

ВЛИЯНИЕ ФРУСТРИРУЮЩИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИБОРАТОВ

Ю. В. Князев,

Научный руководитель д-р физ.-мат. наук Иванова Н. Б.
Сибирский федеральный университет

Возросший интерес к оксиборатам привёл к детальному изучению их структурных, транспортных и магнитных свойств. Наибольший интерес вызывают магнитные свойства указанных материалов, среди которых наиболее примечательными является необычайно сильная магнитная анизотропия и значительные фрустрирующие взаимодействия магнитных ионов. В последнее время попытки объяснить экспериментально обнаруженные феномены позволили исследователям создать целый ряд гетерометаллических образцов с различным замещением ионов кобальта, как на магнитные, так и немагнитные ионы. Эти кристаллы проявляют отличные от родительского образца магнитные свойства.

Мы считаем, что основные причины указанных фактов находятся в особом построении магнитных подрешёток в образцах, что безусловно отражается на обменных взаимодействиях в образцах. Поэтому в данной работе были предприняты попытки объяснения динамики изменения магнитных свойств с помощью аналитического метода расчёта косвенных обменных взаимодействий в образцах, среди которых родительский состав Co_3VO_5 , и дочерние, допированные переходными химическими элементами, а именно $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2,38}\text{Ga}_{0,62}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{O}_2\text{VO}_3$, кристаллическая структура, которых была детально разрешена с помощью рентгеновской дифракции в наших работах ранее.

Как показали результаты рентгеновской дифракции, все образцы имеют четыре неэквивалентные позиции, ответственные, по-видимому, за особенности в магнитных свойствах.

Таблица 1 – Температура магнитного упорядочения образцов

№	1	2	3	4
Образец	Co_3VO_5	$\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$	$\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{O}_2\text{VO}_3$	$\text{Co}_{2,38}\text{Ga}_{0,62}\text{VO}_5$
Доля замещения, %	0,0	43,3	4,0	20,7
T_N , К	43	41	43	36

Отметим, что температуры Нееля для указанных соединений несомненно зависит от состава. Однако, равенство температур упорядочения родительского состава и образца с медью что для образца 3 объясняется малой долей замещения допируемого элемента.

Теперь обратимся непосредственно к расчёту обменных взаимодействий, разработанному в Институте физики СО РАН (г. Красноярск). Метод предполагает разделение интра- и интератомных взаимодействий со своими характеристиками. Немаловажным является определение знака обменного взаимодействия. Эта модель позволяет рассчитать обменные интегралы косвенной связи ионов через промежуточный лиганд. При этом необходимо учитывать заселённость индивидуальных орбиталей, которая определяет возможность обмена катион-лиганд-катион. Знак косвенного обменного взаимодействия также определяется заселённостью орбиталей

Так, если взаимодействие происходит через две однократно занятые орбитали, то обменное взаимодействие носит антиферромагнитный характер, электрон в этом случае

возбуждается на «соседний» катион, для определения интеграла взаимодействия в этом случае пользуются энергией электронного возбуждения кислород-катион. В то время как двукратно занятая или пустая орбиталь и однократно занятая взаимодействуют ферромагнитно и возбуждение электрона происходит на более высокий уровень, поэтому используется интеграл внутриатомного обмена.

Интеграл внутриатомного обмена представляет собой разность энергий основного состояния и первого возбужденного состояния терма, для которого один из электронов изменил направление спина на противоположное. Он определяется экспериментально из оптических спектров или рассчитывается из параметров Рака.

В результате расчёта с использованием среды программы MathCAD, были получены следующие значения интеграла обменного взаимодействия. Значения обменных интегралов в кельвинах представлены в таблице 2. Стрелками условно показано направление магнитных моментов. Жирным шрифтом выделены фрустрирующие взаимодействия в образце, влияющие на установление магнитного порядка.

Анализируя знаки и соотношение величин межподрешеточных взаимодействий видим, что число магнитных подрешеток совпадает с числом кристаллографических неэквивалентных позиций. Т. е. родительский состав в магнитном отношении является четырех-подрешеточным магнетиком.

В таблицах наглядно показано, что все взаимодействия кроме выделенных жирным шрифтом, являются упорядочивающими. Заметим, что наибольший фрустрирующий вклад вносит взаимодействие 4-4, которое и будем рассматривать как решающее во влиянии на магнитные свойства монокристаллов

Таблица 2 – Значения обменного интеграла для Co_3VO_5

№ позиции	1↑	2↑	3↓	4↓
1↑	4,10	0,0	-1,58	-2,11
2↑	0,0	4,10	-3,69	-5,19
3↓	-1,58	-3,69	-4,10	-3,40
4↓	-2,111	-5,19	-3,40	-5,44

Таблица 3 – Значения обменного интеграла для $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$

№ позиции	1↑	2↑	3↓	4↓
1↑	0,766	0,0	-1,129	-1,67
2↑	0,0	0,766	1,504	-2,936
3↓	-1,129	1,504	-2,907	-3,836
4↓	-2,111	-2,936	-3,836	-2,262

Таблица 4 – Значения обменного интеграла для $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{O}_2\text{VO}_3$

№ позиции	1↑	2↑	3↓	4↓
1↑	4,10	0,0	-1,043	-1,374
2↑	0,0	4,10	3,688	-5,501
3↓	-1,043	3,688	4,900	1,75
4↓	-1,374	-5,501	1,75	-4,407

Таблица 5 – Значения обменного интеграла для $\text{Co}_{2,38}\text{Ga}_{0,62}\text{VO}_5$

№ позиции	1↑	2↑	3↓	4↓
1↑	4,10	0,0	-1,577	-0,963
2↑	0,0	4,10	-3,116	-2,00
3↓	-1,577	-3,116	4,10	-1,551
4↓	-0,963	-2,00	-1,551	-1,132

. Также, как показали данные рентгеновской дифракции, замещение химическими элементами в родительском составе происходит в основном в позициях 2 и 4, что связано с распределением градиента электрического поля и влияния кристаллического поля.

В ходе данной работы был произведён расчёт обменных взаимодействий и в дочерних составах. Результаты расчёта показали качественно идентичную структуру с родительским образцом, и различия обнаруживаются только в количественном соотношении значений обменного интеграла. Для позиции 4 получаем следующую графическую зависимость температуры упорядочения от значений фрустрирующих взаимодействий, представленную на Рис. 1.

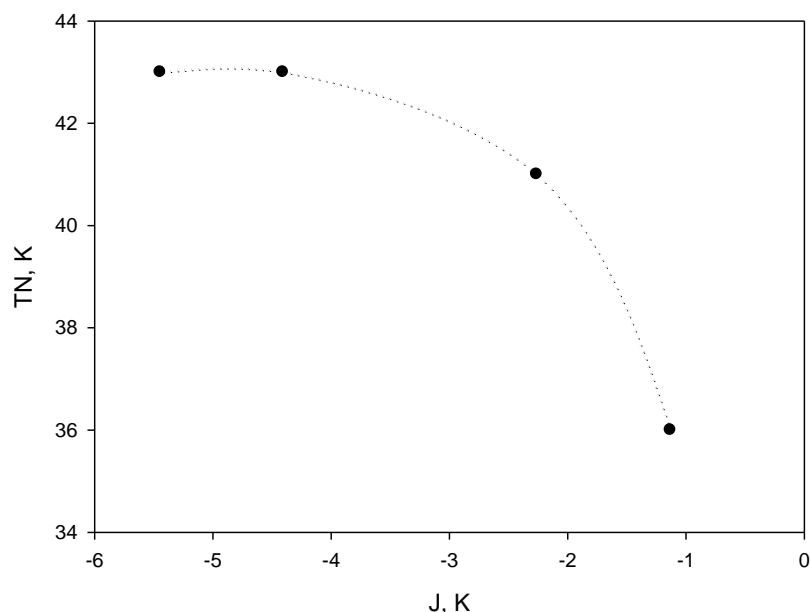


Рис.1 – Зависимость температуры упорядочения от значений фрустрирующих взаимодействий

График показывает, что с уменьшением фрустраций в образцах уменьшается и температура магнитного упорядочения. В образце $\text{Co}_{2,38}\text{Ga}_{0,62}\text{VO}_5$ температура упорядочения наименьшая. Ионы, замещающие в родительском составе кобальт, имеют симметричную d-оболочку, что объясняет их диамагнитный характер. И, по-видимому, приводит к уменьшению фрустрирующих взаимодействий в образцах. Таким образом, фрустрирующие взаимодействия не могут быть однозначно отнесены к разупорядочивающему фактору магнитной системы, и их влияние, как показывают проведённые расчёты, значительно сложнее и требуют повышенного внимания при исследовании магнитной структуры.