

НЕКОЛЛИНЕАРНЫЕ СПИНОВЫЕ КОНФИГУРАЦИИ В ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$

И. С. Любутин, А. П. Додокки

Анализируя величины магнитных моментов ферритов-гранатов, замещенных немагнитными ионами, Геллер с сотрудниками [1] сделал вывод о возможности существования угловых спиновых конфигураций в таких системах. Новик [2] рассмотрел соотношение между интегралами обмена внутри- и междошрешеточных взаимодействий и показал, что минимуму энергии соответствует неколлинеарное расположение спинов тех ионов, которые в ближайшем окружении имеют только один магнитный ион или совсем не имеют магнитных соседей.

В настоящей работе сообщается об экспериментальном обнаружении неколлинеарных конфигураций магнитных моментов ионов Fe^{3+} в d -подрешетке замещенных ферритов-гранатов $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Fe_{2-x}Sn_x](Fe_3)O_{12}$.

Нами исследовались мессбауэровские спектры ядер Sn^{119} в этой системе гранатов для различных замещений ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ и $0,9$) и температур (от 4,2 до 600 °К). Была построена температурная зависимость эффективных магнитных полей на ядрах олова $H_{эфф}^S(T)$ (рис. 1) и определены величины $H_{эфф}^S$ при 0 °К.

Ранее было показано, что магнитное поле на ионах олова, которые располагаются в σ -подрешетке ферритов-гранатов, создается ближайшими ионами железа Fe^{3+} в d -подрешетке [3 – 5].

В гранатах $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Fe_{2-x}Sn_x](Fe_3)O_{12}$ число ионов железа в d -подрешетке с ростом замещения не меняется. Однако d -ионы железа занимают магнитно неэквивалентные положения, обусловленные различным ближайшим окружением. Всего имеется пять неэквивалентных d -положений, для которых числа ближайших магнитных ионов Fe^{3+} в σ -подрешетке равны $k = 4, 3, 2, 1, 0$. Вокруг иона олова располагаются лишь четыре вида неэквивалентных d -ионов железа ($k = 4$ исключается).

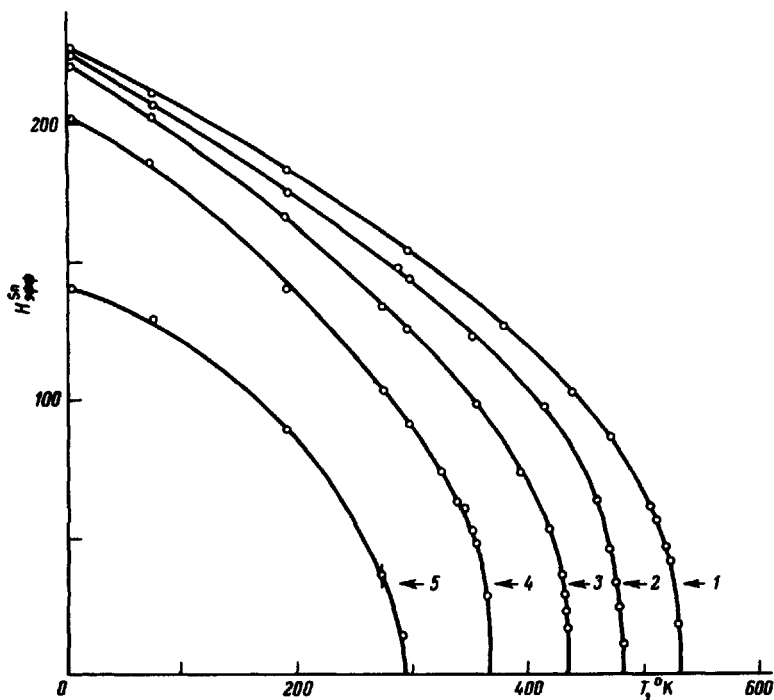


Рис. 1. Температурная зависимость сверхтонких магнитных полей на ядрах Sn^{119} в ферритах-гранатах $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Fe_{2-x}Sn_x](Fe_3)O_{12}$ для разных x : 1 - $x = 0,1$; 2 - $x = 0,3$; 3 - $x = 0,5$; 4 - $x = 0,7$; 5 - $x = 0,9$

Вклад в поле на олове $H_{\Phi\Phi}^{Sn}$ от каждого типа неэквивалентных d -ионов железа пропорционален среднему значению магнитного момента данного d -иона, M_k , и вероятности $P(k)$ найти этот тип d -ионов в ближайшем окружении олова. Суммарное среднее поле на олове является векторной суммой всех вкладов от четырех соседних d -ионов Fe^{3+} и совпадает с направлением полного магнитного момента d -подрешетки [4]. Проекции векторов M_k на это направление задаются коэффициентами $\cos \theta_k$, где θ_k - угол между направлением магнитного момента d -иона Fe^{3+} с числом магнитных σ -соседей, равным k и направлением полной намагниченности d -подрешетки.

Формула, дающая величину магнитного поля на олове при любой концентрации x и температуре T , может быть записана в виде:

$$H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}(x, T) = H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}(0, 0) \sum_{k=0}^3 a_k \cos \theta_k P(k) \bar{M}_k(T). \quad (1)$$

Здесь $\sum_{k=0}^3 P(k) = 1$, а $\bar{M}_k(T) = M_k(T)/M_k(0)$. Коэффициенты a_k учитывают механизм индуцирования магнитного поля на олове ионами железа в том случае, если он для разных неэквивалентных d -ионов Fe^{3+} различен [6].

Данные по кристаллической структуре гранатов показывают, что изменения геометрии ближайшего окружения a - и d -ионов за счет размеров замещающих ионов незначительны и составляют лишь доли процента [7]. Кроме того, эксперименты показали, что значения полей $H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}$ в иттриевых и гадолиниевых ферритах-гранатах одинаковы [8] несмотря на некоторое различие размеров входящих катионов. Следовательно, в нашей системе ферритов-гранатов изменением поля $H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}$ за счет искажений окружения ионов Sn^{4+} с ростом замещения можно пренебречь. Коэффициенты a_k в нашем случае по-видимому не будут зависеть от степени замещения x и все должны быть равны единице: $a_3 = a_2 = a_1 = a_0 = 1$.

Особенно простой вид формула (1) принимает при $T = 0^\circ\text{K}$. В этом случае все $\bar{M}_k = 1$ и поле на олове, приведенное к нулевой концентрации) равно:

$$\bar{H}^{\text{Sn}} = \frac{H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}(x, 0)}{H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}(0, 0)} = P(3) \cos \theta_3 + P(2) \cos \theta_2 + P(1) \cos \theta_1 + P(0) \cos \theta_0. \quad (2)$$

На рис. 2 показана экспериментальная зависимость \bar{H}^{Sn} от x и расчетные кривые, полученные при помощи формулы (2).

В случае коллинеарного расположения спинов всех ионов железа в d -подрешетке поле \bar{H}^{Sn} должно просто равняться сумме всех $P(k)$ и, следовательно, не зависеть от x (пунктирная кривая рис. 2). Экспериментальные точки однако сильно отклоняются от такой зависимости. Изменение поля $H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}$ за счет появления дипольных вкладов в этой системе гранатов исключается. Об этом свидетельствуют измерения электрических квадрупольных взаимодействий и магнитных полей на ядрах железа в зависимости от концентрации [9]. К тому же при $T=0^\circ\text{K}$ все $\bar{M}_k = 1$ и магнитная симметрия окружения атомов Sn сохраняется.

Наблюдаемую экспериментальную зависимость $\bar{H}^{\text{Sn}}(x)$ можно объяснить лишь нарушением коллинеарности магнитных моментов ионов Fe^{3+} в d -подрешетке.

Ионы железа в d -подрешетке, не имеющие совсем магнитных соседей в ближайшем окружении, при низких температурах должны иметь направление магнитного момента, близкое к антипараллельному по отношению к общей намагниченности d -подрешетки, из-за антиферромагнитного внутриводрешеточного обменного взаимодействия [10]. Поэтому их вклад в поле $H_{\text{ЭФФ}}^{\text{Sn}}$ должен быть отрицательным.

d -ионы железа, имеющие одного магнитного соседа в α -подрешетке, взаимодействуют с одним α -ионом Fe^{3+} из ближайшего окружения и с четырьмя d -ионами Fe^{3+} из второй координационной сферы. Относительная ориентация магнитного момента таких ионов определяется конкуренцией энергий междоузельного и внутримолекулярного обменных взаимодействий, первое из которых стремится выстроить магнитные моменты внутри d -подрешетки параллельно, а второе — антипараллельно. В результате этого магнитный момент может расположиться под некоторым углом к направлению общей намагниченности d -подрешетки [2].

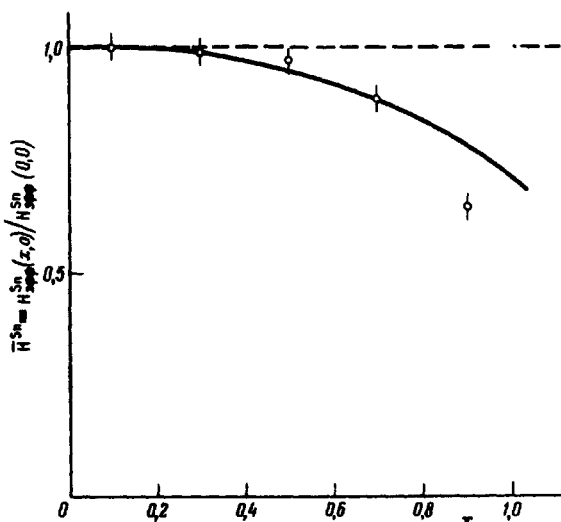


Рис. 2. Зависимость эффективного магнитного поля $H_{эфф}^{Sn}(0^\circ K)$, приведенного к нулевой концентрации, от x : точки — экспериментальные величины; кривые — расчетные значения, полученные с помощью формулы (2). Штриховая кривая — $\theta_3 = \theta_2 = \theta_1 = \theta_0 = 0^\circ$; сплошная кривая — $\theta_3 = \theta_2 = 0^\circ, \theta_1 = 63^\circ, \theta_0 \approx 180^\circ$; ϕ — эксперимент

Для d -ионов железа, имеющих два и более магнитных соседа в ближайшем окружении, междоузельное обменное взаимодействие является доминирующим, и магнитные моменты этих ионов, по-видимому, коллинеарны.

Мы построили несколько расчетных кривых $\bar{H}^{Sn}(x)$ по формуле (2) для различных вариантов углов θ_k . При определенных значениях θ_k экспериментальная зависимость $\bar{H}^{Sn}(x)$ удовлетворительно описывается формулой (2) (см. рис. 2). Некоторые отклонения связаны со статистическим характером рассматриваемого явления и свидетельствуют о том, что углы θ_k , по-видимому, несколько зависят от x .

Для фиксированных x из экспериментальных величин $H_{эфф}^{Sn}$ и с учетом сделанных выше предположений мы нашли наиболее вероятные значения углов θ_k :

$$\begin{aligned} x = 0,7 & \quad \theta_3 = \theta_2 = 0^\circ, \quad \theta_1 = 63^\circ, \quad \theta_0 \approx 180^\circ. \\ x = 0,9 & \quad \theta_3 = \theta_2 = 0^\circ, \quad \theta_1 = 108^\circ, \quad \theta_0 \approx 180^\circ \end{aligned}$$

Совсем недавно Баумингер с сотрудниками [11] анализируя γ -резонансные спектры европия в ферритах-гранатах европия, замещенных скандием, пришел к выводу о вероятном существовании неколлинеарных спиновых конфигураций в этих гранатах.

Авторы благодарны К.П.Белову и Л.М.Беляеву за интерес к работе, М.П.Петрову за дискуссию по поводу дипольных полей и А.Я.Паршину – за помощь в проведении эксперимента в области гелиевых температур

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11 февраля 1972 г.

Литература

- [1] S.Geller, H.J.Williams, G.P.Espinosa, R.C.Sherwood. Bell System Techn. J., 43, 565, 1964.
 - [2] I.Nowik. J. Appl. Phys., 40, 5184, 1969.
 - [3] И.С.Любутин, В.А.Макаров, Е.Ф.Макаров, В.А.Повицкий. Письма в ЖЭТФ, 7, 370, 1968.
 - [4] I.S.Lyubutin. Proceedings of the Conference on the Application of Mossbauer Effect, Hungary, Tihany, 1969.
 - [4] I.Nowik, E.R.Bauminger, J.Hess, A.Mustachi, S.Ofer. Phys. Lett., 34A, 155, 1971.
 - [6] И.Б.Берсукер, И.Я.Огурцов. Ж.Теор. Эксп. химии, 4, 48, 1968.
 - [7] Б.В.Миль. Сб. "Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов", М., Изд. МГУ, 1971, стр. 56.
 - [8] И.С.Любутин. ФТТ, 8, 643, 1966.
 - [9] И.С.Любутин, Е.Ф.Макаров, В.А.Повицкий. ЖЭТФ, 53, 65, 1967.
 - [10] I.Nowik. Phys. Rev., 171, 550, 1968.
 - [11] E.R.Bauminger, I.Nowik, S.Ofer. Phys. Lett., 29A, 328, 1969.
-