

Письма в ЖЭТФ, том 17, вып. 2, стр. 98 – 100

20 января 1973 г.

→ **НАБЛЮДЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЕРОВСКИТАХ
МЕТОДОМ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА**

H. С. Ованесян, B. A. Трухтанов

Известно, что косвенные обменные взаимодействия в окислах переходных металлов обуславливают в основном антиферромагнитную взаимную ориентацию магнитных моментов катионов. Лишь для случая взаимодействия Fe^{3+} – O^{2-} – Cr^{3+} (по линейной цепочке) предсказано в феноменологическом рассмотрении положительное (ферромагнитное) взаимодействие [1]. Однако экспериментально, насколько нам известно, подобное явление не было наблюдено.

Для обнаружения предполагаемого взаимодействия мы исследовали методом ядерного гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра) магнитные поля, индуцированные на ядрах олова Sn^{119} , введенных в малом количестве (2,5 ат. %) в качестве "наблюдателей" в соединение $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Для компенсации валентности добавлялось соответствующее количество ионов Ca^{2+} . В структурах перовскитов ионы Sn^{4+} занимают те же октаэдрические позиции, что и магнитные катионы. Ионы Ca^{2+} поступают в редкоземельную подрешетку. Исследовались четыре соединения с $x = 0; 0,06; 0,13$ и 1. Образцы готовились обычным методом спекания. Структура проверялась по рентгенограммам. Спектры ЯГР всех четырех соединений, снятые при 78°К с источником $\text{Sn}^{119m}\text{O}_2$, приведены на рисунке. Вынесенные положения компонент определены разложением на ЭВМ.

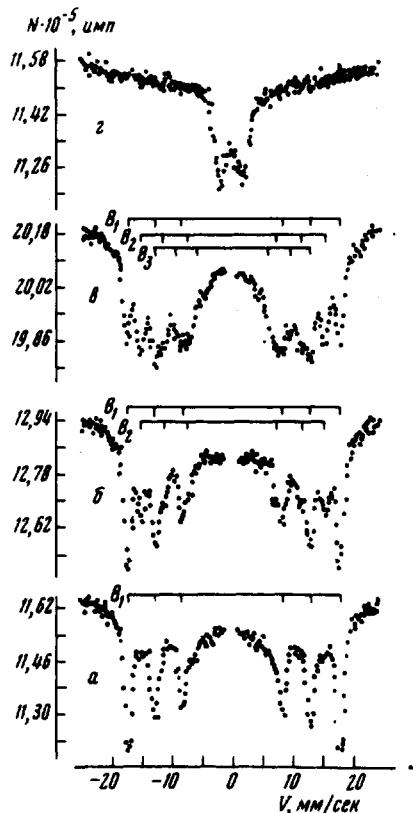
При анализе спектров и идентификации линий мы принимали:

1. Основной вклад в СТ поле на Sn^{119} дает косвенное индуцирование от 6 ближайших соседей (аналогично, напр. [2]).
2. Вклады от каждого из эквивалентных катионов равны и изотропны (известно, например, что для чистого LaFeO_3 связи $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ эквивалентны [3]).
3. Катионы Fe^{3+} и Cr^{3+} в смешанных соединениях ($x = 0,06$ и $x = 0,13$) распределены статистически.

В этом случае компоненты B_1 , B_2 , и B_3 должны относиться к ионам Sn^{4+} с окружением (6Fe), (5Fe1Cr), (4Fe2Cr) соответственно. СТ поле в каждой из этих позиций определится простым соотношением

$$H_n = (6 - n/h_{\text{Fe}} + nh_{\text{Cr}}), \text{ где } n = 0, 1, 2, 6$$

h_{Fe} и h_{Cr} – вклады от каждой связи с Fe^{3+} и Cr^{3+} соответственно.



Спектры ЯГР по Sn^{119} соединения
 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3 + 2,5\% \text{ Sn}$: а – $x = 0$; б –
 $x = 0,06$; в – $x = 0,13$; г – $x = 1$. B_1 , B_2
и B_3 (компоненты СТ полей на ядрах
 Sn^{119} с ближайшим окружением (6Fe),
(5Fe1Cr) и (4Fe2Cr) соответственно

Вклады в спектры от других конфигураций малы и поэтому не рассматриваются. Результаты, полученные для образцов с $x = 0$; $0,06$ и $0,13$ хорошо согласуются и дают средние значения $h_{\text{Fe}} = 42 \pm 0,2 \text{ кэ}$, $h_{\text{Cr}} = 8 \pm 1,5 \text{ кэ}$. При $x = 1$ ($H_6 = 35 \pm 15 \text{ кэ}$) величина $6h_{\text{Cr}} = 48 \pm 9 \text{ кэ}$ близка к экспериментальному значению поля. Максимальное значение поля (компоненты B_1) составляет $H_0 = 252 \pm 0,8 \text{ кэ}$.

Используя методы расчетов СТ взаимодействий по теории молекуллярных орбиталей [4], можно показать, что поля h_{Fe} и h_{Cr} описываются выражением

$$h_{\text{Fe}, \text{Cr}} = 525N^4 \cdot 3f_\sigma \cos^2 \phi \left[- \sum_{n=1}^4 S_{ns} \Phi_{ns}(0) + a_{ss} \Phi_{ss}(0) \right]^2 \text{ кэ},$$

где N – нормировочный множитель, ϕ – сверхобменный угол $\text{Fe}-\text{O}-\text{Sn}$ или $\text{Cr}-\text{O}-\text{Sn}$, $\Phi_{ns}(0)$ – атомные ns -функции олова в области ядра, f_σ – неспаренная спиновая плотность на $2p_\sigma$ -орбите кислорода, S_{ns} – интеграл перекрывания $\langle 2p_\sigma | \Phi_{ns} \rangle$, a_{ss} – параметр ковалентности

связи $2p_\sigma - \Phi_{5s}$. При этом, для связи $\downarrow\text{Fe} - 0$: $f_\sigma = \frac{(y_\sigma^\dagger + S_\sigma)^2}{3} = +0,049$, а для связи $\downarrow\text{Cr} - 0$: $f_\sigma = \frac{(y_\sigma^\dagger + S_\sigma)^2 - (y_\sigma^\dagger + S_\sigma)^2}{3} = -0,007$.

Здесь $S_\sigma = \langle 2p_\sigma | d_\sigma \rangle$, y_σ^\dagger – параметр переноса $p_\sigma^\dagger - d_\sigma^\dagger$. При расчете ϕ принимался равным сверхобменному углу $\text{Fe} - 0 - \text{Fe}$ или $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr} \sim 156^\circ$ [3]. Интегралы перекрывания S_{ns} вычислялись по слейтеровским приближенным функциям. Значения волновых функций

$\Phi_{ns}(0)$ и остальных параметров взяты из работ [5, 4, 6].

Суммарная поляризация $3s$, $4s$ и $5s$ оболочек олова при значении параметра $a_{5s} = 0,25$ дает СТ поля $h_{\text{Fe}} = 41 \pm 2 \text{ кз}$ и $h_{\text{Cr}} = -6 \pm 0,5 \text{ кз}$, т. е. значения близкие к экспериментальным, но взаимно противоположных знаков.

В литературе известны измерения СТ полей, индуцированных на ядрах немагнитных атомов по линейной цепочке магнитный ион – лиганд – немагнитный ион. В частности, измерения с помощью ДЭЯР [6] на ядрах Al^{27} в цепочках $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Al}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Al}^{3+}$ показали, что в этих двух случаях индуцируемые на ядрах Al^{27} магнитные поля имеют взаимно противоположные знаки.

Существенным в нашем эксперименте является тот факт, что вклады h_{Cr} в СТ поле на олове совпадают по знаку со вкладами h_{Fe} . Отсюда следует, что в соответствии с приведенным расчетом магнитные моменты ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в первой координационной сфере олова должны быть направлены в противоположные стороны. Легко видеть, что магнитная структура такого типа реализуется только в том случае, когда сверхобменное взаимодействие $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ имеет положительный знак.

Авторы благодарят В.И.Гольданского за интерес к работе и Г.В.Ионову за помощь в расчетах.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 декабря 1972 г.

Литература

- [1] Д.Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Пер. с англ., Металлургия, 1968, стр. 134.
- [2] В.И.Гольданский, В.А.Трухтанов, М.Н.Девищева, В.Ф.Белов. Письма в ЖЭТФ, 1, 31, 1965; I.Nowik et. al. Phys. Lett., 34A, 155, 1971.
- [3] K.Motida, S.Miyahara. J.Phys. Soc. Japan, 28, 1188, 1970; M.Marezio, J.R.Remeika, P.D.Dernier. Acta Cryst., B26, 2008, 1970.
- [4] G.A.Sawatsky, C.Boekema, F. van der Woude. Proceedings of the Conference on Mößbauerspectrometry, p. 238, Dresden, 1971.
- [5] J.Lees, P.Flinn. J.Chem. Phys., 48, 882, 1968.
- [6] J.Owen. D.R.Taylor. J.Appl. Phys., 39, 791, 1968.