоферритов тяжелых — небольшой отрицательный. Изменение знака происходит при $Z = 68 - 69$. Интересно сопоставить полученные данные с результатами ⁵ измерения $d |H_n| / dP$ при 300 К методом ЯГР. В ⁵ для ортоферритов $\text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$ и Tm получено приблизительно одинаковое значение $+9 \cdot 10^{-2}$ кЭ/кбар. Эта величина в $4 \div 6$ раз превосходит значения, полученные нами при 4,2 К для PrFeO_3 и GdFeO_3 , и не согласуется по знаку с результатом для TmFeO_3 . Таким образом, данные ⁵, как считают и сами авторы, отражают в основном рост T_N под давлением, а не изменение константы СТВ.

Покажем, что обнаруженная особенность не обусловлена индивидуальными свойствами РЗ ионов либо различием магнитных структур при 4,2 К ($G_z F_x$ или $G_x F_z$), а объясняется в рамках современной теории СТВ в магнитных оксидах ^{2, 4, 7} при учете закономерностей изменения кристаллической структуры в ряду ортоферритов ⁸.

Метод ЛКАО для описания волновых функций валентных электронов позволяет представить СТ поле в виде суммы трех слагаемых с наглядным физическим смыслом:

$$H_n = H_{\text{своб}} S/S_0 + H_{\text{ков}} + H_{\text{кств}} \quad (1)$$

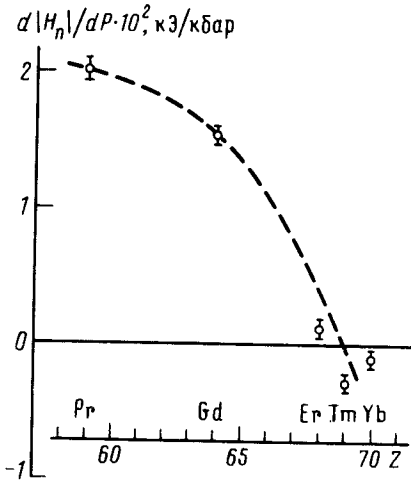


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость барического коэффициента модуля сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe в редкоземельных ортоферритах от атомного номера редкой земли. $T = 4,2 \text{ K}$

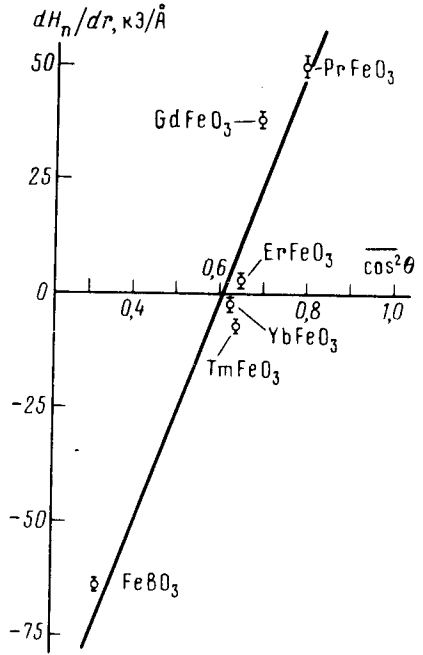


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $dH_n/dr_{\text{Fe-O}}$ от среднего значения квадрата косинуса угла связи $\text{Fe}^{3+\uparrow}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+\downarrow}$. Прямая линия – расчет в приближении ЛКАО при $r_{\text{Fe-O}} \approx 2 \text{ \AA}$; точки – эксперимент для RFeO_3 и FeBO_3 при $T = 4,2 \text{ K}$

Первое, преобладающее слагаемое – это отрицательное контактное поле, модифицированное в результате изменения (уменьшения) спина S центрального иона $\text{Fe}^{3+\uparrow}$ в октаэдрическом комплексе $\text{Fe}^{3+\uparrow}-6\text{O}^{2-}$ (для свободного иона с $S_0 = 5/2$ $H_{\text{своб}} = -630 \text{ кЭ}$). Второе слагаемое – положительный ковалентный вклад в СТ поле, в основном определяемый переносом заряда в номинально пустую $4s$ -оболочку иона $\text{Fe}^{3+\uparrow}$. Поскольку с уменьшением расстояния катион-анион $r_{\text{Fe-O}}$ (ростом давления) ковалентность возрастает, то спин S уменьшается, а $H_{\text{ков}}$ растет. Следовательно, эти вклады, зависящие только от $r_{\text{Fe-O}}$, действуют согласованно, приводя к уменьшению $|H_n|$. Интересной особенностью кристаллической структуры RFeO_3 является очень слабая зависимость $r_{\text{Fe-O}}$ от ионного радиуса РЗ иона⁸. Поэтому с большой степенью точности можно считать, что $d(H_{\text{своб}} S/S_0 + H_{\text{ков}})/dr = \text{const}$. Численные расчеты⁷ радиальной зависимости H_n приводят к значению

$$d(H_{\text{своб}} S/S_0 + H_{\text{ков}})/dr \approx -215 \text{ кЭ/\AA} \quad (2)$$

для всех ортоферритов при $r_{\text{Fe-O}} \approx 2 \text{ \AA}$.

Третье слагаемое – это косвенное СТ поле, возникающее в результате переноса (делокализации) спиновой плотности от окружающих ионов $\text{Fe}^{3+\downarrow}$ к центральному иону $\text{Fe}^{3+\uparrow}$ в расширенном комплексе $\text{Fe}^{3+\uparrow}-6\text{O}^{2-}-6\text{Fe}^{3+\downarrow}$. При антиферромагнитном упорядочении

$H_{\text{кств}}$ совпадает по знаку с $H_{\text{своб}}$, приводя к увеличению $|H_n|$ с ростом давления. Кроме "нормальной" зависимости модуля $H_{\text{кств}}$ от $r_{\text{Fe-O}}$ для этого вклада характерна зависимость от угла связи θ в цепочке $\text{Fe}^{3+} \uparrow - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+} \downarrow$, так что согласно ⁷

$$dH_{\text{кств}}/dr \approx + 315 \{ (1 - \kappa) \cos^2 \theta + \kappa \} \text{кЭ/\AA} . \quad (3)$$

Здесь $\kappa = A_\pi/A_\sigma$, A_σ и A_π — ковалентные параметры; $A_\sigma = B_\sigma + S_\sigma$, $A_\pi = B_\pi + S_\pi$; S_σ — интеграл перекрывания $\langle d_{z^2} | p_z \rangle$, S_π — интеграл $\langle d_{xz} | p_x \rangle$, B_σ и B_π — параметры переноса $p_z \rightarrow d_{z^2}$ и $p_x \rightarrow d_{xz}$, соответственно.

Для RFeO_3 обнаружена сильная зависимость угла θ от ионного радиуса РЗ иона ^{2, 9}. Так, при переходе от $\text{R} = \text{La}$ к Lu значение θ изменяется от 157° до 142° . Эта особенность кристаллической структуры является главной причиной изменений в ряду RFeO_3 значения T_N , H_n при $P = 0$ ²⁻⁴ и, как будет показано в данной работе, значения dH_n/dP . Полагая, что κ слабо изменяется с давлением, и используя для него значение $\kappa = 0,19$, найденное при нормальном давлении из зависимости $T_N (\cos^2 \theta)^2$, мы можем, суммируя (2) и (3), получить результирующее соотношение:

$$dH_n/dr \approx (-155 + 255 \cos^2 \theta) \text{кЭ/\AA} . \quad (4)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные данные в функции $\cos^2 \theta$ вместе с теоретической зависимостью (4). При этом использовалось оценочное значение $dr/dP = -4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/кбар}$ ⁹. Можно отметить хорошее соответствие данных как в отношении угла $\theta_k \approx 141^\circ$, при котором компенсируются вклады (2) и (3), так и в отношении наклона зависимостей.

Для проверки универсальности полученной зависимости мы нанесли на рис. 2 данные для ромбоэдрического слабого ферромагнетика FeVO_3 , у которого расстояние $r_{\text{Fe-O}}$ практически такое же, как и у RFeO_3 , но угол связи существенно меньше: $\theta = 125^\circ$. Видно, что большой отрицательный барический коэффициент частоты ЯМР в FeVO_3 ⁶ также удовлетворительно объясняется зависимостью (4).

Таким образом, в работе показано, что в магнитоупорядоченных оксидах зависимость СТ поля от давления, определяемая радиальными эффектами, существенно зависит также от угловой геометрии обменных связей. По этой причине интерпретацию ¹⁰ экспериментальных данных ⁵ следует признать некорректной — авторы ¹⁰ полностью пренебрегли угловой зависимостью косвенного СТ поля.

Авторы признательны А.М.Кадомцевой и Р.З.Левитину за интерес к работе и обсуждение результатов.

Литература

1. Николаев И.Н. ФТТ, 1981, 23, 1788.
2. Boekema C., van der Woude F., Sawatzky G.A. Int. J. Magnet., 1972, 3, 341.
3. Дорошев В.Д., Клочан В.А., Ковтун Н.М., Соловьев Е.Е. ФТТ, 1975, 17, 2268.
4. Москвин А.С., Ованесян Н.С., Труханов В.А. Препринт ИХФ АН СССР, Черногоровка, 1976, 31 с.
5. Halasa N.A., De Pasquali G., Drickamer H.G. Phys. Rev. B, 1974, 10, 154.
6. Дорошев В.Д., Ковтун Н.М., Молчанов А.Н., Прокопов А.Р. Автоматизированный ЯМР-манометр для измерения высоких давлений при низких температурах. Деп. в ВИНТИ, 1986, № 2915 — В, 50 с.
7. Sawatzky G.A., Boekema C., van der Woude F. Proc. Conf. Mössb. Spectr., Dresden, 1971, 1, 238.
8. Marezio M., Remeika J.P., Dernier P.D. Acta Cryst., 1970, B26, 2008.
9. Solid State Physics / ed. F.Seitz, D.Turnbull. — New York, London: Academic Press, 1966, 19, 381 .р.
10. Boekema C., van der Woude F., Sawatzky G.A. Phys. Rev. B, 1975, 11, 705.