

О величине g -фактора скошенного антиферромагнетика CoCO_3

В. Ф. Мещеряков¹⁾

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики,
119454 Москва, Россия

Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2005 г.

После переработки 28 октября 2005 г.

Экспериментальные данные по намагниченности скошенного антиферромагнетика CoCO_3 ($T_N = 18.1$ К) в парамагнитной области описываются изотропным g -фактором $g_{\parallel} = g_{\perp} = 6.5$, в отличие от анизотропного значения $g_{\parallel} = 3.05$, $g_{\perp} = 4.95$, полученного ранее в измерениях электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при $T = 4.2$ К на ионах Co^{2+} в магниторазбавленных кристаллах. Значения g -фактора, вычисленные в настоящей работе на основании данных по намагниченности в рамках приближений Абрагама–Прайса и молекулярного поля Вейса в магнитоупорядоченной области, соответствуют данным, полученным в измерениях ЭПР. Показано, что отсутствие анизотропии g -фактора при высоких температурах не может быть описано в рамках используемых приближений. Обсуждаются причины наблюдаемых расхождений.

PACS: 71.70.Ch, 74.25.Na, 75.30.Gw, 75.50.Ee

Магнитный момент атомов, находящихся в кристаллической решетке, определяется населенностью магнитных уровней и соответствующими им величинами g -факторов. При высоких температурах, когда расстояние до возбужденного уровня много больше тепловой энергии, величину g -фактора основного состояния можно определить из измерений парамагнитной восприимчивости. Для атомов переходных металлов с орбитальным моментом $L = 0$ проводить измерения g -фактора при высоких температурах можно также путем исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для атомов, у которых в кристаллическом поле окружающих ионов орбитальный момент оказывается незамороженным, из-за малого времени спин-решеточной релаксации, измерения g -фактора методом ЭПР проводят только в магниторазбавленных кристаллах при низких температурах. В этом случае невозможно провести сравнение g -фактора при низких и высоких температурах.

В скошенном антиферромагнетике CoCO_3 ($T_N = 18.1$ К), который обладает кристаллической структурой типа кальцита (пространственная группа D_{3d}^6), ближайшее окружение магнитных ионов обладает осевой симметрией. Орбитальный момент иона Co^{2+} ($L = 3$, $S = 3/2$) в кристаллическом поле окружающих ионов оказывается незамороженным. Несмотря на это, его парамагнитная восприимчи-

вость, измеренная в работе [1] и показанная на рис.1 кружочками, в области температур 80–300 К

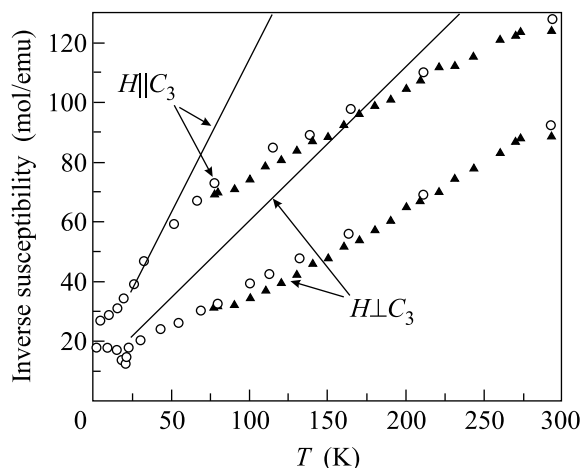


Рис.1. Зависимости $\chi_{\perp}^{-1}(T)$ для $H \perp C_3$ (вверху) и $\chi_{\parallel}^{-1}(T)$ для $H \parallel C_3$ (внизу). \circ – данные из работы [1], \blacktriangle – результаты измерений, полученные на образце, содержащем примесь Fe (0.32 ат.%) и Mn (0.07 ат.%). Сплошные линии построены по формулам (9), (10)

описывается законом Кюри–Вейса с изотропным g -фактором $g = 6.5$. В то же время, g -фактор, измеренный при $T = 4.2$ К с помощью электронного парамагнитного резонанса в изоморфных кристаллах CaCO_3 [2] и CdCO_3 [3] с добавкой Co^{2+} , оказывается сильно анизотропным: $g_{\perp} = 4.82$, $g_{\parallel} = 3.41$ – в первом случае и $g_{\perp} = 4.95$, $g_{\parallel} = 3.05$ – во втором. Эти зна-

¹⁾e-mail: niin@ranet.ru

чения хорошо описываются в рамках приближения Абрагама–Прайса [4] при разных значениях тригональной компоненты кристаллического поля [5]. Отсутствие анизотропии g -фактора при высоких температурах явилось причиной попытки вычислить его непосредственно из данных по намагниченности при температурах ниже точки магнитного перехода. Эти вычисления проводились в рамках приближения молекулярного поля Вейса [6] с использованием волновых функций вблизи основного состояния иона Co^{2+} .

Магнитная структура CoCO_3 описывается двумя магнитными подрешетками, образованными ионами Co^{2+} , занимающими неэквивалентные положения в элементарной ячейке. Магнитные моменты этих ионов лежат в базисной плоскости, перпендикулярной оси C_3 кристалла. Их ближайшее окружение образуют 6 атомов кислорода, которые находятся в углах шестигранной призмы и входят в состав жесткого комплекса CO_3^{2-} . Верхнее и нижнее основания этой призмы представляют собой повернутые на 60° относительно друг друга равносторонние треугольники. Призмы, окружающие эти ионы в неэквивалентных положениях, повернуты на 60° относительно друг друга.

Основное состояние свободного иона кобальта 4F принадлежит конфигурации $3d^7$ и имеет семикратное орбитальное вырождение. Кристаллическое поле и спин-орбитальное взаимодействие расщепляют орбитальные ($L = 3$) и спиновые ($S = 3/2$) уровни на зеемановские дублеты. Полученные при этом волновые функции дублетов для иона Co^{2+} могут быть представлены как линейная комбинация функций вида $|\hat{l}'_z, S_z\rangle$, где $S = 3/2$, а $\hat{l}'_z = 0, \pm 1$ – квантовое число фиктивного оператора углового момента $\alpha \hat{l}'$. Положение уровней и соответствующие им волновые функции, как показано в работе Абрагама и Прайса [4], могут быть вычислены с помощью гамильтониана

$$\begin{aligned} \widehat{W} = & \Delta(1 - \hat{l}'_z{}^2) - \alpha \lambda \hat{l}'_z \widehat{S}_z - \alpha' \lambda (\hat{l}'_x \widehat{S}_x + \hat{l}'_y \widehat{S}_y) - \\ & - \beta (\alpha' \hat{l}'_x + 2 \widehat{S}_x) H_x - \beta (\alpha' \hat{l}'_y + 2 \widehat{S}_y) H_y - \beta (\alpha' \hat{l}'_z + 2 \widehat{S}_z) H_z, \end{aligned} \quad (1)$$

где Δ – величина расщепления основного орбитального триплета тригональной компонентой кристаллического поля, β – магнетон Бора. Для свободного иона Co^{2+} константа спин-орбитальной связи $\lambda = -180 \text{ см}^{-1}$, а $\alpha = \alpha' = 3/2$. Отсутствие равенства коэффициентов α и α' описывает анизотропию спин-орбитального взаимодействия, обусловленную примесью возбужденных состояний иона Co^{2+} . На основании данных по ЭПР [3] в работе [5] показано, что в решетке CdCO_3 $\alpha = 1.86$, $p = (\alpha/\alpha')^2 = 1.4$,

а первое, возбужденное, состояние находится на расстоянии $\approx 300 \text{ см}^{-1}$. Волновая функция основного состояния имеет вид:

$$|\pm\rangle = a|\mp 1, \pm 3/2\rangle + b|0, \pm 1/2\rangle + c|\pm 1, \mp 1/2\rangle. \quad (2)$$

С использованием этого выражения, изотропное обменное взаимодействие $\widehat{H}_{ex} = - \sum_{i < k} J_{ik} \widehat{S}_i \widehat{S}_k$ для свободного иона Co^{2+} может быть переписано через переменные эффективного спина $S' = 1/2$. При этом полагая, что для свободного иона Co^{2+} обменное взаимодействие внутри и между подрешетками A и B является изотропным и равным соответственно J и J^{AB} , а выражения для анизотропных обменных интегралов принимают вид [7]

$$\begin{aligned} \frac{J_{xy}}{J} = \frac{J_{xy}^{AB}}{J^{AB}} &= 4(\sqrt{3}ac + b^2)^2, \\ \frac{J_z}{J} = \frac{J_z^{AB}}{J^{AB}} &= (3a^2 + b^2 - c^2)^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где ось z направлена вдоль оси C_3 кристалла. Также использовалось допущение, при котором антисимметричная часть обменного взаимодействия является как результат преобразования эффективных спинов ионов, занимающих неэквивалентные положения в кристаллической решетке, при переходе в единую систему координат [5]. Поэтому угол поворота ближайшего окружения магнитного иона φ рассматривался как параметр. Тогда обменное взаимодействие в плоскости определяется величиной $J_{xy}^{AB} \cos \varphi$, а антисимметричный обмен – $J_{xy}^{AB} \sin \varphi$. При вычислениях было использовано наблюдаемое соотношение между намагниченностями подрешеток [1]: $M_x^A = M_x^B$, $M_y^A = -M_y^B$, $M_z^A = M_z^B = 0$, при $H \perp C_3$, и $M_x^A = M_x^B = M_y^A = M_y^B = 0$, $M_z^A = M_z^B$ при $H \parallel C_3$.

В приближении молекулярного поля температура магнитного упорядочивания определяется как

$$T_N = \frac{2zJ_{xy} - z_{AB}J_{xy}^{AB}}{8k}, \quad (4)$$

где $z = z_{AB} = 6$ – число ближайших соседей соответственно собственной и соседней подрешеток.

В пределе низких температур $\varepsilon_n^{A,B}/kT \gg 1$, в магнитоупорядоченной области, когда магнитное поле лежит в базисной плоскости вдоль оси x , в линейном приближении по магнитному полю намагниченность описывается выражением

$$M_x = M_{0x} + \chi_{\perp} H_x, \quad (5)$$

где ферромагнитный момент

$$M_{0x} = \frac{Ng_{\perp}\beta}{2} \sin(\varphi/2) \quad (6)$$

не зависит от обмена, а зависит только от взаимной ориентации локального окружения магнитных ионов. Магнитная восприимчивость в этом случае может быть записана в виде

$$\chi_{\perp} = -\frac{Ng_{\perp}^2\beta^2}{z_{AB}J_{xy}^{AB}} \cos^2(\varphi/2). \quad (7)$$

Намагниченность вдоль оси третьего порядка $M_z = \chi_{\parallel} H_z$, где

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2\beta^2}{z_{AB}(J_{xy}^{AB} + J_z^{AB}) + 2z(J_z - J_{xy})}. \quad (8)$$

При высоких температурах намагниченность описывается обычным законом Кюри–Вейса:

$$M_x = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4k(T - \theta_{\perp})} H_x, \quad M_z = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4k(T - \theta_{\parallel})} H_z, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \theta_{\perp} &= \frac{1}{8k}(2zJ_{xy} + z_{AB}J_{xy}^{AB} \cos \varphi), \\ \theta_{\parallel} &= \frac{1}{8k}(2zJ_z + z_{AB}J_z^{AB}). \end{aligned} \quad (10)$$

В то же время, в парамагнитной области, когда магнитное поле лежит в базисной плоскости, атомы обладают магнитными моментами, которые перпендикулярны магнитному полю. Магнитные моменты атомов, занимающих неэквивалентные положения, направлены в противоположные стороны, а их величина определяется как

$$M_y^A = -M_y^B = \frac{Ng_{\perp}^2\beta^2 z_{AB}J_{xy}^{AB} \sin \varphi}{64k^2T^2} H_x. \quad (11)$$

Пользуясь полученными выражениями, справедливыми в предельных случаях высоких и низких температур, можно достаточно просто подобрать параметры для сравнения результатов расчета с экспериментальными данными по намагниченности CoCO_3 , полученными в работе [1]. Для произвольных температур вычисления намагниченности проводилось на основе численных расчетов. При этом мы полагали, что $|J_{xy}^{AB}| \gg |J_{xy}| \cong 0$. Обоснованием этого может служить то, что при увеличении расстояния r между ионами обменное взаимодействие резко падает (для CoCO_3 $r_{AA} = r_{BB} = 4.97 \text{ \AA}$, $r_{AB} = 3.85 \text{ \AA}$). Например, как показано в работе [8], где с помощью ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса изучался спектр обменно-связанных пар Cr^{2+} в Al_2O_3 , для первой пары соседей $J = 300 \text{ см}^{-1}$, а для второй – 83 см^{-1} .

В предельном случае низких температур, используя экспериментальные значения $T_N = 18.1 \text{ К}$, $\chi_{\perp} = 5.3 \cdot 10^{-2} \text{ э.м.е./моль}$, $M_{0x} = 1360 \text{ э.м.е./моль}$, из

(5)–(7) имеем: $J_{xy}^{AB} = -16.6 \text{ см}^{-1}$, $g_{\perp} = 4.55$. Для того чтобы получить экспериментальное значение $\chi_{\parallel} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ э.м.е./моль}$, необходимо подобрать параметры кристаллического поля Δ , p и α в гамильтониане (1). Из них один параметр является произвольным, а остальные два должны соответствовать экспериментальным значениям J_{xy}^{AB} и g_{\perp} . Для нескольких значений параметра p , соответствующим разумному отклонению от величин, полученных из измерений ЭПР, в таблице приведены рассчитанные с помощью гамильтониана (1) параметры, которые были необходимы при вычислении намагниченности. Полученные при низких температурах зависимости для разных значений параметра p практически не отличаются. Сравнение вычисленных значений с экспериментальными проводилось для $p = 1$ и $\varphi = 12.5^\circ$.

Параметры кристаллического поля α , Δ , положения основного, E_g , и возбужденного E_{ex} , уровней значения g -фактора g_{\parallel} , обменных интегралов J^{AB} , J_z^{AB} и коэффициентов a, b, c волновой функции основного состояния для различных p , соответствующие экспериментальным значениям $g_{\perp} = 4.55$ и $J_{xy}^{AB} = -16.6 \text{ см}^{-1}$

p	0.6	1.0	1.4	2
α	1	1.2	1.39	1.6
Δ (см^{-1})	0	-230	-367	-530
E_g (см^{-1})	-540	-634	-716	-816
a	-0.65	-0.59	-0.56	-0.53
b	0.61	0.69	0.73	0.78
c	-0.44	-0.40	-0.37	-0.33
g_{\parallel}	3.31	3.21	3.19	3.07
J^{AB} (см^{-1})	-5.35	-5.12	-5.04	-4.87
J_z^{AB} (см^{-1})	-11.2	-9.89	-9.29	-8.27
E_{ex} (см^{-1})	-244	-375	-478	-612

На рис.2 большими кружками показаны измеренные значения намагниченности: внизу для $H \parallel C_3$ и $T = 4.2 \text{ К}$, а остальные – для $H \perp C_3$ и $T = 4.2 \div 19.2 \text{ К}$. Когда магнитное поле лежало в базисной плоскости, величина ферромагнитного момента определялась по пересечению аппроксимированной в большие магнитные поля линейной зависимости $M(H)$ с осью ординат. Отклонение кривых намагничивания в малых магнитных полях от линейной зависимости связано с наличием в образце доменной структуры. Вычисленные зависимости $M_x(H)$ и $M_z(H)$ для различных температур показаны мелкими кружками. На этом же рисунке сплошные линии для $T = 4.2 \text{ К}$ построены по формулам (5)–(8). Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие с результатами измерений.

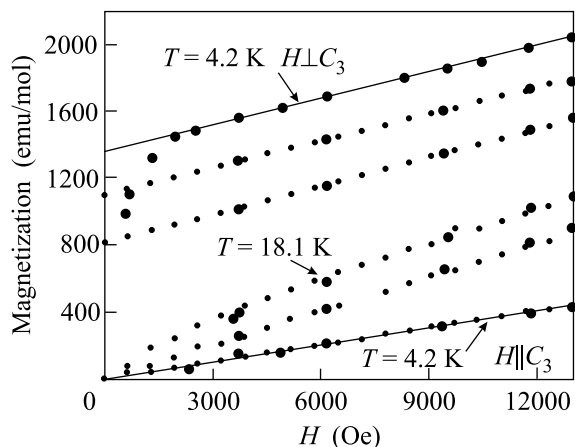


Рис.2. Зависимости $M(H)$, полученные в последовательности сверху вниз, при $T = 4.2, 12.9, 15.5, 18.1, 19.2$ К для $H \perp C_3$, и $T = 4.2$ К для $H \parallel C_3$. ● – данные из работы [1], ● – результаты численных расчетов для $\varphi = 12.5^\circ$, линии вычислены с помощью формул (5)–(8) для $T = 4.2$ К

Температурные зависимости магнитных восприимчивостей χ_\perp и χ_\parallel в области низких температур показаны на рис.3. Вычисления проводились при той

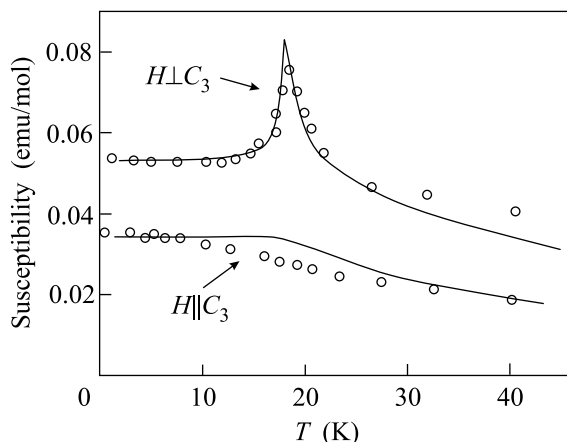


Рис.3. Зависимости $\chi(T)$: сверху – для $H \perp C_3$, внизу – для $H \parallel C_3$. ○ – данные из работы [1], сплошные линии – результаты численного расчета

же величине магнитного поля $H = 13000$ Э, которое использовалось в эксперименте. Экспериментальные значения, показанные кружками, неплохо согласуются с вычисленными (сплошные кривые) вплоть до температур 30 К, включая область магнитного упорядочения. Параметр $\varphi = 12.5^\circ$ вместо 60° оказывается в 5 раз меньше. Следует отметить, что величины g -фактора, полученные в измерениях ЭПР при $T = 4.2$ К в работах [2, 3], соответствует значениям, приведенным в таблице.

Вычисленные по формулам (9), (10) зависимости обратных магнитных восприимчивостей $\chi_\perp^{-1}(T)$ и $\chi_\parallel^{-1}(T)$, полученные в приближении высоких температур, показаны на рис.1 сплошными линиями. По мере повышения температуры отличие экспериментальных результатов от вычисленных увеличивается и становится значительным при $T = 300$ К. Учет возбужденных состояний с меньшей величиной g -фактора [5] приводит к еще большему различию вычисленных и экспериментальных значений.

В наших вычислениях параметр p является произвольным, поэтому необходимо было выяснить, при каких условиях g -фактор может принимать значения $g_\perp \cong g_\parallel = 6.5$. Проведенные исследования показали, что при $\alpha < 3$ и $p < 2$ для $g_\perp = 6.5$ максимально возможная величина $g_\parallel < 3.6$ и, следовательно, при высоких температурах наблюдаемые значения магнитной восприимчивости не могут быть описаны в рамках приближения Абрагама–Прайса. Указанные значения находятся в противоречии с результатами низкотемпературных измерений. При их использовании невозможно добиться совпадения показанных на рис.2, 3 рассчитанных зависимостей с экспериментальными даже при произвольном выборе величин обменного взаимодействия.

Поскольку при низких температурах теоретические зависимости неплохо описывают экспериментальные кривые, а значения g -фактора соответствуют данным ЭПР, полученным на магнитоизлученных образцах, это отличие представляется достаточно неожиданным. Поэтому была предпринята попытка выяснить причины наблюдаемого отклонения рассчитанных кривых от экспериментальных. Одной из них могло быть наличие в образцах примеси Mn^{2+} или Fe^{2+} в количестве нескольких процентов. Как было показано ранее [9], эти примеси существенно влияли на спектр антиферромагнитного резонанса в $CoCO_3$. Поэтому на вибрационном магнетометре были повторены измерения намагниченности в области высоких температур на образце $CoCO_3$, где содержание примеси составляло менее 1% ($Mn^{2+} - 0.07$ ат.%, а $Fe^{2+} - 0.32$ ат.%). Результаты этих измерений, показанные на рис.1 треугольниками, практически совпадают с данными, полученными в работе [1], что говорит о малой вероятности этого предположения.

Таким образом, результаты проведенных вычислений, данные по ЭПР в магнитоизлученных кристаллах и дополнительные измерения магнитной восприимчивости с контролируемым количеством примеси позволяют утверждать, что при низких температурах g -фактор является сильно анизотропным, а при высоких температурах величина g -фактора силь-

но меняется и его анизотропия становится пренебрежимо малой.

Следует отметить одно важное обстоятельство: отсутствие анизотропии g -фактора при высоких температурах. Этот факт может оказаться решающим для выяснения причины наблюдаемого несоответствия рассчитанных зависимостей с экспериментальными. В приближении Абрагама–Прайса отсутствие анизотропии соответствует условиям $\Delta = 0$, $\alpha = \alpha'$. Вычисления показывают, что при этих значениях параметров для $g = 6.5$ величина $\alpha = 4.7$, что почти в три раза превышает значение $\alpha = 1.5$ для свободного иона Co^{2+} . Хотя в данном веществе никаких структурных переходов не наблюдается, тем не менее, причиной этого может служить поведение кристаллического окружения при повышении температуры. В теории кристаллического поля предполагается, что электрическое поле, создаваемое лигандами, в качестве которых служат анионы кислорода, является постоянным и не зависит от температуры. На самом деле анионы кислорода, образующие жесткий комплекс CO_3^{2-} , участвуют в локальных колебаниях, из которых наиболее низко активационным является вращение этого комплекса как целого. Энергия этих колебаний в CaCO_3 составляет менее 100 см^{-1} [10]. При достаточно большой амплитуде этих колебаний создаваемая этим окружением анизотропия становится пренебрежимо малой. Возможно, эти колебания влияют на величину угла φ , эффективная величина которого зависит от константы спин-орбитального взаимодействия. Влияние кристаллической решетки может проявляться также в том, что по мере повышения температуры происходят аномально сильные из-

менения локального окружения иона Co^{2+} . Локальные искажения, как показано в работе [11], могут значительно менять величину g -фактора иона Co^{2+} и приводить к изменению угла определяющего величину ферромагнитного момента.

Автор благодарен В. П. Сиротинкину за проведенный анализ образцов на содержание примесей.

1. А. С. Боровик-Романов, В. И. Ожогин, *ЖЭТФ* **39**, 27 (1960).
2. А. А. Антипин, В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, *ФТТ* **6**, 2178 (1964).
3. А. С. Боровик-Романов, Н. Ю. Икорникова, В. Ф. Мещеряков, Е. Г. Рудашевский, *Кристаллография* **12**, 488 (1967).
4. А. Abragam and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A* **206**, 173 (1951).
5. В. Ф. Мещеряков, *ЖЭТФ* **125**, 160 (2004).
6. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, М.: Мир, 1973.
7. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, том **1**, М.: Мир, 1972, стр. 552; (A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Vol. **1**, Clarendon Press, Oxford, 1970).
8. M. J. Berggren, G. F. Imbusch, and P. L. Scott, *Phys. Rev.* **188**, 187 (1969).
9. Б. С. Думеш, В. М. Егоров, В. Ф. Мещеряков, *ЖЭТФ* **61**, 320 (1971).
10. K. S. Krishnan, *Indian Journ. Phys.* **4**, 131 (1929).
11. Zheng Wen-Chen, Wu Shao-Yi, Dong Hui Ning, and Tang Sheng, *JMMM* **268**, 264 (2004).