

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А. А. ГАЛКИНА**

Ламонова Карина Валентиновна

На правах рукописи

УДК 538.915

**СПИНОВЫЕ И ОРБИТАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ
ИОНОВ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ:
МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

01.04.07 – физика твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

д. ф.-м. н., профессор,

Пашкевич Юрий Георгиевич

Киев - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
РАЗДЕЛ 1 МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (МТКП) И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ	16
1.1 Теория свободного многоэлектронного атома.....	16
1.1.1 Теоретическая модель.....	18
1.1.2 Расчет одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия и уровней энергии свободного многоэлектронного атома	23
1.2 Многоэлектронный атом в кристаллическом поле лигандов.....	28
1.2.1 Гамильтониан многоэлектронного атома в кристаллическом потенциале....	29
1.2.2 Энергетические диаграммы, полученные с помощью МТКП – аналог классических диаграмм Танабе-Сугано.....	33
1.2.3 Спиновые диаграммы – обобщение диаграмм Танабе-Сугано	37
1.3 Уровни энергии парамагнитного иона во внешнем магнитном поле. Магнитные характеристики парамагнитного иона: g -фактор, g -тензор, магнитный момент и магнитная восприимчивость	43
1.3.1 Расчет магнитных характеристик двухвалентного иона меди в кристаллическом окружении различной симметрии.....	48
1.3.2 Магнитное упорядочение в монокристалле Co_2FeVO_5	51
1.3.3 Определение величины эффективного заряда ядра парамагнитного иона в кристаллической матрице по спектрам ЭПР.....	53
1.4 Выводы к разделу 1: возможности МТКП и классы соединений, к которым можно корректно применять МТКП	58
РАЗДЕЛ 2 СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ 3d-ИОНОВ В ИСКАЖЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ.....	60
2.1 Систематизация нормальных колебаний (смещений) ионов октаэдрической, тетраэдрической и пирамидальной координационных систем	60
2.2 Октаэдрический комплекс: исследование влияния искажений октаэдра на спиновое состояние 3d-иона	65

2.2.1 Полносимметричные искажения октаэдра типа <i>breathing-mode</i>	65
2.2.2 Спиновые переходы, вызванные смещением иона металла из центра октаэдра: эффект нецентральности	67
2.2.3 Влияние ромбических (Ян-Теллеровских) искажений октаэдра на спиновое состояние $3d$ -иона	69
2.2.4 Температурная эволюция спинового состояния иона Co^{3+} в кубических кобальтитах $RCoO_3$ ($R = La, Gd$) со структурой перовскита	73
2.3. Пирамидальный комплекс: исследование влияния искажений пирамиды на спиновое состояние $3d$ -иона	79
2.3.1 Полносимметричных искажения пирамиды типа <i>breathing-mode</i>	79
2.3.2 Спиновые переходы, вызванные смещением иона металла из центра пирамиды: эффект нецентральности.....	80
2.3.3 Влияние ромбических (Ян-Теллеровских) искажений пирамиды на спиновое состояние $3d$ -иона	84
2.4 Тетраэдрический комплекс: исследование влияния искажений тетраэдра на спиновое состояние $3d$ -иона	87
2.4.1 Полносимметричные искажения тетраэдра типа <i>breathing-mode</i>	87
2.4.2 Спиновые переходы, вызванные смещением иона металла из центра тетраэдра: эффект нецентральности.....	89
2.4.3 Влияние ромбических (Ян-Теллеровских) искажений тетраэдра на спиновое состояние $3d$ -иона	90
2.4.4 Спиновые диаграммы четырехкоординированного иона Fe^{2+} в соединениях FeX ($X = S, Se, Te$).....	93
2.5 Выводы к разделу 2	98

РАЗДЕЛ 3 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ	101
3.1 МТКП – математический аппарат для интерпретации спектров ЭПР	101
3.2 Металлооксидные соединения со структурой шпинелей AB_2O_4 – перспективные материалы для получения новых наноструктурированных функциональных материалов.....	103

3.2.1 Фрустрированный (многоминимумный) адиабатический потенциал монокристалла алюмината цинка $ZnAl_2O_4$, допированного ионами меди.....	104
3.2.2 Особенности структуры галлата лития $LiGa_5O_8$, допированного двухвалентной медью	114
3.3 Электронная структура примесных ионов Cu^{2+} в $ZnWO_4$	120
3.4 Разбавленные магнитные полупроводники – перспективные материалы для инжекторов спин-поляризованных носителей заряда в устройствах полупроводниковой спиновой электроники	127
3.4.1 Электронные свойства ионов хрома в разбавленном магнитном полупроводнике $HgSe:Cr$	130
3.4.2 Электронные свойства ионов железа в разбавленном магнитном полупроводнике $HgSe:Fe$	145
3.5 Выводы к разделу 3	156

РАЗДЕЛ 4 ВЛИЯНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ОРБИТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ 3d-ИОНОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ.....

4.1 Роль орбитальных состояний в формировании магнитоупорядоченных структур.....	158
4.2 Влияние деформации координационного комплекса на орбитальное состояние 3d-иона.....	162
4.3 Решеточные и орбитальные флуктуации в $TiPO_4$	168
4.4 Магнитоэлектрический эффект в ферримагнитном Cu_2OSeO_3	175
4.4.1 Структурные и магнитные особенности Cu_2OSeO_3	176
4.4.2 Локальная магнитная анизотропия в Cu_2OSeO_3	179
4.5 Влияние локальной геометрии ионов V^{4+} в α - и β - $TeVO_4$ на их магнитные свойства	182
4.5.1 Структурные и магнитные характеристики соединений α - и β - $TeVO_4$	183
4.5.2 Симметричный анализ возможных типов дальнедействующего магнитного упорядочения	190
4.6 Исследование магнитной анизотропии в квазидвумерной спиновой квантовой системе $SrBaCu_2(BO_3)_2$	193
4.7 Выводы к разделу 4.....	197

РАЗДЕЛ 5 ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИПНИКТИДАХ $RFeAsO$	198
5.1 Магнитные свойства редкоземельных ионов R^{3+} в железосодержащих оксипниктидах $RFeAsO$	198
5.2 Исследование магнитного упорядочения в редкоземельной и железосодержащей магнитных подсистемах и их взаимодействия в $RFeAsO$	199
5.2.1 Трансляционная симметрия и магнитные моды в $RFeAsO$	201
5.2.2 Анализ симметрии магнитного взаимодействия между железосодержащей и редкоземельной подсистемами.....	202
5.3 Микроскопическая природа «одноионной» магнитной анизотропии	205
5.2.1 Расчет кристаллических уровней энергии ионов R^{3+} методом МТКП.....	206
5.2.2 «Одноионная» магнитная анизотропия Ce^{3+} в $CeFeAsO$	209
5.3.3 Учет взаимодействия между железосодержащей и редкоземельной подсистемами в $CeFeAsO$	214
5.4 Выводы к разделу 5	216
РАЗДЕЛ 6 ФАЗОВАЯ СЕПАРАЦИЯ И УПОРЯДОЧЕНИЕ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТАХ	216
6.1 Редкоземельные слоистые кобальтиты $RBaCo_2O_{5+\delta}$, ($0 \leq \delta \leq 1$) - новый класс сильно коррелированных систем.....	217
6.2 Модели магнитных структур и упорядоченных спиновых состояний в $RBaCo_2O_{5.5}$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho$)	220
6.3 Спиновые состояния пяти- и шестикоординированных ионов Co^{3+} в соединениях $RBaCo_2O_{5.5}$	223
6.4 Орбитальное упорядочение в редкоземельном кобальтите $YBaCo_2O_{5.5}$	230
6.5 Выводы к разделу 6.....	232
ВЫВОДЫ	233
ПРИЛОЖЕНИЕ А	236
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	239
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	242
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	245

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АО	–	атомная орбиталь
МО	–	молекулярная орбиталь
ЛКАО	–	линейная комбинация атомных орбиталей
ТКП	–	теория кристаллического поля
МТКП	–	модифицированная теория кристаллического поля
CF	–	кристаллическое поле
SO	–	спин-орбитальное взаимодействие
РМП	–	разбавленный магнитный полупроводник
ЭПР	–	электронный парамагнитный резонанс
BT	-	высокотемпературный спектр
NT	-	низкотемпературный спектр
НП	-	неприводимые представления
ПМ	-	парамагнетик
ФМ	-	ферромагнетик
АФМ	-	антиферромагнетик
РЗ	-	редкоземельный ион
СЭК	-	сильные электронные корреляции
LS	-	низкоспиновое состояние (low-spin state)
IS	-	состояние с промежуточным спином (intermediate-spin state)
HS	-	высокоспиновое состояние (high-spin state)
SSO	-	упорядочение спиновых состояний (spin-state order)
μSR	-	мюонный спиновый резонанс
ЯМР	-	ядерный магнитный резонанс
SP	-	спин-Пайерлсовский переход
NN	-	ближайшие соседи
NNN	-	следующий за ближайшими соседями
ДМ	-	взаимодействие Дзялошинского-Мория
БКШ	-	теория сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Расчеты электронных спектров отдельных химических элементов, молекул, кристаллических и молекулярных соединений представляют собой важную составную часть современной физики твердого тела. В частности, П. А. М. Дирак, видел решение проблемы в разработке «...приближенных практических методов, которые могут объяснить главные особенности сложных атомных систем без привлечения слишком сложных расчетов». Первыми удачными попытками реализации программы, сформулированной П. А. М. Дираком, были теория кристаллического поля (ТКП) для расчета координационных систем, разработанная Г. Бете и Дж. Ван Флеком в 1929–1931 гг., а также методика расчета молекулярных π -электронных систем, развитая Э. Хюккелем в 1931 г. и названная в честь автора. Эти методики явились лишь первым шагом на длинном пути развития расчетных методов квантовой физики и химии.

В настоящее время квантовая химия и физика оперируют большим набором полуэмпирических и неэмпирических (или *ab-initio*) методов решения таких задач [1]. Каждый из них имеет свою область применения и адаптирован для решения определенного круга задач. Примером *ab-initio* методов является метод самосогласованного поля или метод Хартри–Фока. Метод самосогласованного поля допускает несколько приближений в соответствии с характером задачи многих тел: приближение Борна–Оппенгеймера, полное пренебрежение релятивистскими эффектами, а также эффектами электронной корреляции. Методы, усовершенствующие процедуру Хартри–Фока, позволяют получать более точные результаты, так как учитывают и электронную корреляцию, и релятивистские эффекты, и колебания ядерной подсистемы. Однако иногда, несмотря на выигрыш в точности счета, использование *ab-initio* методов для расчетов электронных спектров не оправдано из-за большого объема вычислений. В ряде случаев имеет смысл использовать полуэмпирические методы, позволяющие получить качественное, а при адекватном выборе параметров задачи, и удовлетворительное количественное описание электронного спектра. Поскольку полуэмпирические методы обладают рядом недостатков и ограничений, то

при их использовании необходимо четкое понимание их возможностей и круга задач, для решения которых они предназначены. Очевидно, что полуэмпирические и *ab-initio* подходы и методы решения электронной задачи не являются взаимно исключающими, и наиболее рациональный путь дальнейшего развития этой области заключается в их комбинации и поиске “золотой середины”.

В диссертационной работе для решения задачи об электронном строении ионов переходных и редкоземельных металлов, помещенных в комплексы различной химической природы и симметрии, предлагается новая расчетная методика, получившая название модифицированной теории кристаллического поля (МТКП). Методика базируется на традиционной теории кристаллического поля, однако обладает рядом существенных отличий. Прежде всего, аналогично классической ТКП, кристаллический потенциал создается точечными зарядами электронов и ядер, окружающих парамагнитный ион. Все расчеты проводятся в рамках одноконфигурационного приближения, а набор базисных функций, отвечающих заданной электронной конфигурации, включает конечное число ортонормированных антисимметричных многоэлектронных функций, которые зависят от координат и зарядов лигандов параметрически. Это позволяет свободно варьировать месторасположение лигандов и величину их зарядов. Многоэлектронные функции, в свою очередь, формируются из одноэлектронных водородоподобных функций с эффективным зарядом ядра Z_{eff} в качестве неизвестной переменной величины. Последнее обстоятельство принципиально отличает МТКП от традиционной теории кристаллического поля, в рамках которой параметр Z_{eff} является постоянной величиной, определенной для свободного иона. В рамках этого ограничения возникает ошибка, преодолеть которую разные авторы пытаются путем введения дополнительных множителей и поправок. В МТКП параметр Z_{eff} определяется как разница между величиной эффективного заряда ядра свободного иона и величиной экранирования, связанной с влиянием кристаллического поля. Поскольку последняя зависит от электронной конфигурации парамагнитного иона и структуры координационного комплекса, то величина Z_{eff} неизвестна и должна быть определена с помощью независимых расчетов или допол-

нительных экспериментальных данных. В представленной диссертационной работе предложены несколько способов определения Z_{eff} в кристаллическом поле по данным ЭПР и температурным зависимостям намагниченности соединения.

Отметим еще один принципиальный аспект проблемы, связанный с параметром Z_{eff} . Традиционная ТКП хорошо описывает соединения с ионной связью, тогда как при расчетах электронных спектров координационных комплексов с полярной ковалентной связью возникают принципиальные ошибки. Напротив, МТКП применима и к соединениям с полярной ковалентной связью, поскольку имеется возможность для варьирования Z_{eff} . В физическом плане такое варьирование можно интерпретировать как неявный учет степени ковалентности химической связи, что принципиально расширяет диапазон применения данной расчетной методики к таким классам соединений как разбавленные магнитные полупроводники, координационные полимеры, молекулярные магнетики, органические изоляторы, допированные магнитными ионами, фотохромные материалы и др.

Заметим, что при использовании МТКП учитывается спин-орбитальное взаимодействие, которое также зависит от Z_{eff} , что, в конечном итоге, позволяет параметризовать задачу, имея только один неизвестный параметр Z_{eff} . Учет спин-орбитальных эффектов дает возможность изучать условия реализации спиновых состояний и переходов между ними в парамагнитных ионах. Для удобной визуализации спиновых преобразований в работе предложена техника построения спиновых диаграмм, которая в совокупности с возможностью варьирования параметров координационного комплекса позволяет исследовать спиновые флуктуации парамагнитного иона, индуцированные температурой или давлением.

Еще одна опция, отличающая МТКП от традиционной ТКП, – возможность анализа состава многоэлектронных собственных функций, соответствующих собственным значениям энергии. Визуализация распределения электронной плотности позволяет изучать орбитальные состояния любого энергетического уровня парамагнитного иона и прогнозировать характер магнитного упорядочения в соединении.

В заключение отметим, что в рамках МТКП имеется возможность учитывать взаимодействие парамагнитных ионов с внешним магнитным полем, что позволяет успешно интерпретировать спектры ЭПР.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена в отделе теории динамических свойств сложных систем Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина НАН Украины в соответствии с ведомственными тематическими программами Национальной академии наук Украины:

- «Динамические и статические свойства сложных низкоразмерных систем во внешних полях» (№ госрегистрации 0103U005969, срок исполнения 2003 – 2006 гг.);
- «Транспортные и магнитные свойства мезоскопических гетероструктур» (№ госрегистрации 0106U006935, срок исполнения 2006 – 2009 гг.);
- «Электронные и магнитные свойства нано- и мезоскопических сложных систем» (№ госрегистрации 0109U004917, срок исполнения 2009 – 2014 гг.);
- «Исследование механизмов изменения спинового и электронного состояний магнитных ионов и их влияния на формирование свойств функциональных материалов и структур» (№ госрегистрации 0107U002079, срок исполнения 2007 – 2011 гг.);
- Совместный конкурс НАН Украины – РФФИ «Новые концепции в физике низкоразмерного магнетизма» (№ госрегистрации 0108U006256, срок исполнения 2008 – 2009 гг.);
- Совместный конкурс ГФФИ – БРФФИ 2009 «Спин-решеточное взаимодействие в мультиферроиках с геометрично-фрустрированными магнитными связями» (№ госрегистрации 0109U006363, срок исполнения 2009 – 2010 гг.);
- Совместный конкурс НАН Украины – РФФИ «Сосуществование сверхпроводимости и магнетизма в слоистых ВТСП соединений на основе железа» (№ госрегистрации 0110U004476, срок исполнения 2010 – 2011 гг.);
- Совместный конкурс НАН Украины – РФФИ «Исследование спиновых переходов в сильно коррелированных электронных системах соединений переходных металлов» (№ госрегистрации 0112U002944, срок исполнения 2012 – 2013 гг.);

- Целевая комплексная программа фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (№ госрегистрации 0110U005704, срок исполнения 2010 – 2014 гг.).

Целью диссертационной работы является разработка и применение нового полуэмпирического подхода к расчетам спектров парамагнитных ионов в произвольно искаженных координационных комплексах, в рамках которого учитывается спин-орбитальное взаимодействие и имеется возможность для изучения спиновых, орбитальных и магнитных состояний парамагнитных ионов. Достижение поставленной цели предусматривает выполнение следующих *задач*:

- разработать новый полуэмпирический подход к расчету уровней энергии парамагнитных ионов в произвольно искаженных координационных комплексах с учетом спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с магнитным полем;
- адаптировать МТКП к расчетам уровней энергии $4f$ -ионов;
- разработать способы определения эффективного заряда ядра свободных ионов и ионов, помещенных в кристаллическую матрицу;
- разработать методику исследования эволюции спиновых состояний парамагнитных ионов в координационных комплексах произвольной симметрии;
- применить МТКП к исследованию изменений орбитальных состояний парамагнитных ионов в координационных комплексах произвольной симметрии;
- изучить возможность исследования локальной «одноионной» анизотропии парамагнитного иона используя МТКП;
- с помощью МТКП исследовать форму адиабатического потенциала примесного иона и определить величины искажений координационного комплекса при интерпретации экспериментальных спектров ЭПР.

Объект исследования – преобразования спиновых, орбитальных и магнитных состояний парамагнитных ионов, расположенных в произвольно искаженных координационных комплексах, под влиянием внешних факторов.

Предмет исследования - парамагнитные ионы, расположенные в координационных комплексах произвольной симметрии.

Методы исследования. Работа основывается на современных и хорошо апробированных теоретических методах исследования – квантово-механической теории строения атома, теории групп, теории симметрии кристаллов, статистической физике. В работе используются результаты экспериментальных методов исследования, в частности, электронного парамагнитного резонанса, магнитных измерений, рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна. Новизна диссертационной работы заключается в том, что автором разработан новый полуэмпирический подход к решению многочастичных задач – модифицированной теории кристаллического поля, и показаны возможности метода при исследовании спиновой, орбитальной и магнитной подсистем парамагнитных ионов, расположенных в искаженных координационных комплексах.

Большинство результатов, приведенных в работе, являются оригинальными и новыми. Основные из них перечислены ниже.

- Предложен новый полуэмпирический метод расчета электронных уровней энергии парамагнитных ионов, расположенных в координационном комплексе произвольной симметрии, – модифицированная теория кристаллического поля (МТКП), в основе которого лежит новая параметризация задачи с помощью Z_{eff} – эффективного заряда ядра парамагнитного иона.
- Предложены способы определения величины эффективного заряда ядра парамагнитного иона в кристалле: для крамерсовых ионов – по спектрам ЭПР, для некрамерсовых ионов – по данным измерений магнитной восприимчивости.
- Впервые предложена методика исследования спиновых состояний парамагнитных ионов в произвольно деформированных координационных комплексах с помощью диаграмм спиновых состояний (спиновых диаграмм).
- Показано, что модифицированная теория кристаллического поля при интерпретации спектров ЭПР позволяет исследовать рельеф адиабатического потенциала примесного иона и восстанавливать искажения координационного комплекса.
- Показано, что модифицированная теория кристаллического поля позволяет рассчитывать тензоры g -факторов и восстанавливать локальную анизотропию парамаг-

нитных ионов, обусловленную кристаллическим полем.

- Показано, что варьирование эффективного заряда ядра парамагнитного иона приводит к перестройке орбитальной подсистемы, что, в отдельных случаях, обуславливает изменение магнитного упорядочения или фазовые преобразования.

Практическое значение полученных результатов. Модифицированная теория кристаллического поля может служить математическим аппаратом для исследователей в области материаловедения, координационной химии, для специалистов по ЭПР, оптической, люминесцентной спектроскопии и др. С помощью МТКП можно исследовать разбавленные магнитные полупроводники, координационные полимеры, молекулярные магнетики, органические изоляторы, допированные магнитными ионами, фотохромные материалы. Метод спиновых диаграмм можно использовать для анализа спиновых состояний парамагнитных ионов и управления ими с помощью давления (в том числе химического), температуры, света, внешних магнитных и электрических полей. Результаты диссертационной работы представляют интерес для создания комбинированных сред с заранее заданными свойствами, которые являются основой функциональных блоков в устройствах молекулярной электроники. Результаты работы будут полезны для специалистов в области электронного парамагнитного резонанса для более содержательной и информативной интерпретации экспериментальных спектров ЭПР, по сравнению с традиционной методикой.

Личный вклад соискателя. Представленная диссертационная работа является самостоятельным исследованием, в котором разработана, обоснована и протестирована на различных физических моделях новая расчетная полуэмпирическая теория, получившая название, модифицированной теории кристаллического поля. На протяжении всего периода работы диссертантка сотрудничала с научным консультантом проф. Ю. Г. Пашкевичем, ведущим сотрудником ДонФТИ д. ф.-м. н. С. М. Орлом, аспирантами А. С. Житлухиной и Р. Ю. Бабкиным, а также вед. инж. О. В. Горностаевой.

Все результаты, выносимые на защиту, принадлежат автору. Личный вклад соискателя заключается в выборе направления исследования, формулировке и по-

становке задач, выборе и разработке методов решения, выполнении теоретических расчетов, обработке и интерпретации результатов компьютерных расчетов, сравнению теоретических данных с существующими экспериментальными кривыми, написании статей и подготовке докладов. Конкретный вклад автора в основные работы состоит в следующем.

Автор принимала участие в разработке и тестировании модифицированной теории кристаллического поля [25, 26]; автором предложен новый способ исследования спиновых состояний парамагнитных ионов с помощью диаграмм спиновых состояний (спиновых диаграмм) [27, 32]; предложена схема определения эффективных зарядов ядер свободных ионов на основе спектров оптического поглощения и схема определения эффективного заряда ядра парамагнитного иона в кристаллическом поле [12, 41]; предложена схема интерпретации спектров ЭПР на основе использования модифицированной теории кристаллического поля [116, 135, 152, 155]; с помощью МТКП исследована локальная симметрия иона Ce в CeFeAsO [235]; проанализирована симметрия магнитных структур, локальная анизотропия магнитных ионов, их орбитальные и спиновые состояния [200, 202, 211, 252]; в соединениях $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$) изучен механизм спиновых преобразований, индуцированных температурой [75, 88]; проанализирована локальная анизотропия ионов кобальта и железа в монокристалле людовигита Co_2FeVO_5 [39]; предложен оригинальный подход к решению задачи о механизме спин-Пайерлсовского перехода в одномерной магнетике TiPO_4 [199]; предложен механизм изменения магнитного упорядочения [200, 203].

Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы и отдельные ее положения докладывались и осуждались на следующих международных конференциях, а именно: International Conference "Functional Materials", Украина, АР Крим, Партенит (2005, 2007, 2009, 2011, 2013); Moscow International Symposium on Magnetism, Россия, Москва (2005, 2008, 2011, 2014); IV з'їзд Українського біофізичного товариства, Україна, Донецьк (2006); XX международная школа-семинар НМММ, Россия, Москва (2002, 2006); Europhysics Conference, Німеччина, Дрезден (2006); 75th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS

Spring Meeting, Germany, Dresden (2011); Международная конференция НАНСИС, Украина, Киев (2007, 2013); Международная конференция «Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, Судак (2008, 2010, 2012); 15-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Россия, Ростов-на-Дону (2001, 2012); 15-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», Россия, Ростов-на-Дону (2012); First International Symposium “Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications”, Ukraine, Kharkov (2008); Condensed Matter: Theory & Applications, Ukraine, Kharkiv (2006); IV з’їзд Українського біофізичного товариства, Україна, Донецьк (2006); Entanglement in Spin&Orbital Systems, Poland, Cracow (2008); NATO Advance Research Workshop “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials: Recent Advances towards New Technologies”, Ukraine, Sudak (2003); International Conference on Magnetism, Italy, Roma (2003).

Материалы диссертационной работы неоднократно докладывались и обсуждались на отчетных конференциях Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина НАН Украины и научных семинарах отдела «Теории динамических свойств сложных систем».

Публикации. Материалы диссертационной работы изложены в 53 печатных работах, которые включают 21 статью в ведущих отечественных и иностранных журналах и 32 публикации тезисов докладов в материалах международных научных конференций. Перечень публикаций приведен в конце раздела «Выводы».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов, трех приложений и списка цитированной литературы. Работа изложена на 264 страницах, содержит 98 рисунков и 19 таблиц. Библиографический список включает 258 литературных источников.

РАЗДЕЛ 1

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (МТКП) И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Теория свободного многоэлектронного атома

Для решения задачи о нахождении уровней энергии свободного многоэлектронного атома в работе применен полуэмпирический многочастичный метод расчета спектра свободных ионов с учетом релятивистского спин-орбитального взаимодействия. Метод предполагает использование полной ортонормированной системы многоэлектронных функций, описывающей заданную электронную конфигурацию. В рамках метода точно учитывается взаимодействие всей совокупности многоэлектронных состояний, а расчетный спектр зависит от одного параметра - эффективного заряда ядра исследуемого атома Z_{eff} . Параметр Z_{eff} является важной характеристикой при описании электронно-энергетического состояния кристалла и имеет непосредственное отношение к эффектам локализации электронной плотности. Он позволяет судить о валентности элемента в данном соединении, его энергии ионизации, тепло- и электрофизических свойствах и т. д. Поскольку этот параметр является основным вариационным параметром излагаемого метода, необходимо более подробно обсудить его физический смысл и перспективы использования в расчетах.

Еще в начале 30-х годов прошлого века вычислительные трудности, возникающие в процессе теоретической интерпретации свойств многоэлектронных атомов, привели Джона К. Слэтера (J. K. Slater) к идее заменить многоэлектронную атомную систему водородоподобной, т. е. состоящей из ядра с неким эффективным зарядом Z_{eff} и одним внешним электроном [2]. В рамках такой модели величина эффективного заряда ядра является приближенным и, вообще говоря, неопределенным параметром, для нахождения которого требуются дополнительные экспериментальные или теоретические данные.

Концепция эффективного заряда ядра, как остаточного, экранированного заряда ядра $Z_{eff} = Z - \sigma$ (σ – константа экранирования), который «ощущается» данным

электроном через слой других электронов, зародилась в рамках рентгеновской спектроскопии и была четко сформулирована Ридбергом в работе [3]. В дальнейшем был предложен ряд экспериментальных [4, 5, 6] и вычислительных [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] схем для определения Z_{eff} , каждая из которых имеет свою область применения и адаптирована для решения определенного круга задач. Однако, как заметили авторы монографии [11], активно исследовавшие проблему эффективных зарядов ядер для d - и f -элементов, «...поскольку в различных атомных свойствах различные электроны атома играют разную роль, числа экранирования неизбежно будут несколько отличаться в зависимости от способов их определения. Поэтому создать точную систем средних эффективных параметров, пригодную для вычисления любых физических характеристик атомов, невозможно...». Тем не менее, учитывая важность параметра Z_{eff} для дальнейших расчетов уровней энергии парамагнитных ионов в координационных комплексах, в работе выполнен расчет величин \bar{Z}_{eff} для свободных $3d$ -ионов по известным экспериментальным спектрам [15]. Апробация метода на примере $3d$ -металлов показала его эффективность с точки зрения соотношения времени расчетов и точности вычислений.

Важно отметить, что весь набор энергий свободного иона невозможно описать одним параметром даже в рамках одноконфигурационного приближения: чем выше энергия уровня, тем хуже совпадение расчетных и экспериментальных значений энергии при заданном Z_{eff} . В связи с этим, дальнейшие расчеты ограничены областью низких энергий (10^4 см^{-1}). Это позволяет оставаться в рамках одной конфигурации. При этом свойства координационных комплексов с $3d$ -ионами, изучаемые в работе, находятся в этом диапазоне энергий.

Далее представлены теоретическая модель и результаты расчетов уточненных значений эффективного заряда ядра \bar{Z}_{eff} , а также значений одноэлектронных спин-орбитальных констант ξ_{3d}^{teor} для свободных ионов переходных металлов [12]. Величины \bar{Z}_{eff} определялись путем сравнения спектров, рассчитанных теоретически, с экспериментально наблюдаемыми спектрами свободных $3d$ -ионов [15].

1.1.1 Теоретическая модель

Пусть число электронов внутренних заполненных оболочек свободного иона равно N , а число электронов внешней незаполненной оболочки - n' . Тогда гамильтониан свободного иона может быть представлен в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}, \quad (1.1)$$

где $\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} + \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ik}|} \right)$ – кинетическая и потенциальная энергия внутренних

электронов в поле ядра с зарядом Z , $\hat{H}_2 = \sum_{j=1}^{n'} \left(\frac{\hat{p}_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} + \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{|\vec{r}_{jl}|} \right)$ – кинетическая и по-

тенциальная энергия внешних валентных электронов в поле ядра с зарядом Z ,

$\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n'} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}$ – оператор взаимодействия внешних и внутренних электронов. Здесь

m и e – масса и заряд электрона, $|\vec{r}_i|$ – расстояния от i -го электрона до ядра иона, $|\vec{r}_{ij}|$ – расстояние между взаимодействующими электронами.

Точное решение уравнения Шредингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ в аналитических функциях невозможно уже для двух электронов из-за наличия межэлектронного взаимодействия. Очевидно, что задача на собственные значения с многоэлектронным гамильтонианом (1.1), содержащим координаты электронов как заполненных внутренних, так и незаполненной внешней оболочки иона, а также учитывающего взаимодействие между ними, не может быть решена без ряда дополнительных упрощений, которые позволили бы разделить переменные.

Прежде всего, был использован тот факт, что и орбитальный, и спиновый моменты заполненных оболочек равны нулю и, следовательно, их состояния описываются одной собственной функцией и имеют одно собственное значение. Это обстоятельство позволяет представить электронную энергию заполненных оболочек как аддитивное слагаемое, входящее в энергию всех состояний системы и принять ее за начало отсчета энергии. Во-вторых, рассмотрены только те электронные конфигу-

рации, которые составлены из n' эквивалентных электронов, т. е. незаполненные оболочки $nl^{n'}$, электроны которых характеризуются одними и теми же квантовыми числами n и l . В-третьих, полная волновая функция Ψ гамильтониана (1.1) представлена в виде произведения собственной функции $\Psi^{(1)}$ оператора \hat{H}_1 на волновую функцию электронов незаполненной оболочки $\Psi^{(2)}$: $\Psi = \Psi^{(1)} \cdot \Psi^{(2)}$. Тогда полная энергия системы имеет следующий вид:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}_{12} | \Psi^{(1)} \rangle + \hat{H}_2 | \Psi^{(2)} \rangle.$$

Здесь первое слагаемое - энергия заполненных электронных оболочек. Оно, как уже упоминалось, аддитивно входит в энергию всех состояний системы, поэтому его можно считать точкой начала отсчета. Второе слагаемое представляет собой сумму энергий электронов внешней оболочки, а также энергии взаимодействия электронов внутренних и внешних оболочек между собой.

В-четвертых, электростатическое поле, создаваемое электронами заполненных оболочек и зарядом ядра, приближенно считается кулоновским с точечным зарядом, равным Z_{eff} . Тогда:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}_{12} | \Psi^{(1)} \rangle - \sum_{j=1}^{n'} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} \approx - \sum_{j=1}^{n'} \frac{Z_{eff}e^2}{|\vec{r}_j|}. \quad (1.2)$$

Собственно последнее соотношение и позволяет разделить переменные, т. е. исключив из рассмотрения собственную функцию $\Psi^{(1)}$, решить уравнение относительно многочастичной волновой функции $\Psi^{(2)}$, которая является собственной функцией гамильтониана:

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}_{EE}. \quad (1.3)$$

Гамильтониан $\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^{n'} \left(\hat{p}_j^2 / 2m - Z_{eff}e^2 / |\vec{r}_j| \right)$ в формуле (1.3) представляет собой оператор кинетической и потенциальной энергии невзаимодействующих электронов

внешней оболочки, а $\hat{V}_{EE} = \sum_{j>l}^{n'} e^2 / |\vec{r}_{jl}|$ – энергия взаимодействия электронов внешней незаполненной оболочки между собой (так называемое, электрон-электронное взаимодействие).

Для того чтобы решить задачу на собственные значения с гамильтонианом (1.3), представим волновую функцию $\Psi^{(2)}$ в виде разложения в ряд по собственным функциям Φ_k оператора \hat{H}_0 . Собственные функции Φ_k представляют собой детерминантные волновые функции, составленные из водородоподобных функций, в которых $Z \rightarrow Z_{eff}$, и, в общем случае, могут содержать любые одноэлектронные функции, кроме тех, которые принадлежат внутренним заполненным оболочкам.

$$\Psi^{(2)} = \sum_k c_k \Phi_k \quad (1.4)$$

Приближение (1.2), использованное для разделения переменных, накладывает ограничения, как на выбор многодетерминантных функций Φ_k , которые имеет смысл учитывать, так и на их количество. Например, если рассматриваются ионы переходных металлов, с незаполненной $3d$ -оболочкой, то в (1.4) целесообразно оставить только те Φ_k , которые содержат $3d$ -функции. В этом случае величины энергий $\langle \Phi_k | \hat{H}_0 | \Phi_k \rangle$ для всех Φ_k одинаковы и приводят к перенормировке начала отсчета энергии. Более того, вычисления могут быть проведены для случая $Z_{eff} = 1$, поскольку величины энергий пропорциональны Z_{eff} : $E(Z_{eff}) = Z_{eff} E(1)$. Сохраняется и подобие волновых функций, для которых Z_{eff} играет роль масштабного множителя: $\Psi^{(2)}(r, Z_{eff}) = \Psi^{(2)}(Z_{eff} \cdot r, 1)$.

Заметим также, что такое приближение имеет один существенный недостаток, а именно, оно не учитывает, что заряд Z_{eff} не является локальным, а распределен в виде электронной плотности в пространстве вокруг ядра. Насколько грубо такое приближение, можно оценить по совпадению расчетных и экспериментальных спектров ионов переходных металлов, которое будет представлено ниже.

Еще один тип взаимодействий, которые, как правило, включаются в рассмотрение при решении задачи об электронных спектрах, – релятивистские взаимодействия порядка $(v/c)^2$ [16, 17]. Учет всей совокупности релятивистских поправок позволяет достичь наиболее точного приближения в настоящее время. Тем не менее, здесь рассматривается только спин-орбитальный член, так как речь будет идти о переходных металлах, для которых последний играет главную роль [18, 19, 20]:

$$\hat{V}_{so} = \sum_{j=1}^{n'} a(r_j) (\vec{l}_j, \vec{s}_j). \quad (1.5)$$

Коэффициент в уравнении (2.5) представляет собой одноэлектронную константу спин-орбитального взаимодействия, которая в центрально-симметричном электрическом поле, создаваемом ядром и заполненными оболочками атома, имеет вид:

$$a(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i}. \quad (1.6)$$

Для упрощения расчетов обычно вводят константу, которая характеризует расщепление уровней атома, связанного со спин-орбитальным взаимодействием, вида:

$$\xi_{n,l_i} = \int a(r) R_{n,l_i}^2(r) r^2 dr, \quad (1.7)$$

где R_{n,l_i} представляют собой радиальные функции электронов, которые, как известно, являются функциями главного n и орбитального l квантовых чисел.

Для вычисления ξ_{n,l_i} необходимо найти явный вид центрально-симметричного поля $U(r)$, что, вообще говоря, представляет собой довольно сложную задачу. Поэтому, как правило, форму потенциала аппроксимируют простой полуэмпирической формулой, основанной на наглядных представлениях. Например, потенциал $U(r)$ может быть аппроксимирован кулоновским полем в обоих предельных случаях – малых ($r < a_0$, a_0 - Боровский радиус) и больших ($r \gg a_0$) расстояний. В первом случае, потенциал $U(r)$ пропорционален заряду ядра и, следовательно, константа

спин-орбитального взаимодействия равна $\xi \sim Z^4$. Во втором случае, электрон, находящийся на внешней оболочке, "чувствует" остаточный заряд Z_{eff} в связи с экранированием заряда ядра иона Z электронами внутренних заполненных оболочек [5]. При этом $Z \rightarrow Z_{eff}$ и константа спин-орбитального взаимодействия становится порядка Z_{eff}^4 . Если предположить, что электрон описывается волновой функцией водородоподобного типа и находится в кулоновском потенциале $U(r) \sim Z_{eff}/r$, то $\xi_{nl} \sim Z^3 \cdot Z_{eff}$. Либо, наоборот, электрон, описываемый волновой функцией Слэтеровского типа, движется в поле ядра с зарядом Z . В этом случае - $\xi_{nl} \sim Z \cdot Z_{eff}^3$. В [20] предлагается считать, что $\xi_{nl} \sim Z_i^2 \cdot Z_a^2$, обосновывая такой выбор формы потенциала удовлетворительным совпадением расчетных констант с константами, наблюдаемыми в эксперименте.

Все вышеупомянутые выражения для константы ξ_{nl} можно объединить в одну формулу:

$$\xi_{nl} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z^\delta Z_{eff}^{4-\delta}}{n_*^3 l(l+1)(l+1/2)}, (\delta = 0, \dots, 4) \quad (1.8)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c$ – постоянная тонкой структуры, n_* - эффективное главное квантовое число, введенное Дж. Слеттером в [8].

В формуле (1.8) параметр δ является подгоночным и подбирается в каждом конкретном случае таким образом, чтобы вычисленная константа спин-орбитального расщепления совпадала с величиной $\xi_{n,l}$, измеренной экспериментально. Выбор формы потенциала $U(r)$, наиболее точно описывающего спектр $nl^{n'}$ -иона, позволяет также неявно учесть и другие релятивистские эффекты, несмотря на то, что они не берутся в расчет при вычислении электронного спектра.

Сравнение теоретически полученных и экспериментально измеренных констант спин-орбитального взаимодействия для ряда переходных металлов [21, 22, 23, 24] показало, что $\xi_{3d} \sim Z^4$ ($\delta = 4$) как, собственно, и $\xi_{3d} \sim Z^3 \cdot Z_{eff}^*$ ($\delta = 3$) дают завы-

шенные значения ξ_{3d} , тогда как, $\xi_{3d} \sim Z_{eff}^{*4}$ ($\delta=0$) и $\xi_{3d} \sim Z \cdot Z_{eff}^{*3}$ ($\delta=1$) с Z_{eff}^* , рассчитанным по схеме Слэтера [8], - сильно заниженные. Величины $\xi_{3d} \sim Z^2 \cdot Z_{eff}^{*2}$ лишь отчасти согласуются с экспериментальными значениями спин-орбитальных констант. Результаты вычислений помещены в табл. 1.1.

Наконец, последнее ограничение, которое вводится при расчете электронного спектра иона, касается концепции «одноконфигурационного» приближения. Будем полагать, что расщепление энергетических уровней, вызванное суммарным взаимодействием $\hat{V}_{EE} + \hat{V}_{SO}$ внутри заданной электронной конфигурации значительно меньше, чем между ними. Поэтому в дальнейшем будут рассматриваться только эквивалентные электронные конфигурации типа nl^i , считая, что взаимодействие между конфигурациями пренебрежимо мало.

В результате введенных ограничений задача определения электронного спектра иона (1.1) свелась к решению задачи на собственные значения с гамильтонианом:

$$\hat{H}'' = \hat{H}' + \hat{V}_{SO} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{SO}. \quad (1.9)$$

1.1.2 Расчет одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия и уровней энергии свободного многоэлектронного атома

Вначале рассмотрим случай, когда в гамильтониане (1.9) $\hat{V}_{EE} \gg \hat{V}_{SO}$ и действием спин-орбитального взаимодействия на спектр иона можно пренебречь. Для численного расчета оператора \hat{V}_{EE} , выберем полную ортонормированную систему многоэлектронных функций типа $\Psi(\gamma SLJM_J)$, соответствующую рассматриваемой nl^i электронной конфигурации. В этом случае матричные элементы оператора \hat{V}_{EE} имеют следующую структуру:

$$V_{\alpha\beta} = \langle \Psi_{\alpha}(\gamma SLJM_J) | \hat{V}_{EE} | \Psi_{\beta}(\gamma SLJM'_J) \rangle. \quad (1.10)$$

Составляя характеристическую матрицу с матричными элементами (1.10) и решая соответствующее секулярное уравнение, получаем набор собственных значений оператора \hat{V}_{EE} , который зависит только от эффективного заряда ядра Z_{eff} . Как уже говорилось, будем считать Z_{eff} вариационным параметром задачи и подбирать его таким образом, чтобы расчетный спектр, в пределах некоторой погрешности, совпадал с экспериментально измеренным спектром поглощения [15].

В качестве примера рассчитаны термы свободных ионов с электронными конфигурациями $3d^n$. Расчеты показали, что найти единственное значение эффективного заряда ядра, при котором рассчитанный спектр полностью совпал бы с экспериментальным спектром, не представляется возможным. Поэтому, в случае четных электронных конфигураций, мы провели поиск значений эффективных зарядов ядра для каждого нерасщепленного терма экспериментального спектра (например, термы, для которых либо $S = 0$, либо $L = 0$). В случае нечетных электронных конфигураций поиск значений Z_{eff} проводился для уровней базисного терма. Таким способом в обоих случаях был получен набор значений $\{Z_{eff}\}$, на основе которого, методом наименьших квадратов, было найдено некоторое среднее значение \bar{Z}_{eff} . Эта величина была принята нами за величину эффективного заряда ядра, соответствующую заданной электронной конфигурации (табл. 1.1).

Сравнение величин рассчитанных \bar{Z}_{eff} и хорошо известных значений, определенных по схеме Слэтера Z_{eff}^* [8], показывает, что зависимость между \bar{Z}_{eff} и Z_{eff}^* является линейной, по крайней мере, в первом приближении (см. табл. 1.1). Видно, что значения \bar{Z}_{eff} больше соответствующих слэтеровских Z_{eff}^* . Для ионов с электронной конфигурацией $3d^2$ разница превышает 40%, тогда как для двухвалентного иона никеля Ni^{2+} она составляет всего 10%. Расчетные значения констант спин-орбитального взаимодействия с учетом \bar{Z}_{eff} в форме $\xi_{3d} \sim Z^2 \cdot \bar{Z}_{eff}^2$ дает несколько завышенные значения одноэлектронных констант по сравнению с $\xi_{3d} \sim Z^2 \cdot Z_{eff}^{*2}$ (см. 3-ой и 5-ой столбцы табл. 1.1).

Величины констант спин-орбитального взаимодействия для 3d-ионов

$3d^n (Z)$	Z_{eff}^*	$\xi_{3d} \sim Z^2 Z_{eff}^{*2}$	\bar{Z}_{eff}	$\xi_{3d} \sim Z^2 \bar{Z}_{eff}^2$	$\xi_{3d}^{calc} \sim Z^{2-\beta} \bar{Z}_{eff}^2 ; \beta$	$\xi_{3d}^{exp} (cm^{-1})$
Ti ²⁺ (22)	3.65	93	5.25	192	121; 0.15	120 [21] 159 [23]
V ³⁺ (23)	4.65	164	6.65	336	210; 0.15	210 [21] 220 [24]
Cr ⁴⁺ (24)	5.65	264	7.95	523	324; 0.15	325 [21]
V ²⁺ (23)	4.3	141	5.89	263	175; 0.13	170 [21] 187 [24]
Cr ³⁺ (24)	5.3	232	7.25	435	288; 0.13	275 [21] 292 [23] 296 [24]
Mn ⁴⁺ (25)	6.3	356	8.4	633	416; 0.13	415 [21]
Cr ²⁺ (24)	4.95	203	6.22	320	240; 0.09	230 [21] 256 [24]
Mn ³⁺ (25)	5.95	318	7.55	512	383; 0.09	355 [21] 388 [24]
Fe ⁴⁺ (26)	6.95	469	8.43	690	515; 0.09	515 [21]
Cr ¹⁺ (24)	4.6	175	5.26	229	189; 0.06	190 [21]
Mn ²⁺ (25)	5.6	281	6.8	419	342; 0.06	300 [21] 343 [24]
Fe ³⁺ (26)	6.6	423	7.8	519	485; 0.06	460 [21] 499 [24]
Fe ²⁺ (26)	6.25	379	7.2	503	400; 0.07	400 [21] 441 [24]
Co ³⁺ (27)	7.25	550	8.3	721	572; 0.07	580 [21] 625 [24]
Ni ⁴⁺ (28)	8.25	766	9.4	995	787; 0.07	788 [21]
Co ²⁺ (27)	6.9	499	8	670	568; 0.05	515 [21] 563 [24]
Ni ³⁺ (28)	7.9	703	9.05	922	780; 0.05	715 [21] 777 [24]
Ni ²⁺ (28)	7.55	642	8.25	766	671; 0.04	630 [21] 703 [24]

Полагая в формуле (1.8) $\delta = 2$ и $Z_{eff} \rightarrow \bar{Z}_{eff}$, а также вводя поправку вида $Z^{-\beta}$, варьирование которой позволяет корректировать как величину константы ξ_{3d}^{teor} (см. 6-ой и 7-ой столбцы табл. 1.1), так и положение уровней иона, получим выражение для одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия в виде:

$$\xi_{nl} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z^{2-\beta} \bar{Z}_{eff}^2}{n_*^3 l(l+1)(l+1/2)}. \quad (1.11)$$

Применив формулу (1.11) для расчета электронного спектра ионов с электронной конфигурацией $3d^2 / 3d^8$, мы получили вполне удовлетворительное совпадение рассчитанных электронных уровней с экспериментально наблюдаемыми уровнями спектра (табл. 1.2).

Сравнение отклонений возбужденных уровней базисного терма 3F иона Ti^{2+} от экспериментально наблюдаемых составляют 0.05% и 1.2%, тогда как для уровней терма 3P - более 2% по абсолютной величине (3P_0 - -2.4%, 3P_1 - -2.0% и 3P_2 - -2.2%) (см. табл. 1.2). Отклонения низкоспиновых термов 1D , 1G и 1S от экспериментальных – более существенны и составляют 6%, -4.4% и 4.8%, соответственно. Высокоспиновые термы трехвалентного ванадия V^{3+} отклоняются от экспериментальных значений менее чем на 1% (3F_3 - -0.3%, 3F_4 - 0.8%, 3P_0 - -0.3%, 3P_1 - 0.3% и 3P_2 - 0.01%), тогда как разница с экспериментальными низкоспиновыми достигает 5% (1D - 5%, 1G - -4.5% и 1S - 1.8%). Аналогичная ситуация наблюдается для Cr^{4+} . Разница между теоретически рассчитанными и экспериментальными уровнями для высокоспиновых термов не превышает 2% (3F_3 - -0.6%, 3F_4 - 0.6%, 3P_0 -1.4%, 3P_1 - 1.4% и 3P_2 - 1.7%), тогда как низкоспиновые термы отклоняются от экспериментальных более чем на 5% (1D - 5.3%, 1G - -3.9% и 1S - 1.3%).

Заметим, что поправка к спин-орбитальному взаимодействию, $\sim Z^{-\beta}$, растет с ростом заряда ядра в данном изоэлектронном ряду. Например, для ряда Ti^{2+} , V^{3+} , Cr^{4+} она составляет 71, 126 и 199 cm^{-1} , соответственно.

Значения расчетных и экспериментальных уровней энергии (см⁻¹)

	Эксперимент				Расчет			
	Ti ²⁺	V ³⁺	Cr ⁴⁺	Ni ²⁺	Ti ²⁺	V ³⁺	Cr ⁴⁺	Ni ²⁺
	3d ²			3d ⁸	3d ²			3d ⁸
³ F ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
³ F ₃	185	325	508	1361	186	324	505	1361
³ F ₄	420	735	1142	2270	425	741	1149	2281
¹ D ₂	8474	10959	13188	14032	9005	11508	13883	14477
³ P ₀	10538	13123	15492	16662	10285	13084	15716	17092
³ P ₁	10604	13240	15676	16978	10389	13198	15896	17333
³ P ₂	10721	13458	16041	17271	10490	13457	16315	17594
¹ G ₄	14398	18391	22019	23109	13767	17558	21147	22293
¹ S ₀	32476	42462	51146	52532	34020	43216	51825	54170

Наконец, экспериментальные уровни терма ³F иона Ni²⁺ отличаются от теоретических в пределах 0.5%. Энергии возбужденных уровней ³P терма несколько завышены по сравнению с экспериментальными: ³P₀ на 2.6%, ³P₁ на 2.1% и ³P₂ на 1.9%. Энергии низкоспиновых термов ¹D и ¹S завышены на 3.1%, тогда как энергия терма ¹G занижена на 3.5%.

В заключение заметим, что полуэмпирический метод расчета спектра свободных ионов с учетом спин-орбитального взаимодействия позволил определить значения эффективных зарядов ядер для элементов группы железа, а также значения их одноэлектронных спин-орбитальных констант. Значения \bar{Z}_{eff} оказались выше Слэтеровских Z_{eff}^* на 10÷45% (рис. 1.1). Причем с увеличением заряда ядра и числа электронов это различие уменьшается.

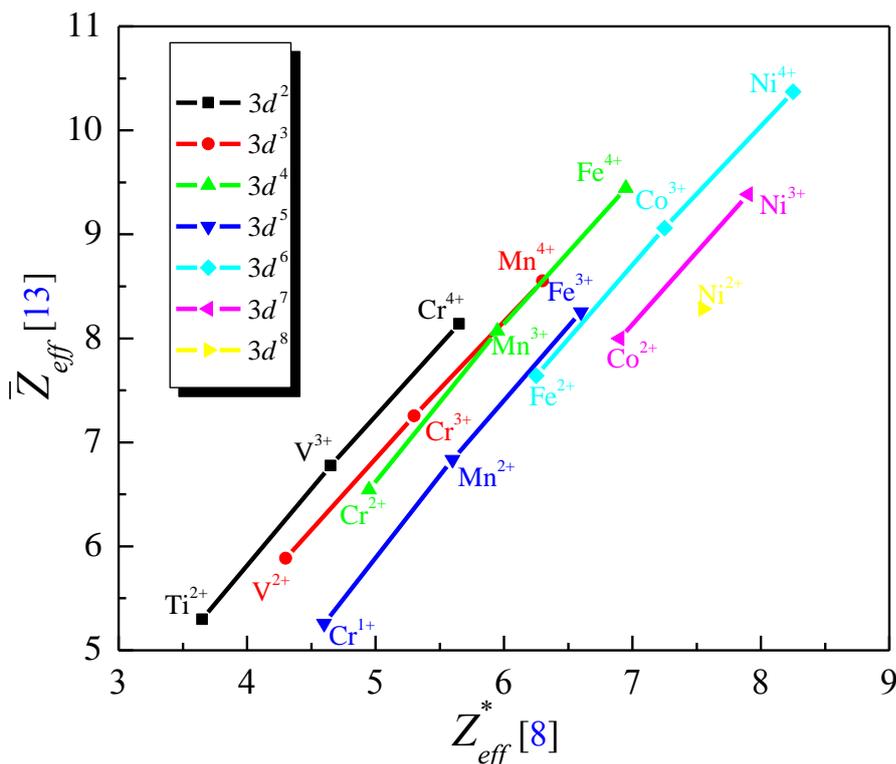


Рис. 1.1. Сравнение рассчитанных \bar{Z}_{eff} и Слеттеровских Z_{eff}^* .

Вычисления одноэлектронных спин-орбитальных констант требуют введения поправок вида $Z^{-\beta}$ или же точного учета других типов релятивистских взаимодействий. Второй путь является громоздким и таким, который требует большого количества вычислений, а значит и вычислительных мощностей. Введение поправки $Z^{-\beta}$ позволяет существенно уменьшить объем вычислений при удовлетворительном совпадении экспериментальных и рассчитанных значений энергий.

1.2 Многоэлектронный атом в кристаллическом поле лигандов

Для расчета расщепления уровней энергии многоэлектронного атома кристаллическим полем в работе применена методика, получившая название модифицированной теории кристаллического поля (МТКП) и изложенная в работах [25, 26, 27]. В рамках МТКП предполагается, что к возмущающему потенциалу свободного многоэлектронного атома (1.9) добавляется потенциал взаимодействия с кристаллическим полем \hat{V}_{CF} .

Основные положения МТКП можно сформулировать следующим образом:

- (1) аналогично классической ТКП, кристаллический потенциал \hat{V}_{CF} создается зарядами электронов и ядер, окружающих парамагнитный ион и образующих координационный комплекс;
- (2) используется приближение точечных зарядов, согласно которому каждый ион (лиганд), создающий кристаллический потенциал, заменяется точечным зарядом равным заряду лиганда и помещенным в его центр;
- (3) все расчеты проводятся в рамках одноконфигурационного приближения;
- (4) набор базисных функций, отвечающих определенной электронной конфигурации, включает конечное число ортонормированных антисимметричных многоэлектронных функций;
- (5) многоэлектронные функции строятся из одноэлектронных водородоподобных функций с эффективным зарядом ядра Z_{eff} в качестве варьируемого параметра;
- (6) в рамках приближения Борна-Оппенгеймера собственные функции, на которых строится решение, зависят от координат и зарядов лигандов параметрически;
- (7) в расчетах учитывается релятивистское спин-орбитальное взаимодействие (1.5) с одноэлектронной константой, записанной в форме (1.11); введение поправочного множителя $Z^{-\beta}$ и варьирование Z_{eff} позволяет минимизировать ошибки, связанные с пренебрежением релятивистскими эффектами более высоких порядков;
- (8) учитывается взаимодействие с внешним магнитным полем.

1.2.1 Гамильтониан многоэлектронного атома в кристаллическом потенциале

Гамильтониан многоэлектронного атома с электронной конфигурацией $nl^{n'}$, помещенного в центр неорганического координационного комплекса $[ML_N]$ (рис. 1.2), состоящего из N лигандов (L_N), расположенных в вершинах комплекса, можно представить в виде:

$$\hat{H}'' = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.12)$$

где оператор H_0 определен в формуле (1.3), а оператор возбуждения \hat{V} , включает в себя электрон-электронное взаимодействие \hat{V}_{EE} (см. (1.3)), спин-орбитальное взаимодействие \hat{V}_{SO} (см. (1.5)) и взаимодействие $nl^{n'}$ -иона с кристаллическим полем \hat{V}_{CF} . Последний оператор имеет вид:

$$\hat{V}_{CF} = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n'} \frac{eq_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|}, \quad (1.13)$$

здесь \vec{R}_k – радиус-вектор иона с зарядом q_k .

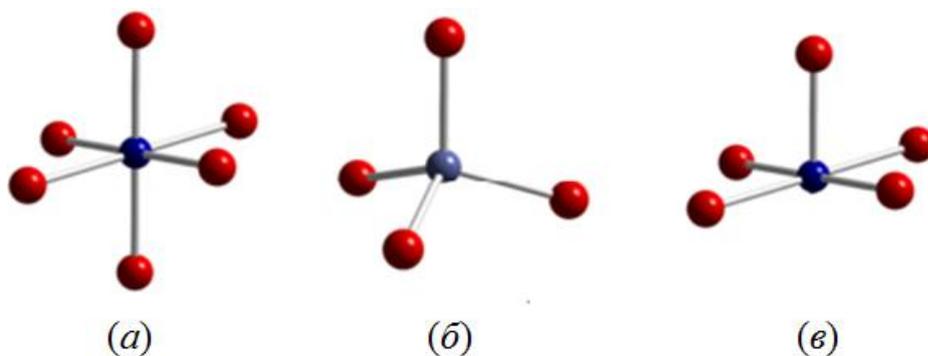


Рис. 1.2. Примеры координационных комплексов: (а) октаэдрический; (б) тетраэдрический; (в) пирамидальный.

Для расчета собственных значений оператора $\hat{V} = \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{SO} + \hat{V}_{CF}$ выберем полный ортонормированный набор антисимметричных функций атомного гамильтониана $\Psi(SLJM_J)$ [19, 20], отвечающих электронной конфигурации $nl^{n'}$. Функции $\Psi(SLJM_J)$ называются функциями термов и представляют собой линейные комбинации многоэлектронных детерминантных функций $\Phi(1, 2, \dots, n')$ (цифрами обозначены одноэлектронные волновые функции $\psi_i(nl m_l m_s)$ для каждого nl -электрона). В качестве одноэлектронных волновых функций рассматриваются водородоподобные функции с эффективным параметром $a = Z_{eff} / n a_0$ [28].

Матричные элементы вычисляются численно одновременно на всем потенциале \hat{V} , а секулярное уравнение имеет порядок, соответствующий размерностям рассматриваемых многодетерминантных функций:

$$V_{\mu\nu} = \langle \Psi(SLJM_J) | \hat{V} | \Psi(S'L'J'M'_J) \rangle \quad (1.14)$$

$$\|V_{\mu\nu} - \varepsilon\delta_{\mu\nu}\| = 0, \quad \mu, \nu = 1, \dots, C_{(2l+1)(2s+1)}^{n'} \quad (1.15)$$

Если считать, что координационный комплекс неподвижен и имеет заданное число лигандов с фиксированными зарядами, то матричные элементы (1.14), а, следовательно, и собственные значения соответствующей системы секулярных уравнений (1.15) зависят от геометрических параметров координационного комплекса $\{R_k\}$, зарядов лигандов $\{q_k\}$ и от величины эффективного заряда ядра парамагнитного иона – Z_{eff} . Однако, в отличие от традиционной теории кристаллического поля, которая оперирует величиной эффективного заряда ядра *свободного иона* Z_{eff}^{FI} [11], МТКП использует эффективный заряд ядра иона, помещенного в *кристаллическое поле* $Z_{eff}^{CF} = Z_{eff}^{FI} - \sigma^{CF}$ (σ^{CF} – величина дополнительного экранирования, связанного с кристаллическим полем) [11, 29]. Поскольку Z_{eff}^{FI} и Z_{eff}^{CF} различаются на величину дополнительного экранирования σ^{CF} , которая зависит от природы, расположения и числа лигандов координационного комплекса, то Z_{eff}^{CF} является величиной переменной и тоже зависящей от свойств кристаллического поля. Эта зависимость объясняется тем, что электронная плотность лигандных ионов не локализована в точках их размещения (как это предполагается в модели точечных зарядов), а распределена в пространстве координационного комплекса. В результате, возникает эффект дополнительного экранирования центрального иона, приводящий к понижению величины Z_{eff} . Такое понижение Z_{eff}^{CF} можно интерпретировать как отклонение от приближения ионной связи в сторону полярной ковалентной связи и рассматривать как способ неявного учета влияния лигандного окружения на состояние иона-комплексообразователя. Отметим также, что и константа спин-орбитального взаимодействия ξ_{nl} зависит от Z_{eff} (см. (1.8), (1.9)), что, в конечном итоге, позволяет поновому параметризовать задачу, имея только один вариационный параметр Z_{eff} .

Идея уменьшения Z_{eff} в кристаллической среде не нова. Например, в монографиях [11, 30] утверждается, что внедрение свободных ионов в кристаллическую среду приводит к понижению величины Z_{eff} на $10 \div 15\%$ для двухвалентных и $15 \div 20\%$ для трехвалентных ионов. В данной работе также выполнена оценка дополнительного вклада в энергию $\Delta\varepsilon$, связанного с наличием у лигандов нелокализованной электронной плотности:

$$\Delta\varepsilon = \left\langle \Psi_M \left| \frac{\int_{V(r_M)} \Psi_{lig}^* \Psi_{lig} dV}{r_M} \right| \Psi_M \right\rangle. \quad (1.16)$$

Здесь $\Psi_M = \{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$ и $\Psi_{lig} = \{s, p_x, p_y, p_z\}$. Внутреннее интегрирование выполняется по сфере с переменным радиусом r_M с центром, совмещенным с позицией центрального $nl^{n'}$ -иона.

Грубая оценка, выполненная для $3d^6$ -ионов (Fe^{2+} и Co^{3+}), помещенных в правильный пирамидальный комплекс, в котором в качестве лигандов взяты ионы кислорода ($q_k = -2, k = 1, \dots, 5$) показала, что поправка к энергии $\Delta\varepsilon$ составила приблизительно 10% , что позволяет изменять Z_{eff} в пределах этой величины.

Однако все эти рассуждения справедливы только для $3d$ -ионов, так как валентные d -электроны, принимающие участие в образовании химических связей, находятся на внешних незаполненных оболочках и непосредственно взаимодействуют с электронными облаками лигандов, составляющих координационный комплекс. В случае редкоземельных ионов, валентные f -электроны занимают внутренние оболочки, экранированные заполненной оболочкой $5s^2 5p^6$ и, следовательно, слабо связаны с полем лигандов. Это приводит к ослаблению влияния кристаллического поля на спектр редкоземельного иона и означает, что эффективный заряд ядра редкоземельного иона остается неизменной или слабо изменяющейся величиной. Что касается зарядов лигандов q_{eff} , то в данном случае именно они должны выполнять функцию переменных величин.

1.2.2 Энергетические диаграммы, полученные с помощью МТКП – аналог классических диаграмм Танабе-Сугано

Теория кристаллического поля (ТКП) в традиционном варианте оперирует такими интегральными параметрами как параметр расщепления кристаллическим полем Δ_{CF} , нормированным на параметр Рака B , и параметр $\gamma = C/B$. Параметр Δ_{CF} , который представляет собой экспериментально наблюдаемую величину, а также параметры B и C в простейшем случае октаэдрической симметрии (рис. 1.2 (a)) связаны с величиной эффективного заряда ядра Z_{eff} , зарядом q и координатами R лигандов следующими соотношениями [19, 28]:

$$\Delta_{CF} = \frac{5}{3}eq \cdot F_4(R), \quad B = F_2(R) - 5 \cdot F_4(R), \quad C = 35 \cdot F_4(R). \quad (1.17)$$

Здесь

$$F_{2m}(R) = \frac{1}{R^{2m+1}} \int_0^R r^{2m+2} R_{3d}^2(r) dr + R^{2m} \int_R^\infty r^{-(2m-1)} R_{3d}^2(r) dr, \quad m = 1, 2.$$

$$R_{3d}(r) = \frac{4}{3\sqrt{10}} a^{7/2} r^2 \exp(-ar).$$

Очевидно, что величина расщепления кристаллическим полем зависит от ряда параметров: Z_{eff}, R_i, q_i . Изменение любого из них приводит к изменению Δ_{CF} , что, в свою очередь, может быть причиной перестройки электронного спектра координационного комплекса. Установить причину такой перестройки в рамках теорикристаллического поля не представляется возможным в силу сложной функциональной зависимости $\Delta_{CF} = \Delta_{CF}(Z_{eff}, R_i, q_i)$. В отличие от традиционной теории кристаллического поля МТКП имеет в своем распоряжении один вариационный параметр Z_{eff} , который используется как переменная величина для построения энергетических диаграмм.

Энергетические диаграммы представляют собой зависимости электронных уровней иона с электронной конфигурацией $nl^{n'}$, помещенного в координационный

комплекс произвольной симметрии, от величины эффективного заряда ядра Z_{eff} . Энергетические диаграммы являются аналогом хорошо известных диаграмм Танабе-Сугано [19], однако рассчитываются для каждого иона индивидуально. Геометрические параметры координационного комплекса и заряды лигандов считаются заданными и используются как параметры задачи, что значительно облегчает интерпретацию результатов.

На рис. 1.3 представлены энергетические диаграммы, построенные для $3d$ -ионов, помещенных в центр правильного октаэдрического комплекса (рис. 1.2 (а)). В качестве лигандов используются ионы двухвалентного кислорода. Усредненная длина связей между $3d$ -металлом и ионами O^{2-} составляет $R_{M-O^{2-}} = 2 \text{ \AA}$. (Сумма ионных радиусов кислорода и ионов металлов колеблется от $1,88 \text{ \AA}$ для Mn^{4+} до $2,25 \text{ \AA}$ для Cr^{3+} , а ионный радиус свободного иона O^{2-} в шестикратной координации равен $R(O^{2-}) \approx 1,35 \text{ \AA}$ [31].) Как и в диаграммах Танабе-Сугано в энергетических диаграммах $\Delta E = f(Z_{eff})$ энергии возбужденных уровней отсчитываются от основного состояния, поэтому в точках пересечения уровней с разным спином все вышележащие термы испытывают излом. Кристаллические термы обозначены в соответствии с типом и размерностью представления, по которому преобразуется данный уровень. Например, $^{2S+1}X_s$ обозначает $2S+1$ -кратно вырожденный мультиплет X ($X = A_{1(2)}, B_{1(2)}$ - одно-, $X = E$ - двух- и $X = T_{1(2)}$ - трехкратно вырожденные уровни) четности $s = (u, g)$.

На диаграммах видно, что ионы с электронной конфигурацией $3d^2$, $3d^3$ и $3d^8$ не проявляют спиновых переходов во всем диапазоне изменения Z_{eff} (см. рис. 1.3 (а), 1.3 (б), 1.3 (ж)). Это связано с тем, что при заданной длине связи двухвалентные ионы Ti^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} можно рассматривать практически как свободные, т. е. такие, у которых превалирует электрон-электронное взаимодействие, выстраивающее электроны согласно правилам Хунда. Это приводит к тому, что расстояние между базисным высокоспиновым ($^3T_{1u}(d^2)$, $^4A_{2u}(d^3)$, $^3T_{2u}(d^8)$) и возбужденным ($^1A_{1g}(d^2)$, $^2E_g(d^3)$,

${}^1E_g(d^8)$) уровнем с меньшим спином может быть преодолено только путем значительных искажений октаэдрического комплекса.

Картина становится более сложной для ионов с конфигурациями $3d^{4-7}$ (рис. 1.3 (в), 1.3 (г), 1.3 (д), 1.3 (е)). Основные уровни соответствуют термам с высоким спином (${}^5E_g(d^4, S=2)$, ${}^6A_{1g}(d^5, S=5/2)$, ${}^5T_{2g}(d^6, S=2)$, ${}^4T_{1u}(d^7, S=3/2)$). Действие кристаллического поля октаэдрической симметрии может привести к изменению спинового состояния иона металла, причем точки перехода представляют собой точки случайного вырождения. Подобные преобразования могут быть инициированы тепловым либо световым воздействием на кристаллическую структуру, применением гидростатического давления, магнитными либо электрическими полями.

В связи с тем, что $3d^n$ -ионы имеют различные ионные радиусы, а длина связи « $3d$ -ион – лиганд» фиксирована ($R_{M-O^{2-}} = 2 \text{ \AA}$), они испытывают различное влияние окружающего кристаллического поля. Например, двухвалентные ионы M^{2+} слегка сжаты кислородным остовом, тогда как трехвалентные M^{3+} и четырехвалентные ионы M^{4+} , напротив, могут рассматриваться как свободные или почти свободные.

В п. 1.1.2 отмечалось, что в настоящее время существует несколько схем вычисления Z_{eff} , т. е. ответ на вопрос о спиновом состоянии системы неоднозначен и зависит от выбора конкретной схемы расчета. Например, эффективные заряды ядер ионов Cr^{2+} и Mn^{3+} с электронной конфигурацией $3d^4$, рассчитанные по Слэттеру [8], равны 4.95 и 5.95, соответственно. На рис. 1.3 (в) видно, что эти точки соответствуют промежуточному ($S=1$) и высокоспиновому ($S=2$) состояниям. В правильном октаэдрическом комплексе следует ожидать, что в случае Cr^{2+} величина Z_{eff} понизится на 10% ÷ 15%, т. е. станет равной $Z_{eff} = 4.21$, а в случае Mn^{3+} - на 15% ÷ 20%, т. е. $Z_{eff} = 4.76$. При этом спиновое состояние иона Cr^{2+} не изменяется, тогда как спиновое состояние иона Mn^{3+} становится $S=1$ (рис. 1.3 (в)). Если же в качестве эффективных зарядов ядер взять величины, рассчитанные в [12], т. е. $Z_{eff} = 6.22$ - для Cr^{2+} и $Z_{eff} = 7.55$ - для Mn^{3+} , то окажется, что в этих точках оба иона находятся в высокоспиновом состоянии.

В кристаллическом поле значения эффективного заряда ядра понижаются до 6.04 и 5.29, т. е. ионы Cr^{2+} и Mn^{3+} находятся в состоянии со спином $S=1$ и $S=2$, соответственно. Полученное противоречие показывает, что для идентификации спинового состояния иона необходимо точно знать величину Z_{eff} , либо иметь экспериментальные данные, позволяющие эту величину получить. Метод МТКП дает возможность определять величину Z_{eff} на основе данных ЭПР по экспериментальным значениям g -фактора. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в п. 1.3.3.

1.2.3 Спиновые диаграммы – обобщение диаграмм Танабе-Сугано

В основе схемы исследования спиновых состояний лежит симметричный анализ искажений координационного комплекса и МТКП в качестве расчетного метода. Ключевым моментом данного подхода является построение диаграмм спиновых состояний (спиновых диаграмм) [32], с помощью которых можно моделировать влияние искажений координационного комплекса на спиновое состояние иона-комплексообразователя и, в конечном итоге, прогнозировать эволюцию спиновой подсистемы.

Спиновые диаграммы представляют собой поверхность среднего квадрата полного спина парамагнитного иона $\langle S^2 \rangle$ в пространстве искажений координационного комплекса Q_i и значений эффективного заряда ядра Z_{eff} . Заряды лигандов q_k считаются заданными и постоянными величинами. Величина $\langle S^2 \rangle$ на диаграммах отображается с помощью цветовой шкалы.

Схема построения спиновой диаграммы для парамагнитного иона, помещенного в координационный комплекс, состоит из трех этапов.

(I) Прежде всего, необходимо проанализировать кристаллографическую структуру координационного комплекса, классифицировать типы и определить величины смещений \hat{X} , присутствующих в структуре комплекса. На практике удобнее выразить смещения через нормальные координаты, которые преобразуются по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы симметрии комплекса и

связаны со смещениями \hat{X} линейным ортогональным преобразованием $\hat{Q} = \hat{R} \cdot \hat{X}$ (где \hat{R} - матрица преобразования смещений ионов в нормальные координаты).

(II) Необходимо оценить диапазон изменения найденных искажений Q_i , учитывая величины ионных радиусов и длины связей металл-лиганд в комплексе, а также диапазон изменения Z_{eff} .

(III) Наконец, используя МТКП с учетом спин-орбитального вклада, необходимо рассчитать и построить спиновую диаграмму в одном из требуемых вариантов $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q)$ и $\langle S^2 \rangle = f(Q_i, Q_j)$.

В качестве иллюстрации рассмотрим координационный комплекс октаэдрической симметрии $[MO_6]$, состоящий из центрального иона с электронной конфигурацией $3d^6$, окруженный ионами двухвалентного кислорода. Пусть октаэдр искажен таким образом, что смещения лигандов описываются нормальной координатой Q_3 (рис. 1.4 (a)), которая преобразуется по E_g - двумерному неприводимому представлению группы симметрии октаэдра O_h (табл. A1 в приложении A).

Вкратце напомним, что ион с электронной конфигурацией $3d^6$ имеет 16 термов различной мультиплетности, которые отвечают 210 состояниям [33] и трем значениям полного момента спина: $S = 0, 1, 2$. Термы со спином $S = 0$ описывают низкоспиновые состояния (LS), со спином $S = 1$ – состояния с промежуточным спином (IS) и, наконец, термы со спином $S = 2$ представляют высокоспиновые состояния (HS). В соответствии с правилами Хунда, базисным термом является высокоспиновый, пятикратно вырожденный по орбитальному моменту терм 5D . Одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия задается формулой (1.11).

Спиновая диаграмма, представленная на рис. 1.4, построена на плоскости параметров «эффективный заряд ядра Z_{eff} – искажения $Q_3(E_g)$ -типа». Цветовая шкала отображает изменение среднего значения квадрата полного спина $0 \leq \langle S^2 \rangle = S \cdot (S + 1) \leq 6$. Низкоспиновые состояния отображаются голубым цветом, состояния с промежуточным спином – бирюзовым, высокоспиновые состояния – красным.

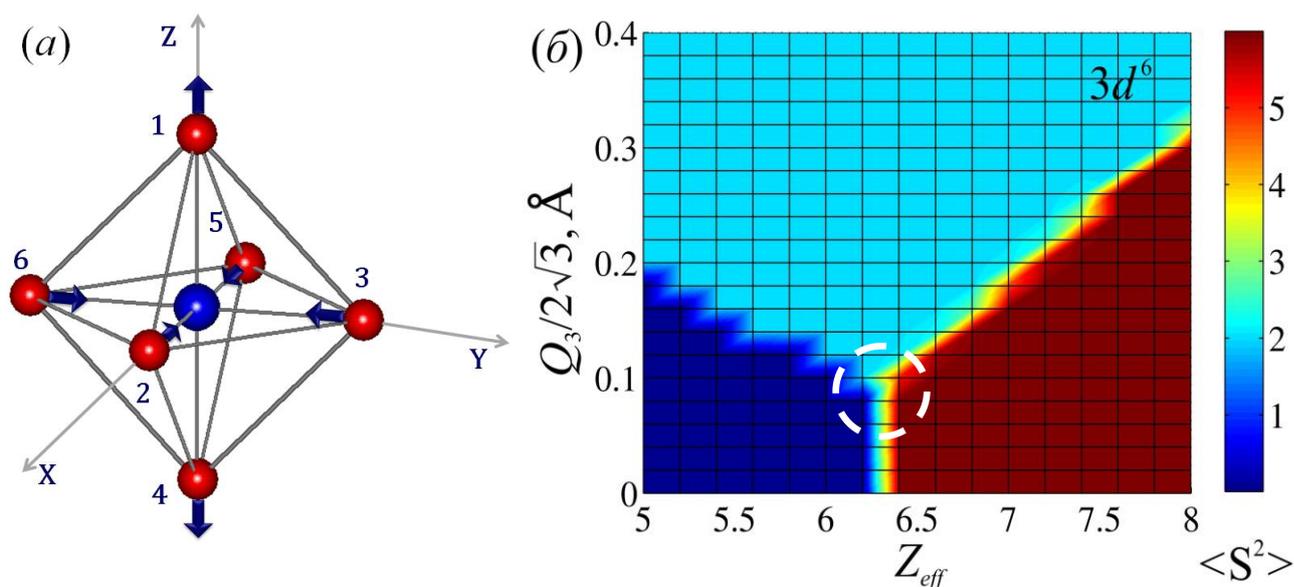


Рис. 1.4. (а) Смещения лигандов, соответствующие нормальной координате Q_3 - типа. (б) Спиновая диаграмма $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$, рассчитанная для $3d^6$ -иона.

Еще раз подчеркнем, что диаграммы строятся с учетом спин-орбитального взаимодействия, которое приводит к отмене правил отбора, запрещающих взаимодействие состояний с различной мультиплетностью, в результате система уравнений (1.15) не распадается на блоки, отвечающие различным спиновым состояниям, а энергетические уровни описываются волновыми функциями, содержащими полный, для данной электронной конфигурации, набор многоэлектронных детерминантных функций. В этих условиях собственные значения квантовых операторов \hat{S}_z и \hat{S}^2 не сохраняются, т. е. становятся «плохими квантовыми числами». Тем не менее, квантовые числа S_z и $\langle S^2 \rangle = S \cdot (S + 1)$ по-прежнему могут характеризовать спиновое состояние иона, если принять, что оно определяется максимальным суммарным весом детерминантных функций с определенным значением спина. Таким образом, здесь и далее под однородным спиновым состоянием будем понимать состояние, у которого суммарный вес детерминантных функций с одним из возможных значений спинов является наибольшим. Под термином «смешанные» состояния понимаются состояния, у которых суммарный вес функций, отвечающих различным значениям спина, примерно одинаков.

На рис. 1.4 видно, что спиновая диаграмма демонстрирует области однородных (LS, IS и HS) и смешанных спиновых состояний - HS:IS, HS:LS, IS:LS. Кроме того, имеется область, в окрестности которой смешиваются все три спиновых состояния - LS:IS:HS (белая пунктирная окружность). Подобные области, названные нами «тройными точками» [27], часто встречаются на спиновых диаграммах $3d$ -ионов. Условия появления «смешанных» областей и «тройных точек» определяются типом искажений координационного комплекса и электронной конфигурацией парамагнитного иона. В окрестности «смешанных» областей электронная подсистема $3d$ -иона становится весьма чувствительной к любым, самым незначительным искажениям комплекса. Более подробное обсуждение состава волновых функций в окрестности «тройных точек» и условий их возникновения будет дано в разделе 2.

Изменение спинового состояния иона (спиновый переход) может быть индуцировано как искажениями координационного комплекса (в том числе и смещениями самого парамагнитного иона), так и изменением его эффективного заряда ядра. При этом предполагается, что Z_{eff} и Q_i являются независимыми параметрами. Однако это не верно, если вспомнить (п. 1.2.1), что в кристаллическом поле $Z_{eff}^{CF} = Z_{eff}^{FI} - \sigma^{CF}$, т. е. причиной понижения эффективного заряда ядра выступает дополнительное экранирование центрального иона за счет электронной плотности лигандов. Оценка дополнительного экранирования (см. формулу (1.16)) показывает, что любые смещения лигандов неизбежно приводят к зависимости $Z_{eff}(Q_i)$. Для определения траектории $Z_{eff}(Q_i)$ выполнен расчет поверхности основного состояния $3d^6$ -иона $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(Q_3, Z_{eff})$ и из условий экстремума $\partial\varepsilon_0/\partial Q_3 = 0$ и $\partial\varepsilon_0/\partial Z_{eff} = 0$ определена кривая минимуму энергии системы $Q_3^{\min} = f(Z_{eff}^{\min})$ (рис. 1.5).

Поверхность основного состояния $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(Q_3, Z_{eff})$ представляет собой глубокую «долину» в низкоспиновой области, которая прерывается резким уступом в месте перехода в высокоспиновое состояние $LS \leftrightarrow HS$. Низкоспиновое состояние менее выгодно с точки зрения электронной подсистемы иона, поскольку не отвечает правилам Хунда. Низкоспиновая область состояний имеет один глобальный мини-

мум ($\approx 290 \text{ см}^{-1}$), соответствующий высокосимметричной конфигурации ядер ($Q_3 = 0$) октаэдре. Поверхность высокоспинового состояния - ниже по энергии и имеет два «мелких» неравноценных минимума, которые формируются за счет тетрагональных искажений в окрестности $Z_{eff} = 6.4$. Более глубокий минимум отвечает искажениям $Q_3 = 0.03 \text{ \AA}$ и составляет $\approx 58 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, что при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К} \approx 200 \text{ см}^{-1}$) система может легко изменить свое состояние под действием небольшой деформации координационного комплекса.

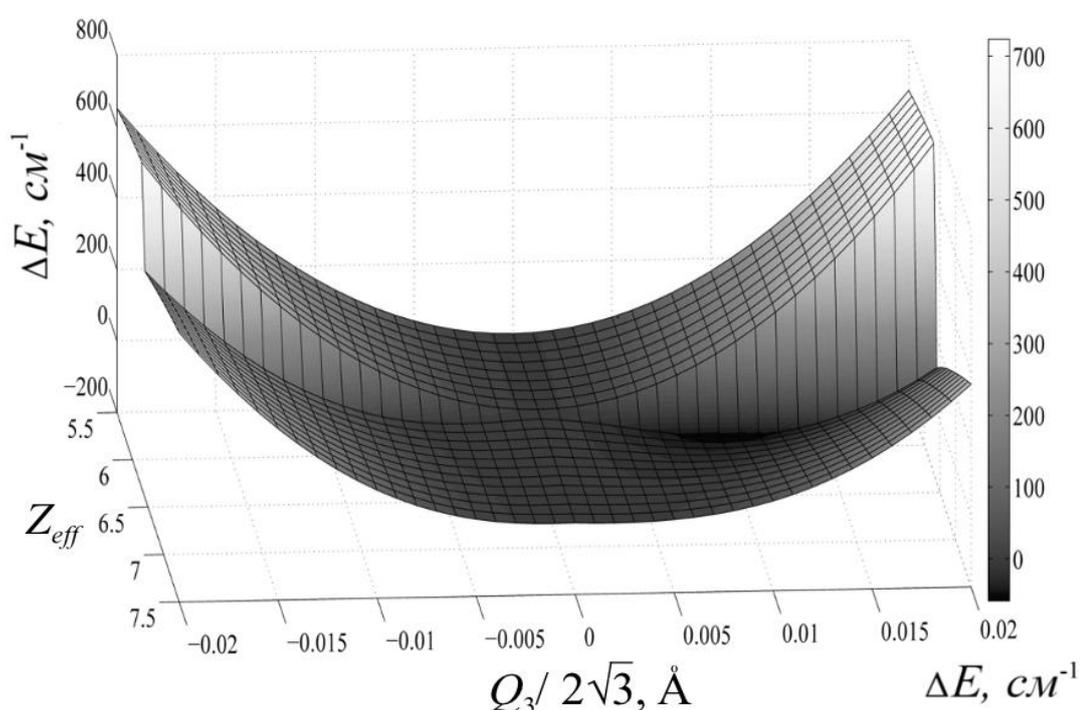


Рис. 1.5. Поверхность основного состояния $3d^6$ -иона, помещенного в тетрагонально (Q_3) искаженный октаэдр $[MO_6]$.

Для иллюстрации мы рассчитали спиновую диаграмму $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$ в диапазоне значений $-0.02 \leq Q_3 / 2\sqrt{3} \leq 0.02$ и $5.5 \leq Z_{eff} \leq 7.5$, совместив ее с соответствующей картой эквиэнергетических линий (см. рис. 1.6). Пунктирной линией отмечена траектория $Q_3^{min} = f(Z_{eff}^{min})$. Если предположить, что деформация комплекса вызвана динамическим процессом, то можно говорить о проявлении динамического эффекта Яна-Теллера в таких системах. Если же деформации структуры комплекса

носят статический характер, то имеет место замораживание системы в одном из локальных минимумов. Подобные эффекты характерны для Ян-Теллеровских ионов и проявляются в виде многоминимумных адиабатических потенциалов, которые можно идентифицировать с помощью спектров ЭПР (см. раздел 3).

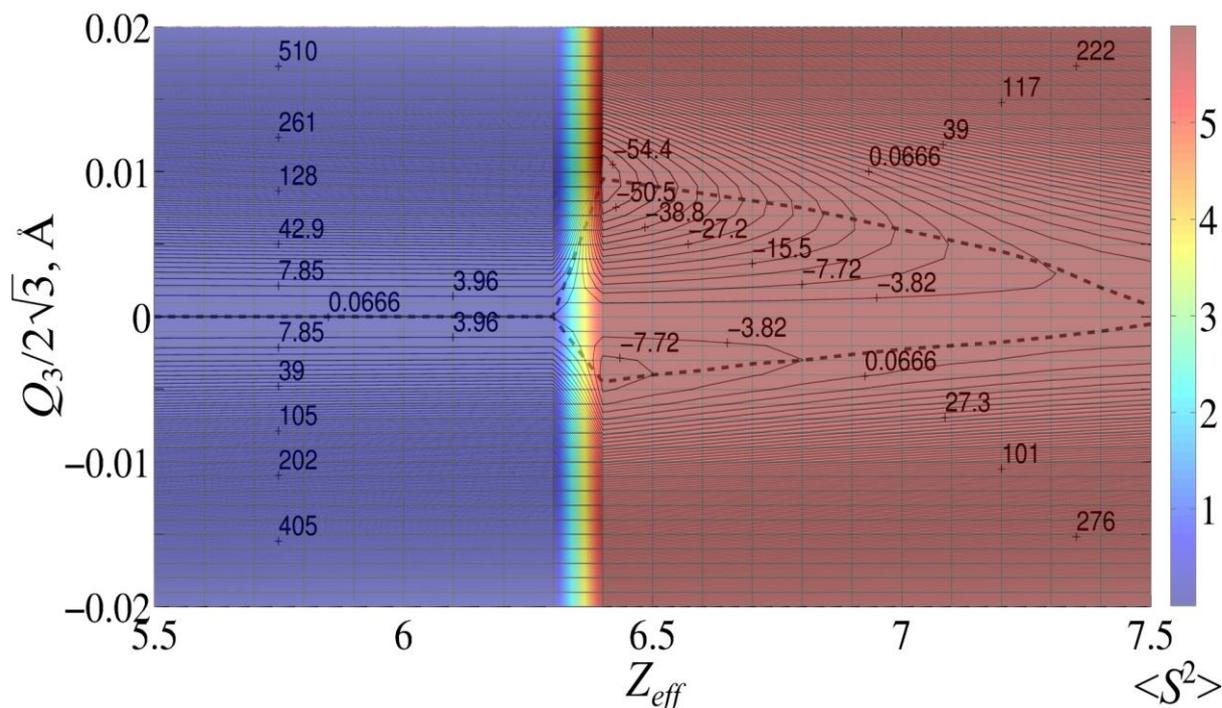


Рис. 1.6. Спиновая диаграмма $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$, совмещенная с картой экви-энергетических линий. Пунктирная кривая отвечает траектории $Z_{eff}(Q_3^{\min})$.

В заключение отметим, что спиновые диаграммы наглядно демонстрируют эволюцию спиновой подсистемы в параметрическом пространстве “эффективный заряд ядра – искажения координационного комплекса”, либо на плоскости искажений двух типов при заданном эффективном заряде ядра. Другими словами, спиновые диаграммы дают возможность получить достаточно полный объем информации о поведении спиновой подсистемы парамагнитного иона под действием любых искажений координационного комплекса. Однако остается открытым вопрос о величине Z_{eff}^{CF} парамагнитного иона в кристаллическом поле и, следовательно, о фактическом спиновом состоянии иона-комплексобразователя. Решение этого вопроса будет подробно рассмотрено в п. 1.3.3 настоящего раздела.

1.3 Уровни энергии парамагнитного иона во внешнем магнитном поле. Магнитные характеристики парамагнитного иона: g -фактор, g -тензор, магнитный момент и магнитная восприимчивость

Если на ион, находящийся в кристаллическом поле, действует внешнее магнитное поле, то возмущающий потенциал может быть записан в виде:

$$V = \sum_{i>j}^{n'} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n'} \xi(r_i) (\vec{l}_i, \vec{s}_i) + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n'} \frac{eq_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \mu_B \sum_{i=1}^{n'} (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i, \vec{H}). \quad (1.18)$$

Здесь, к уже рассмотренным электрон-электронному, спин-орбитальному и взаимодействию валентных электронов с окружающим кристаллическим полем, добавлено четвертое слагаемое – взаимодействие с внешним магнитным полем \vec{H} (μ_B – магнетон Бора). Вычисляя матричные элементы (1.14) одновременно на всем возмущающем потенциале (1.18) и решая секулярное уравнение (1.15), получим значения уровней энергии $\{\varepsilon_\nu\}$, а также собственные функции $\{\psi_\nu\}$, соответствующие этим энергиям. Зная собственные значения энергий иона во внешнем магнитном поле $\{\varepsilon_\nu\}$, можно определить величины эффективных g -факторов в зависимости от направления поля и восстановить компоненты g -тензора: g_{ij} ($i, j = x, y, z$).

(а) Определение величины g -фактора

Определим процедуру расчета g -фактора для произвольно направленного магнитного поля \vec{H} , заданного тремя направляющими косинусами

$\vec{\xi} = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$, т. е. $\vec{H} = |\vec{H}| \cdot \vec{\xi}$, следующим образом:

$$g_{(\alpha\beta\gamma)} = \frac{\Delta\varepsilon}{\mu_B \cdot \Delta H_{(\alpha\beta\gamma)}}. \quad (1.19)$$

Здесь $\Delta\varepsilon$ – величина расщепления нижнего (или любого другого) дублета парамагнитного иона, вызванная магнитным полем ΔH , приложенным в направлении $\vec{\xi}$.

(б) Восстановление компонент \hat{g} -тензора (g_{ij}).

Заметим, что $g_{(\alpha\beta\gamma)}$ -фактор (измеренный экспериментально или, как в нашем случае, вычисленный теоретически по формуле (1.19)) можно связать с компонентами \hat{g} -тензора (g_{ij}) следующим образом:

$$g_{(\alpha\beta\gamma)} = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}}{\mu_B \cdot |\vec{H}|} = \frac{\mu_B \cdot |\hat{g}\vec{J}| \cdot |\vec{H}|}{\mu_B \cdot |\vec{H}|} = |\hat{g}\vec{J}| = |\hat{g}\vec{\xi}^T|, \quad (1.20)$$

где $\vec{\mu}$ - магнитный момент иона, а \vec{J} - его полный момент. Следовательно,

$$g_{(\alpha\beta\gamma)} = \sqrt{\left(\sum_{j=x,y,z} g_{xj}\xi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=x,y,z} g_{yj}\xi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=x,y,z} g_{zj}\xi_j\right)^2} \quad (1.21)$$

или в матричном виде $g_{(\alpha\beta\gamma)}^2 = \vec{\xi}^T \hat{g}^T \hat{g} \vec{\xi}$. Здесь буквой T обозначена операция транспонирования.

Симметричность \hat{g} -тензора относительно главной диагонали ($g_{ij} = g_{ji}$) уменьшает число неизвестных компонент с девяти до шести. Следовательно, для решения задачи нужно рассчитать значения $g_{\alpha\beta\gamma}$ в шести произвольных направлениях и совместно решить систему шести уравнений (1.21) с шестью неизвестными g_{ij} . Поскольку уравнение (1.21) является нелинейным, то и система, составленная из шести уравнений, тоже нелинейная. Следовательно, для того, чтобы найти решение системы необходимо найти способ лианеризации уравнения (1.21).

Для того, что провести процедуру лианеризации, введем матрицу \hat{G} , которая представляет собой квадрат \hat{g} -тензора: $\hat{G} = \hat{g}^T \cdot \hat{g}$. В силу симметричности \hat{g} -тензора, имеем $\hat{G} = \hat{g}^2$. Для удобства обозначим квадраты величин g -факторов, найденных с помощью МТКП, следующим образом:

$$a^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_1}^2, \quad b^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_2}^2, \quad c^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_3}^2, \quad d^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_4}^2, \quad e^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_5}^2, \quad f^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_6}^2.$$

После этого, группируя в (1.21) слагаемые, содержащие g_{ij} , относительно косинусов углов и используя обозначения матричных элементов G_{ij} , получим линейную систему неоднородных уравнений

$$\hat{M} \cdot \vec{G}' = \vec{B}, \quad (1.22)$$

в которой матрицы \hat{M} , \vec{G}' и \vec{B} имеют следующий вид:

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} A_1 & B_1 & C_1 & D_1 & E_1 & F_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 & D_2 & E_2 & F_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 & D_3 & E_3 & F_3 \\ A_4 & B_4 & C_4 & D_4 & E_4 & F_4 \\ A_5 & B_5 & C_5 & D_5 & E_5 & F_5 \\ A_6 & B_6 & C_6 & D_6 & E_5 & F_6 \end{bmatrix}, \quad \vec{G}' = \begin{pmatrix} G_{11} \\ G_{12} \\ G_{13} \\ G_{22} \\ G_{23} \\ G_{33} \end{pmatrix}, \quad \vec{B} = \begin{pmatrix} a^2 \\ b^2 \\ c^2 \\ d^2 \\ e^2 \\ f^2 \end{pmatrix}. \quad (1.23)$$

В (1.23) использованы следующие обозначения:

$$A_i = \cos^2(\alpha_i), \quad B_i = 2\cos(\alpha_i)\cos(\beta_i), \quad C_i = 2\cos(\alpha_i)\cos(\gamma_i), \\ D_i = \cos^2(\beta_i), \quad E_i = 2\cos(\beta_i)\cos(\gamma_i), \quad F_i = \cos^2(\gamma_i), \quad i = 1, \dots, 6.$$

Очевидно, что выбор направлений магнитного поля должен быть таким, чтобы выполнялось условие $\det \hat{M} \neq 0$. Решая систему уравнений (1.22) относительно вектор-матрицы \vec{G}' (2.23), записывая ее снова в квадратной форме и извлекая корень, получим искомые компоненты \hat{g} -тензора:

$$\hat{g} = \sqrt{\hat{G}}. \quad (1.24)$$

Если магнитное поле направить вдоль осей x , y и z , а также вдоль диагоналей плоскостей (xy) , (xz) и (yz) , то система уравнений (1.22) принимает особенно простой вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} a^2 = g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{xz}^2 \\ b^2 = g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{yz}^2 \\ c^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2 \\ d^2 = (g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{xz}^2)/2 + (g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{yz}^2)/2 + g_{xx}g_{xy} + g_{xy}g_{yy} + g_{xz}g_{yz} \\ e^2 = (g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{xz}^2)/2 + (g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2)/2 + g_{xx}g_{xz} + g_{xy}g_{yz} + g_{xz}g_{zz} \\ f^2 = (g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{yz}^2)/2 + (g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2)/2 + g_{xy}g_{xz} + g_{yy}g_{yz} + g_{yz}g_{zz} \end{array} \right. \quad (1.25)$$

Элементы матрицы \hat{G} выражаются через квадраты величин g -факторов, вычисленных в направлениях $\vec{\xi}_i = (\cos \alpha_i, \cos \beta_i, \cos \gamma_i)$ и обозначенных следующим образом:

$$a^2 = g^2(0, \pi/2, \pi/2), \quad b^2 = g^2(\pi/2, 0, \pi/2) \quad c^2 = g^2(\pi/2, \pi/2, 0),$$

$$d^2 = g^2(\pi/4, \pi/4, \pi/2), \quad e^2 = g^2(\pi/4, \pi/2, \pi/4),$$

$$f^2 = g^2(\pi/4, \pi/4, \pi/2).$$

$$\hat{G} = \hat{g}^2 = \begin{pmatrix} a^2 & d^2 - a^2/2 - b^2/2 & e^2 - a^2/2 - c^2/2 \\ d^2 - a^2/2 - b^2/2 & b^2 & f^2 - b^2/2 - c^2/2 \\ e^2 - a^2/2 - c^2/2 & f^2 - b^2/2 - c^2/2 & c^2 \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

Извлекая корень из (1.26), получим искомые компоненты \hat{g} -тензора.

(с) *Вычисление магнитного момента и магнитной восприимчивости.*

Для исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости иона, помещенного в кристалл, воспользуемся тем, что магнитный момент есть первая производная, а восприимчивость – вторая производная свободной энергии F , взятая по величине магнитного поля в заданном направлении.

Если свободная энергия выражается формулой

$$F = -kT \ln \sum_{i=1}^N \exp(-\varepsilon_{(i)}/kT), \quad (1.27)$$

то компоненты магнитного момента и восприимчивости представляют собой первую и вторую производные по соответствующим направлениям поля, а именно:

$$M_{\sigma} = -\partial F / \partial H_{\sigma} \text{ и } \chi_{\sigma\rho} = -\partial^2 F / \partial H_{\sigma} \partial H_{\rho} \quad (\sigma, \rho = x, y, z).$$

Тогда:

$$M_{\sigma}(H) = -\frac{\partial F}{\partial H_{\sigma}} = -\frac{\sum_{i=1}^N a_{(i)\sigma} e^{-\frac{\varepsilon_{(i)}}{kT}}}{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{\varepsilon_{(i)}}{kT}}}, \text{ где } a_{(i)\sigma} = \frac{\partial \varepsilon_{(i)}}{\partial H_{\sigma}}. \quad (1.28)$$

$$\chi_{\sigma\rho} = \frac{\partial M_{\sigma}}{\partial H_{\rho}} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\sum_{i=1}^N a_{(i)\sigma}^2 e^{-\frac{\varepsilon_{(i)\sigma}}{kT}}}{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{\varepsilon_{(i)\sigma}}{kT}}} \right) \quad (1.29)$$

В слабых полях — $\varepsilon_{(i)\sigma} = \varepsilon_{(i)\sigma}(0) \pm g\mu_B H_{\sigma}$, следовательно, формулы (1.28) и (1.29) принимают вид:

$$M_{\sigma} = \mu_B \cdot \frac{\sum_{i=1}^N g_{(i)\sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{(i)\sigma}}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{g_{(i)\sigma} \mu_B H_{\sigma}}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_{(i)\sigma}}{kT}\right) \operatorname{ch}\left(\frac{g_{(i)\sigma} \mu_B H_{\sigma}}{kT}\right)}, \quad (1.30)$$

$$\chi_{\sigma\rho} = \frac{\mu_B^2}{k} \cdot \frac{C(T)}{T}, \quad C_{\sigma\rho}(T) = \frac{\sum_{i=1}^N g_{(i)\sigma\rho}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{(i)\sigma\rho}}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_{(i)\sigma\rho}}{kT}\right)}. \quad (1.31)$$

Используя значения энергий $\varepsilon_{(i)\sigma}(0)$ и компонент g_{ij} -тензоров, можно построить температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости $\chi_{\sigma\rho}(T)$.

В заключение отметим, что на основе расчетных значений уровней энергии парамагнитного иона в магнитном поле и значений эффективных g -факторов предло-

женная методика дает возможность определять величину и направление магнитного момента, а также компоненты g -тензора и тензора магнитной восприимчивости. Знание данных магнитных характеристик позволяет характеризовать локальную магнитную анизотропию парамагнитного иона, т. е. анизотропию, обусловленную симметрией координационного комплекса. Для этого нужно измерить экспериментально либо рассчитать теоретически величины g -факторов как минимум в 6-ти кристаллографических направлениях. Восстановить компоненты \hat{g} -тензора вышеизложенным методом и выполнить процедуру его диагонализации. Наибольшая из компонент диагонализованного \hat{g} -тензора укажет «легкое» направление магнитного момента. Вдобавок, знание температурного поведения компонент магнитной восприимчивости позволяет выявить особенности взаимодействия уровней энергии иона-комплексообразователя на микроскопическом уровне.

1.3.1 Расчет магнитных характеристик двухвалентного иона меди в кристаллическом окружении различной симметрии

Для того чтобы проиллюстрировать возможности предложенной методики, вначале рассмотрим модельный координационный комплекс октаэдрической симметрии $[MO_6]$ (рис. 1.2 (а)). В качестве центрального иона возьмем ион двухвалентной меди Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$, в качестве лигандов - ионы двухвалентного кислорода O^{2-} . Расстояния между Cu^{2+} и ионами O^{2-} для определенности примем равными 2 Å. Эффективный заряд ядра двухвалентной меди в соответствии с классической работой [8] составляет $Z_{eff}^{Cu^{2+}} = 8.2$. Одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия рассчитана по формуле (1.11) и при $\beta = 0.11$ совпадает с экспериментальным значением $\xi_{3d}^{(Cu^{2+})} = 830 \text{ см}^{-1}$ [22].

Двухвалентный ион меди Cu^{2+} , в силу своей электронной конфигурации $3d^9$, может находиться только в одном спиновом состоянии с $S = 1/2$, а набор его энергетических состояний описывается 10-кратно вырожденным термом 2D [22]. Если октаэдр имеет правильную форму, то кристаллическое поле расщепляет терм 2D на

два 4-х и 6-ти кратно вырожденных кристаллических терма 2E_g и ${}^2T_{2g}$, причем основным является терм 2E_g . Спин-орбитальное взаимодействие не снимает вырождения терма 2E_g , тогда как внешнее магнитное поле полностью расщепляет спиновый квартет. Если октаэдр испытывает искажение, которое описывается нормальной координатой Q_3 (см. Приложение А и рис. 1.4 (а)), то его точечная симметрия понижается до D_{4h} , а уровни нижнего E_g -терма испытывают дополнительное низкосимметричное расщепление ΔE_{ZFS} (*zero field splitting*, расщепление в нулевом поле) на два орбитальных синглета, двукратно вырожденных по спину. В магнитном поле оба уровня расщепляются, а значения g -факторов в направлениях осей x , y и z , а также вдоль диагоналей плоскостей (xy) , (xz) и (yz) равны: $a = b = 2.0735$, $c = 2.6246$, $d = 2.0735$, $e = f = 2.3651$. Диагонализированный \hat{g} -тензор имеет вид:

$$\hat{g}_{diag} = \begin{pmatrix} 2.0735 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0735 & 0 \\ 0 & 0 & 2.6246 \end{pmatrix}.$$

Направления главных осей \hat{g}_{diag} -тензора: $x' = 0.7071 \cdot (-1, 1, 0)$, $y' = 0.7071 \cdot (1, 1, 0)$, $z' = (0, 0, -1)$.

Легко предположить, что в соответствии с симметрией задачи «легкой» осью должна выступать ось z . Действительно, расчет показывает, что наибольшая компонента тензора - $g_{zz} = 2.6246$ - соответствует направлению $z' = (0, 0, -1)$. Последнее означает, что «легкая» ось совпадает с направлением оси z .

Теперь рассмотрим реальный кристалл $ZnAl_2O_4$ со структурой шпинели, допированный двухвалентной медью. Аллюминат цинка $ZnAl_2O_4$ кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой симметрии $O_h^7(Fd\bar{3}m)$. Ионы цинка Zn^{2+} и алюминия Al^{3+} занимают фиксированные 8a - $(1/8, 1/8, 1/8)$ и 16d - $(1/2, 1/2, 1/2)$ позиции. Причем ионы Zn^{2+} располагаются в кислородных тетраэдрах, ионы Al^{3+} - кислородных октаэдрах. Позиции ионов кислорода нефиксированы, а их ко-

ординаты обозначают как $32e - (u, u, u)$. В зависимости от способа получения, примесные ионы меди могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции. В обоих случаях первая координационная сфера содержит только ионы кислорода (рис. 1.7) [34]. Пусть ион меди находится в октаэдрическом комплексе $[\text{CuO}_6]^{10-}$ с длиной связи $R(\text{Cu} - \text{O}) = 1.916 \text{ \AA}$ [35]. Как правило, кислородные октаэдры в шпинелях тригонально искажены. Степень искажений характеризуется величиной смещения ионов кислорода $\Delta u = u - u_0$ относительно идеального положения $\Delta u = 0$ и $u_0 = 0.25$ (табл. 1.3).

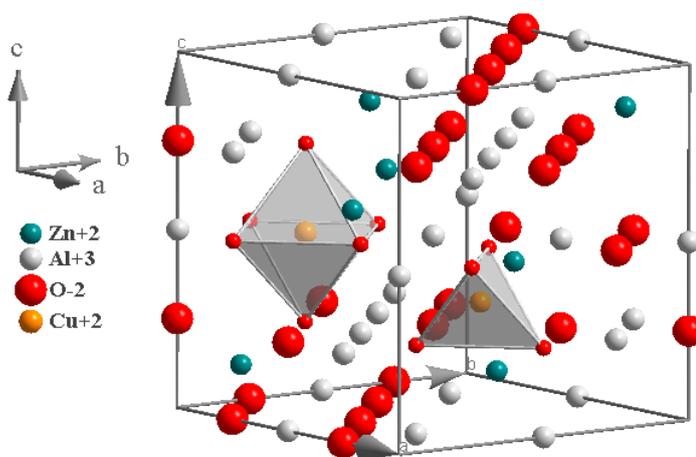


Рис. 1.7. Кристаллографическая структура монокристалла нормальной шпинели ZnAl_2O_4 . Координаты ионов шпинели приведены в табл. 1.3.

Для соединения ZnAl_2O_4 при комнатной температуре параметр Δu может принимать различные значения, например, 0.0132 [36], 0.0136 [37] 0.0139 [35], 0.0142 [38]. Заметим, что наличие тригональных искажений определяет аксиальную симметрию кислородного октаэдра, причем аксиальной осью является ось $\langle 111 \rangle$. Следовательно, исходя из симметрии комплекса, именно это направление следует считать «легким». Понижение точечной симметрии иона меди в результате низкосимметричных тригональных искажений октаэдра ($O_h \rightarrow D_{3d}$) не снимает орбитального вырождения термина 2E_g , тогда как учет спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению 2E_g на два орбитальных синглета. Орбитальные синглеты – двукратно вырождены по спину и разнесены друг относительно друга на величину ΔE_{ZFS} , ко-

торая, в общем случае, является функцией Δu и Z_{eff} . Поскольку ион двухвалентной меди является крамерсовым ионом, то окончательное расщепление возникает в результате действия внешнего магнитного поля. Переходы между первым и вторым ($1 \leftrightarrow 2$), а также между третьим и четвертым ($3 \leftrightarrow 4$) уровнями энергии - разрешены. Вычисляя значения g -факторов для перехода $1 \leftrightarrow 2$ в направлениях кристаллографических осей и биссектрис плоскостей (xy), (xz) и (yz) получим: $a = b = c = 2.0206$, $d = e = f = 2.8575$. При этом \hat{g} -тензор и \hat{g}_{diag} -тензор имеют вид:

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} 1.1789 & 1.1604 & 1.1604 \\ 1.1604 & 1.1789 & 1.1604 \\ 1.1604 & 1.1604 & 1.1789 \end{pmatrix}, \quad \hat{g}_{diag} = \begin{pmatrix} 0.0185 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0185 & 0 \\ 0 & 0 & 3.4997 \end{pmatrix}.$$

Как и следовало ожидать, диагональные компоненты g -тензора равны друг другу, а наличие недиагональных составляющих определяет анизотропию магнитного момента иона меди. Главные оси \hat{g}_{diag} -тензора ($x' = 0.7071 \cdot (0, 0, 1)$, $y' = 0.4082 \cdot (-2, 1, 1)$, $z' = 0.5774 \cdot (1, 1, 1)$) не совпадают с кристаллографическими осями, а наибольшая компонента $g_{zz} = 3.4997$ соответствует направлению аксиальной оси симметрии октаэдра, т. е. оси $\langle 111 \rangle$, что отражает симметрию координационного комплекса. Таким образом, ось $\langle 111 \rangle$ – «легкая» ось магнитной анизотропии.

1.3.2 Магнитное упорядочение в монокристалле Co_2FeVO_5

Еще одним примером применения методики расчета g -фактора и определения направления магнитного момента, обусловленного локальной («одноионной») анизотропией, может служить работа [39], посвященная исследованию магнитной подсистемы представителя большого семейства оксиборатов Co_2FeVO_5 . Оксибораты с общей формулой $M_2M'(\text{VO}_5)$ ($M = M^{2+}$, $M' = M^{3+}$) имеют ромбическую симметрию (пространственная группа $Pbam$) и изоструктурны минералу людвигиту. Металлические ионы занимают четыре неэквивалентных кристаллографических позиции $\{\text{Co}(1)-(2d), \text{Co}(2)-(2a), \text{Co}(3)-(4h), \text{Fe}(4)-(4g)\}$ и находятся в октаэдрическом ок-

ружении кислородов [40]. Октаэдры, соединенные общей гранью, образуют зигзагообразные цепочки, распространяющиеся вдоль направления $\langle 001 \rangle$.

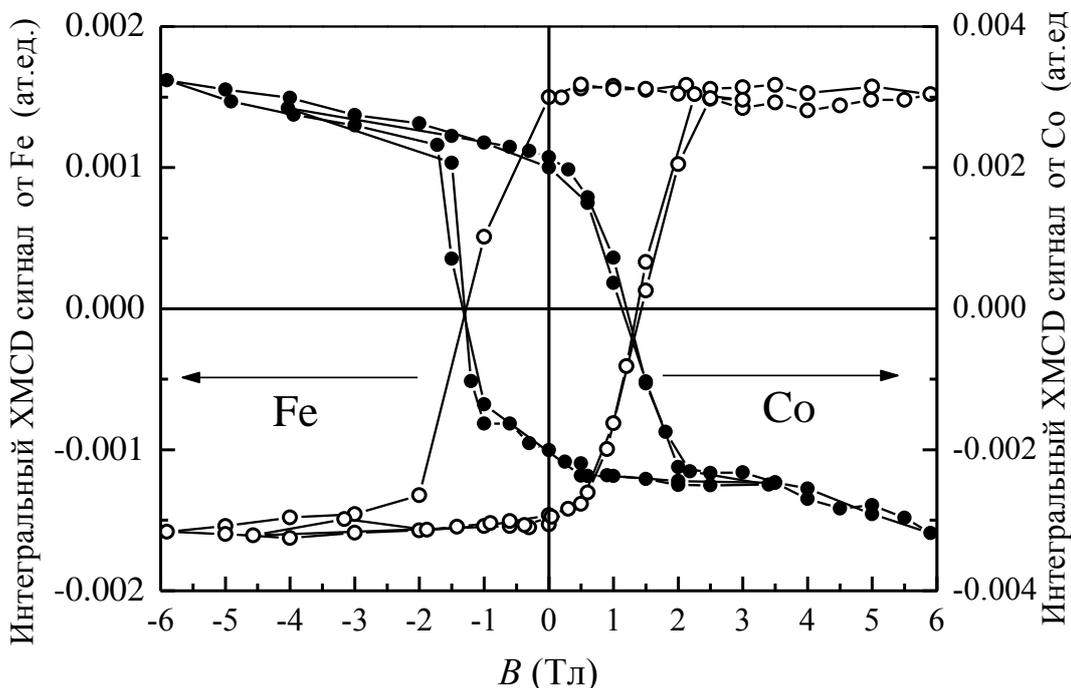


Рис. 1.8. Элементо-селективные кривые намагничивания, записанные на L_3 -крае поглощения ионов Co (сплошные символы) и Fe (пустые символы) при $T = 5$ К.

На рис. 1.8 представлены изотермы элементо-селективной намагниченности, измеренные на L_3 -краях Co и Fe методом XMCD-спектроскопии в институте физики им. Киренского СО РАН М. С. Платуновым под руководством проф. С. Г. Овчинникова. Обе кривые представляют собой петли гистерезиса и направлены в разные стороны. Последнее указывает на антипараллельную ориентацию магнитных моментов кобальта и железа. При $T = 5$ К подрешетка Fe находится в состоянии магнитного насыщения. Намагниченность, связанная с ионами Co, демонстрирует выраженный парапроцесс, свидетельствующий о вращении некомпенсированного магнитного момента в направлении внешнего поля. Такое поведение кривых может быть обусловлено неколлинеарностью железной и кобальтовой подсистем.

В рамках МТКП восстановлены компоненты \hat{g} -тензоров для ионов Co^{2+} в позициях $2d$, $2a$ и $4h$, а также для иона Fe^{3+} в позиции $4g$ [40]. На основании расчетов определены ориентации магнитных моментов Co^{2+} и Fe^{3+} (рис. 1.9).

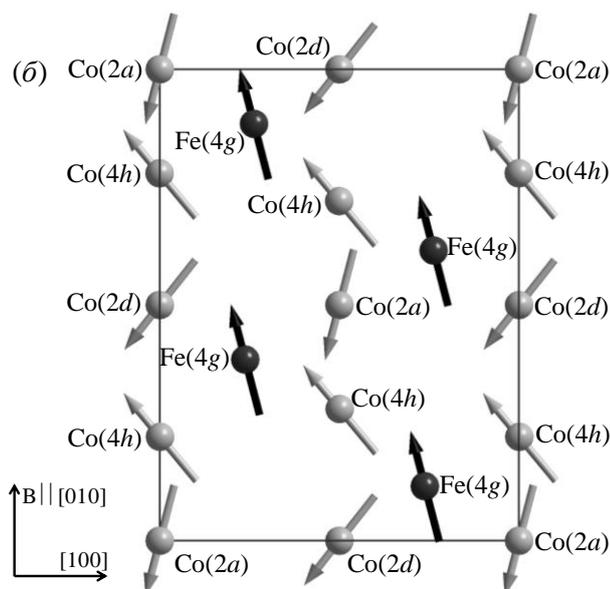


Рис. 1.9. Направления магнитных моментов ионов Co и Fe в ячейке Co_2FeVO_5 .

Видно, что магнитные моменты ионов Fe^{3+} лежат в направлении, близком к $[010]$. Магнитная подсистема ионов Co^{2+} неколлинеарна. Она описывается тремя решетками с большой долей подмагничивания вдоль оси $[100]$ за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория. Характер магнитной структуры объясняет поведение экспериментальных петель гистерезиса на рис. 1.9: в магнитном поле, направленном вдоль оси $[010]$, ионы Fe^{3+} достигают насыщения уже при $B = 2$ Тл, тогда как кобальтовая подсистема не достигает насыщения даже при 8 Тл. Результаты симметричного анализа, выполненного для магнитной структуры Co_2FeVO_5 , хорошо согласуются с вышеприведенными выводами.

1.3.3 Определение величины эффективного заряда ядра парамагнитного иона в кристаллической матрице по спектрам ЭПР

Рассмотрим последний в этой главе вопрос о фактическом значении эффективного заряда ядра парамагнитного иона, помещенного в кристаллическую матрицу - Z_{eff}^{CF} . Выше несколько раз упоминалось, что единственным неопределенным и поэтому варьируемым параметром задачи о нахождении спектра парамагнитного иона в кристаллическом поле является эффективный заряд ядра $Z_{eff}^{CF} = Z_{eff}^{FI} - \sigma^{CF}$ (см. п. 1.2.1) [25, 26, 29].

В настоящее время не существует методик, позволяющих однозначно определять величину Z_{eff}^{CF} , поскольку ее значение зависит от кристаллического окружения парамагнитного иона. Для определения Z_{eff}^{CF} необходима дополнительная, независимая от расчетов информация. Такой информацией могут служить экспериментальные значения g -факторов, полученные из спектров ЭПР.

Нами предложена методика определения величины эффективного заряда ядра nl^N -иона, помещенного в кристаллическое поле произвольной симметрии по спектрам ЭПР [41]. А именно, зная экспериментальные значения g -факторов, полученные с помощью спектров ЭПР, а также, используя расчетные зависимости g -факторов от Z_{eff} , графически можно определить величину Z_{eff}^{CF} . Покажем это на примере вычисления эффективных зарядов ядер Z_{eff}^{CF} двухвалентного кобальта Co^{2+} , внедренного в монокристаллы карбонатов кальция $CaCO_3$ и кадмия $CdCO_3$.

Соединения $CaCO_3$ и $CdCO_3$ являются членами кристаллохимической группы тригональных карбонатов [42, 43, 44, 45]. Они имеют кальцитоподобную структуру, в которой октаэдрические позиции заняты ионами кальция и кадмия, при этом координационные комплексы $[(Ca,Cd)O_6]^{10-}$ тригонально искажены вдоль оси $[0001]$ (рис. 1.10). Двухвалентные ионы кобальта Co^{2+} , введенные в кристаллы $CaCO_3$ и $CdCO_3$, замещают ионы Ca^{2+} и Cd^{2+} , соответственно.

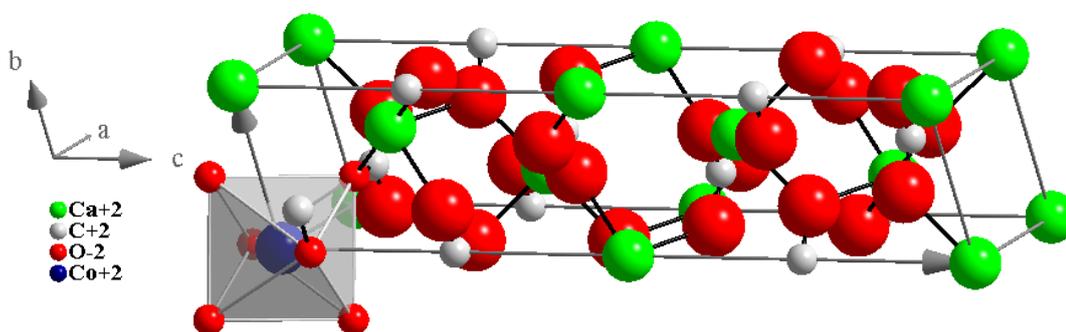


Рис. 1.10. Структура $(Ca,Cd)CO_3$ с внедренными ионами кобальта. Co^{2+}

Схема расщепления кристаллическим полем базисного терма 4F иона Co^{2+} (электронная конфигурация - $3d^7$, общее число состояний - 120, два возможных

спиновых состояния - $S = 1/2, 3/2$) хорошо изучена (см., например, [46]) и приводится здесь только для иллюстрации расчетов (рис. 1.11). Эффективный заряд ядра свободного двухвалентного иона кобальта равен 8 (см. табл. 1.1).

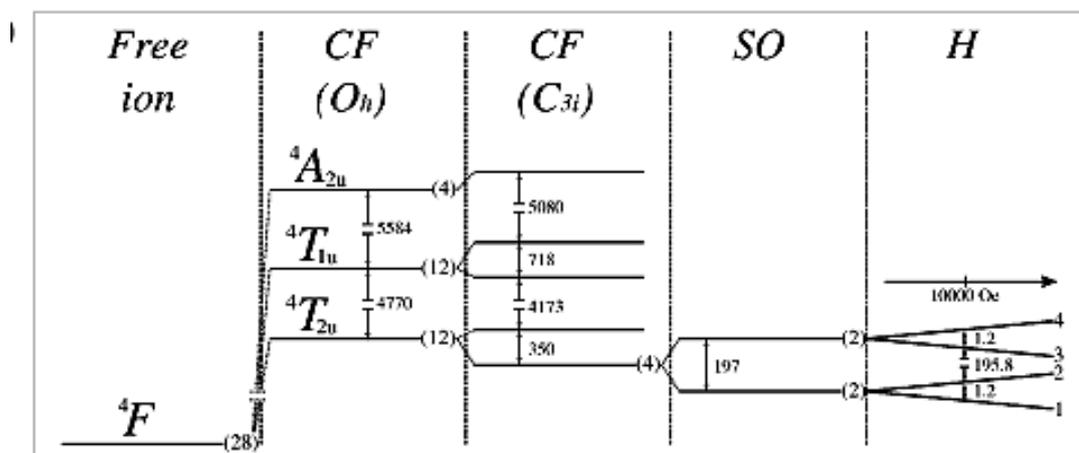
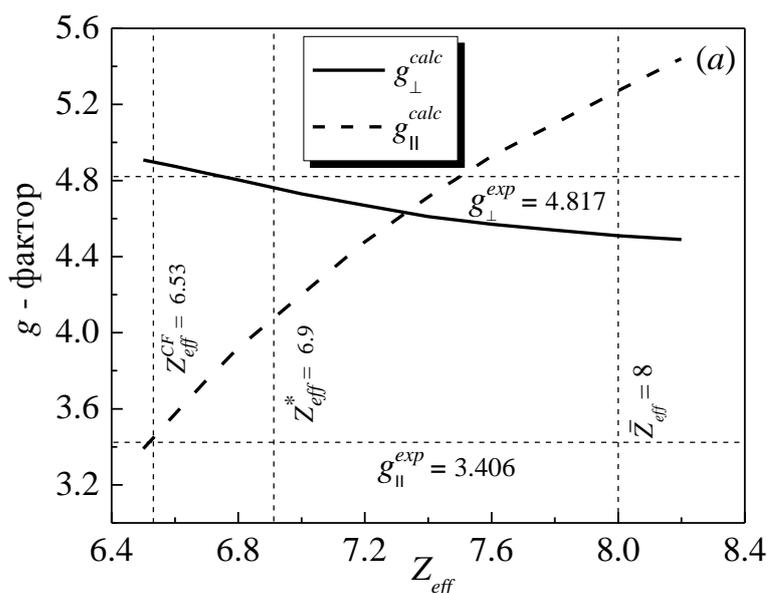


Рис. 1.11. Схема расщепления уровней иона Co^{2+} в CaCO_3 при $Z_{eff} = 6.6$.

В кристаллической матрице эта величина должна быть уменьшена на 10÷20% в соответствии с [30]. При этом во всем интервале изменения Z_{eff} высокоспиновый терм 4F остается базисным, т. е. спиновый переход отсутствует. Под действием кубического поля симметрии O_h , терм 4F расщепляется на два орбитальных триплета и орбитальный синглет (${}^4F \rightarrow {}^4T_{1u} + {}^4T_{2u} + {}^4A_{2u}$). Низкосимметричные тригональные искажения приводят к расщеплению нижнего термина ${}^4T_{1u}$ на орбитальный синглет и дублет так, что базисным является орбитальный синглет, четырехкратно вырожденный по спину. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает спиновое вырождение, оставляя вырожденными два крамеровских дублета. Расстояние между дублетами (ΔE_{ZFS} , см^{-1}) уменьшается при уменьшении Z_{eff} . Окончательное расщепление достигается во внешнем магнитном поле. Поскольку ΔE_{ZFS} во всем интервале изменения Z_{eff} варьируется от 50 см^{-1} до 400 см^{-1} , то взаимодействием между первым базисным и вторым возбужденным дублетами можно пренебречь и поведение уровней может быть описано зеемановским потенциалом (см. формулу (1.18)).

Расчет величины g -фактора проводился для разрешенного перехода $1 \leftrightarrow 2$ между двумя нижними уровнями (см. рис. 1.11). При низких температурах можно считать, что именно этот переход фиксируется в ЭПР эксперименте, так как расстояния до следующего возбужденного уровня изменяются в пределах $180 \div 230 \text{ см}^{-1}$ и $50 \div 400 \text{ см}^{-1}$ для соединений на основе Са и Cd, соответственно.

На рис. 1.12 представлены зависимости значений g -фактора ($g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$) от величины эффективного заряда ядра Z_{eff} . Горизонтальными пунктирными линиями обозначены экспериментальные значения g -факторов [44, 45, 46]. Видно, что совпадение с экспериментальными данными, полученными в работах [44, 45], наблюдается в пределах 1,5 % в точках Z_{eff}^{CF} . Вертикальными пунктирными линиями отмечены: значения эффективного заряда ядра Z_{eff}^{CF} , при которых расчетные значения величин g -фактора совпадают с экспериментальными, т. е. $Z_{eff}^{CF} = 6.53$ для соединения $\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$ и $Z_{eff}^{CF} = 6.0$ - для $\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$, значение эффективного заряда ядра иона кобальта $Z_{eff}^* = 6.9$, рассчитанное по схеме [8] и значение эффективного заряда ядра иона кобальта $\bar{Z}_{eff} = 8.0$, рассчитанное по схеме [12]. Результаты вычислений сведены в таблицу 1.3.



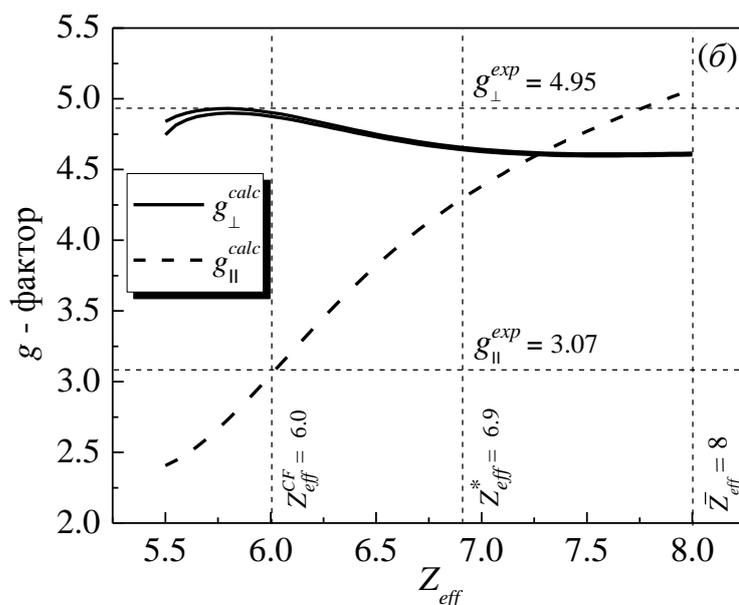


Рис. 1.12. Зависимости значений g -фактора от эффективного заряда ядра Z_{eff} в соединениях: (а) $\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$ и (б) $\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$. Горизонтальными пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения g -фактора g_{\perp}^{exp} и g_{\parallel}^{exp} .

Значения Z_{eff}^{CF} , полученные для соединения $\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$, отличаются от Z_{eff}^* на 5.6%, а от \bar{Z}_{eff} - на 18.6%. Для $\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$ отклонения составляют 13% и почти 25%, соответственно. Очевидно, что результаты наших вычислений по порядку величины согласуются с оценкой отклонения Z_{eff}^{CF} для иона переходного металла, внедренного в кристаллическую матрицу, от эффективного заряда ядра свободного иона Z_{eff}^{FI} , которая была сделана в монографии [30]. Авторы утверждают, что величина Z_{eff}^{CF} уменьшается по отношению к Z_{eff} свободного иона на 10%÷15% - для двухвалентных и 15%÷20% - для трехвалентных ионов.

Несомненно, вышеприведенная оценка является весьма грубой, поскольку на величину дополнительного экранирования σ^{CF} , связанного с наличием кристаллического поля, оказывает влияние не только валентность парамагнитного иона, но также симметрия координационного комплекса, количество, тип, структура лигандов и многое другое. Это подтверждают и наши вычисления: величины Z_{eff}^{CF} для одного и того же двухвалентного иона кобальта различаются в зависимости от роди-

тельской матрицы (см. табл. 1.3). В данном случае, различие связано с разницей в длинах связи между ионами кальция (кадмия) и кислорода, а также в степени ковалентности связей «кальций (кадмий) – кислород». Для CaCO_3 длины связей «Ca-O» в октаэдре составляют 2.35 Å, а степень ковалентности – 21%, тогда как для CdCO_3 упомянутые параметры равны – 1.96 Å и 37%, соответственно.

Таблица 1.3

Расчетные и экспериментальные значения g -факторов ионов Co^{2+} в соединениях $\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$ и $\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$.

Соединения	Расчетные значения		Эксп. значения		Z_{eff}^{CF}
	$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$	$g_{zz} = g_{\parallel}$	g_{\perp}	g_{\parallel}	
$\text{CaCO}_3:\text{Co}^{2+}$	4.89	3.408	4.817	3.406	6.51
$\text{CdCO}_3:\text{Co}^{2+}$	4.90	3.05	4.95	3.07	6.0

В заключение заметим, что изложенный выше данный способ определения Z_{eff}^{CF} справедлив только для крамерсовых ионов (т. е. ионов с полуцелым спином). Задача о нахождении Z_{eff}^{CF} для некрамерсовых ионов будет обсуждаться в п. 2.2.4.

1.4 Выводы к разделу 1: возможности МТКП и классы соединений, к которым можно корректно применять МТКП

Разработан новый полуэмпирический метод расчета электронных уровней энергии парамагнитных ионов, помещенных в координационный комплекс произвольной симметрии. Метод базируется на традиционной теории кристаллического поля, потому получил название – модифицированной теории кристаллического поля (МТКП).

Основные положения и преимущества метода:

1. МТКП оперирует полным ортонормированным набором многоэлектронных функций, описывающим заданную электронную конфигурацию. Благодаря

этому, МТКП точно учитывает взаимодействие всей совокупности многоэлектронных состояний в рамках заданной электронной конфигурации.

2. МТКП оперирует одним неизвестным параметром – эффективным зарядом ядра иона-комплексообразователя. В случае крамерсовых ионов этот параметр может быть определен по экспериментальным значениям g -факторов, полученным из спектров ЭПР. В случае некрамерсовых ионов для определения параметра Z_{eff}^{CF} можно использовать данные магнитных измерений (например, температурные зависимости магнитной восприимчивости).
3. В рамках МТКП можно рассчитывать энергетические диаграммы вида $\Delta E = \Delta E(Z_{eff})$ при заданных значениях координат и зарядов лигандов. Энергетические диаграммы воспроизводят хорошо известные диаграммы Танабе-Сугано для правильного октаэдра при фиксированном эффективном заряде ядра иона-комплексообразователя и зарядах лигандов.
4. МТКП позволяет исследовать электронную структуру произвольно деформированных координационных комплексов с учетом спин-орбитального взаимодействия, а также внешнего магнитного поля.
5. Учет спин-орбитального взаимодействия позволяет обобщить диаграммы Танабе-Сугано путем построения спиновых диаграмм. Тот факт, что одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия также зависит от величины Z_{eff} , позволяет выйти за рамки приближения ионной связи.
6. Благодаря простой параметризации МТКП дает возможность исследовать координационные комплексы с произвольной симметрией и набором лигандов, изучить различные виды искажений координационного комплекса путем моделирования их влияния на основное электронное состояние системы, а также исследовать эволюцию электронного спектра под действием внешних факторов (давления, температуры, магнитного поля).

Основные научные результаты, представленные в разделе 1, опубликованы в работах [12, 25, 26, 27, 39, 41].

РАЗДЕЛ 2

СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ $3d$ -ИОНОВ В ИСКАЖЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ

2.1 Систематизация нормальных колебаний (смещений) ионов октаэдрической, тетраэдрической и пирамидальной координационных систем

Еще раз напомним (см. п. 1.2.1), что матричные элементы (1.14) потенциала \hat{V} , определенного в (1.12), а, следовательно, и собственные значения соответствующей системы секулярных уравнений (1.15) являются функциями геометрических параметров $\{R_k\}$ и зарядов лигандов $\{q_k\}$, характеризующих координационный комплекс. Для $3d$ -ионов заряды лигандов рассматриваются как постоянные, раз и навсегда заданные величины, тогда как координаты лигандов играют роль переменных. В этом случае энергия электронной подсистемы представляет собой зависимость $\varepsilon(R_k)$ и называется адиабатическим потенциалом. В отсутствие электронного вырождения $\varepsilon(R_k)$ имеет один минимум, соответствующий устойчивой пространственной конфигурации ядер [28]. В общем виде функция $\varepsilon(R_k)$ имеет довольно сложную степенную зависимость от координат, которую, однако, можно упростить введением, так называемых, нормальных координат Q_α ($\alpha = 1, 2, \dots, 3N$), где N – число лигандов. Нормальные координаты (нормальные смещения лигандов) представляют собой линейные комбинации декартовых координат и классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии координационного комплекса [28, 47]. Полные перечни нормальных координат, выраженные через декартовы координаты смещений, для симметрий Q_h , C_{4v} , и T_d помещены в приложении А (табл. А1, А2 и А3, соответственно).

В работе рассмотрены наиболее характерные (т. е. чаще всего встречающиеся в кристаллических структурах) искажения октаэдрического, пирамидального и тетраэдрического координационных комплексов (рис. 2.1 - рис. 2.3). Прежде всего, это однородное растяжение/сжатие координационного комплекса (рис. 2.1 (а), рис. 2.2

(а), рис. 2.3 (а)), так называемые, искажения типа *breathing-mode*, которые могут быть реализованы под действием внешнего гидростатического [48, 49, 50, 51, 52], либо внутреннего, возникающего при замещении ионов, химического давления [53], а также в результате однородных термических флуктуаций. Механизмы действия внешнего и химического давлений различаются: внешнее гидростатическое давление изменяет геометрические параметры комплекса, тогда как химическое – изменяет ковалентность связей. В обоих случаях величина Z_{eff} изменяется.

Искажения типа *breathing-mode* можно моделировать путем одновременного увеличения/уменьшения длины связи «парамагнитный ион – лиганд», поэтому они не понижают симметрию координационного комплекса (не приводят к дополнительному расщеплению кристаллических термов), однако изменяют его объем, что зачастую является причиной изменения спинового состояния координационной системы. Искажения типа *breathing-mode* являются полносимметричными (т. е. преобразуются по одномерному неприводимому представлению A_1) и описываются нормальной координатой Q_1 , а в случае пирамидальной симметрии – линейной комбинацией $(\sqrt{8}Q_1 + Q_3)/9$.

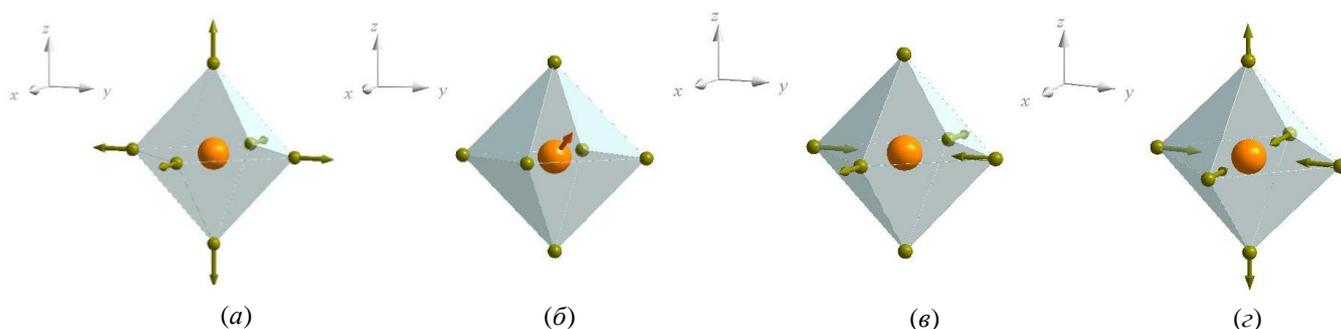


Рис. 2.1. Искажения октаэдрического комплекса: (а) полносимметричные смещения лигандов типа *breathing-mode*; (б) смещения центрального иона из центра симметрии; (е) ромбические (Ян-Теллеровские) искажения Q_2 -типа, (z) ромбические (Ян-Теллеровские) искажения Q_3 -типа.

Следующий вид искажений, рассмотренных в работе, – смещения парамагнитного иона из центра симметрии координационного комплекса (рис. 2.1 (б), рис. 2.2 (б), рис. 2.3 (б)). Впервые это явление было обнаружено в твердых растворах [54] и

получило название эффекта нецентральности иона. Эффект нецентральности характерен для многих хорошо известных классов соединений [55, 56, 57], а также для соединений, сравнительно недавно синтезированных и в настоящее время широко исследуемых [58, 59, 60, 61, 62, 63]. Возникновение этого эффекта приводит к ряду температурных аномалий в термосопротивлении, теплоемкости, поглощении звука, к появлению особенностей в рамановских и инфракрасных спектрах, к изменению электрических, диэлектрических, магнитных и других свойств соединений [64].

Смещение центрального иона из центра симметрии координационного комплекса вдоль оси 4-го порядка эквивалентно смещениям лигандов типа $2 \cdot Q_9 + \sqrt{2} \cdot Q_{12}$ (табл. А1), $2 \cdot Q_2 + Q_3$ (табл. А2) и $\sqrt{4} \cdot Q_8$ (табл. А3). Более общим случаем являются смещения *парамагнитного иона* вдоль осей 3-го порядка (например, вдоль оси $\langle 111 \rangle$, см. рис. 2.1 (б) - 2.3 (б)). Подобные искажения можно моделировать с помощью линейной комбинации нормальных координат. Например, в октаэдрическом комплексе линейная комбинация будет иметь следующий вид - $\pm(2Q_7 + \sqrt{2} \cdot Q_{10}) \pm (2Q_8 + \sqrt{2} \cdot Q_{11}) \pm (2Q_9 + \sqrt{2} \cdot Q_{12})$.

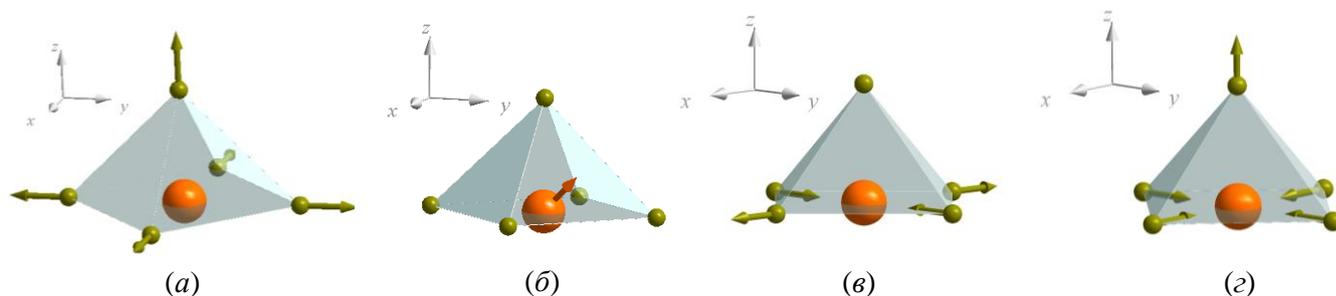


Рис. 2.2. Искажения пирамидального комплекса: (а) полносимметричные смещения лигандов типа *breathing-mode*; (б) смещения центрального иона из центра симметрии; (в) ромбические (Ян-Теллеровские) искажения Q_4 -типа, (г) ромбические (Ян-Теллеровские) искажения $-2 \cdot Q_1 + 2Q_3$ -типа.

Эффект нецентральности относится к низкосимметричным искажениям, так как за счет исчезновения центра инверсии понижается точечная симметрия иона. В результате изменений длин и углов связей между парамагнитным ионом и лигандами электронная плотность в пространстве комплекса перераспределяется, что приводит

к дополнительному расщеплению кристаллических термов и, в конечном итоге, к спиновым переходам.

Последний, пожалуй, наиболее важный тип искажений, рассмотренный в работе, – ромбические или Ян-Теллеровские искажения, – как правило, сопутствуют эффекту Яна-Теллера [65] (рис. 2.1 (v, z), рис. 2.2 (v, z), рис. 2.3 (v, z)). Эффект Яна-Теллера связан с особенностями атомных/молекулярных систем, содержащих ионы переходных металлов с вырожденным орбитальным состоянием (Ян-Теллеровские ионы) [66]. Вследствие такого вырождения симметричная конфигурация атомов оказывается неустойчивой по отношению к понижающим её симметрию деформациям. Возникающее взаимодействие электронных и колебательных степеней свободы индуцирует структурные переходы, сопровождающиеся понижением симметрии кристалла. Существует достаточно большой класс магнитных веществ, в которых эффект Яна-Теллера играет существенную роль, во многом определяя не только структурные, но и магнитные свойства соединений. Свойства соединений с Ян-Теллеровскими ионами заметно отличаются от свойств соответствующих веществ с «обычными» ионами низкосимметричной структурой, наличием структурных и магнитных фазовых переходов, зачастую аномально сильной магнитной анизотропией и магнитострикцией.

Деформации, получившие название Ян-Теллеровских, описываются нормальными координатами Q_2 и Q_3 и преобразуются по двумерным НП E_g (табл. А1) и E (табл. А3) в случае октаэдрического и тетраэдрического комплексов, соответственно. В пирамидальном комплексе Ян-Теллеровские искажения могут быть описаны с помощью нормальной координаты Q_4 (ромбические, т. е. такие, что преобразуют базовую плоскость пирамиды в ромб) и линейной комбинации $Q_3 - Q_1$ (табл. А2). Последние могут быть двух знаков: при $Q_3 - Q_1 > 0$ базовая плоскость пирамиды сжимается, а ее высота увеличивается («вытянутая» пирамида); при $Q_3 - Q_1 < 0$ - базовая плоскость растягивается, а высота уменьшается («сжатая» пирамида). Ян-Теллеровские искажения понижают симметрию координационного комплекса за

счет изменения длин связей между металлом и лигандами в различных направлениях, а, следовательно, и степени ковалентности связей.

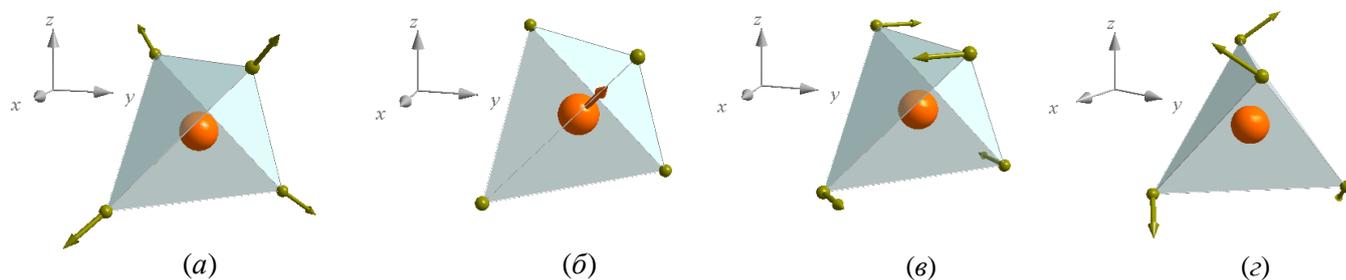


Рис. 2.3. Искажения тетраэдрического комплекса: (а) полносимметричные смещения лигандов типа *breathing-mode*; (б) смещения центрального иона из центра симметрии; (в) ромбические (Ян-Теллеровские) искажения Q_2 -типа, (г) ромбические (Ян-Теллеровские) искажения Q_3 -типа.

Ян-Теллеровские искажения Q_2 -типа группы O_h (рис. 2.1 (в)) и Q_4 группы C_{4v} (рис. 2.2 (в)) преобразуют базисную плоскость октаэдра и пирамиды в ромб, так что химические связи «металл - лиганд» вдоль диагоналей ромба становятся неэквивалентными. При этом степень ковалентности связи увеличивается в одном из направлений и уменьшается в перпендикулярном. В отличие от октаэдрической [27] и пирамидальной [26] систем, Ян-Теллеровские смещения лигандов понижают симметрию тетраэдрического комплекса за счет изменения валентных углов между $3d$ -ионом и лигандами [67, 68], что приводит к понижению точечной группы симметрии $3d$ -иона. Как правило, искажения Ян-Теллеровского типа возникают и развиваются в кристаллах под действием температурных флуктуаций. Следовательно, варьируя тип и величину Ян-Теллеровских искажений можно моделировать влияние температуры на структуру комплекса и соединения в целом.

В заключение заметим, что ступенчатый характер линий переходов на многих представленных далее диаграммах объясняется ограниченным числом точек расчета. Увеличение числа расчетных точек не выявляет новой физики и, следовательно, не оправдано с точки зрения временных затрат.

2.2 Октаэдрический комплекс: исследование влияния искажений октаэдра на спиновое состояние $3d$ -иона

2.2.1 Полносимметричные искажения октаэдра типа *breathing-mode*

Пусть координационный комплекс $[MO_6]^{x+}$ октаэдрической симметрии подвергается всестороннему однородному растяжению либо сжатию, т. е. искажениям типа *breathing-mode* (см. рис. 2.1 (a)). Этот процесс моделируется с помощью нормальной координаты Q_1 (табл. А1 в приложении А), причем растяжению соответствует $Q_1 > 0$, сжатию - $Q_1 < 0$. На рис. 2.4 представлены спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_1)$, демонстрирующие эволюцию спиновой подсистемы $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ - ионов под действием подобных искажений. Прямая $Q_1 = 0$ на диаграммах $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_1)$ отвечает спиновому состоянию $3d$ -иона в октаэдре с длинами связей, соединяющих $3d$ -ион и лиганды, равными 2 \AA . Очевидно, что спиновое состояние $3d$ -иона определяется его начальным состоянием: величиной эффективного заряда ядра в кристаллической матрице и геометрическими параметрами комплекса. Это хорошо видно на примере ионов разной валентности, но с одинаковыми электронными конфигурациями.

Предположим, что правильный октаэдрический комплекс образован трехвалентным ионом марганца и шестью ионами кислорода (рис. 2.4 (a)). На основании расчетов п. 1.1.2, величина Z_{eff} для свободного Mn^{3+} составляет 7.55 (см. табл. 1.1). В кристаллическом окружении, учитывая $\approx 15\%$ - 20% понижение за счет электронной плотности лигандов, Z_{eff} буде изменяться в пределах $6.04 \leq Z_{eff}^{CF} \leq 6.42$. Кроме того, величина ионного радиуса трехвалентного марганца по Шеннону [31] в шестикратной координации составляет 0.645 \AA , а двухвалентного кислорода $\approx 1.26 \text{ \AA}$. Следовательно, в октаэдре с длиной связи 2 \AA , ион Mn^{3+} будет практически свободен (см. рис. 2.4). В этом случае, в соответствии с правилом Хунда, его основное состояние будет высокоспиновым ($S = 2$). В тех же условиях основное состояние

двухвалентного хрома Cr^{2+} соответствует промежуточному спину ($S = 1$), так как ион хрома несколько сжат кристаллическим окружением (его ионный радиус в шестикратной координации составляет 0.8 \AA [31]), а его эффективный заряд ядра в кристаллическом поле изменяется в пределах $5.3 \leq Z_{\text{eff}}^{CF} \leq 5.6$.

В комплексах с $3d^5$ -ионами и длиной связи 2 \AA переходы от высокоспинового к низкоспиновому состоянию (рис. 2.4 (б)) более вероятны для двухвалентного марганца, тогда как параметры трехвалентного железа Fe^{3+} (ионный радиус и Z_{eff}) определяют его высокоспиновое состояние как преимущественное. Очевидно, что ион Fe^{3+} также может менять свое спиновое состояние, однако при более специальных условиях (более сильное кристаллическое поле, высокое давление).

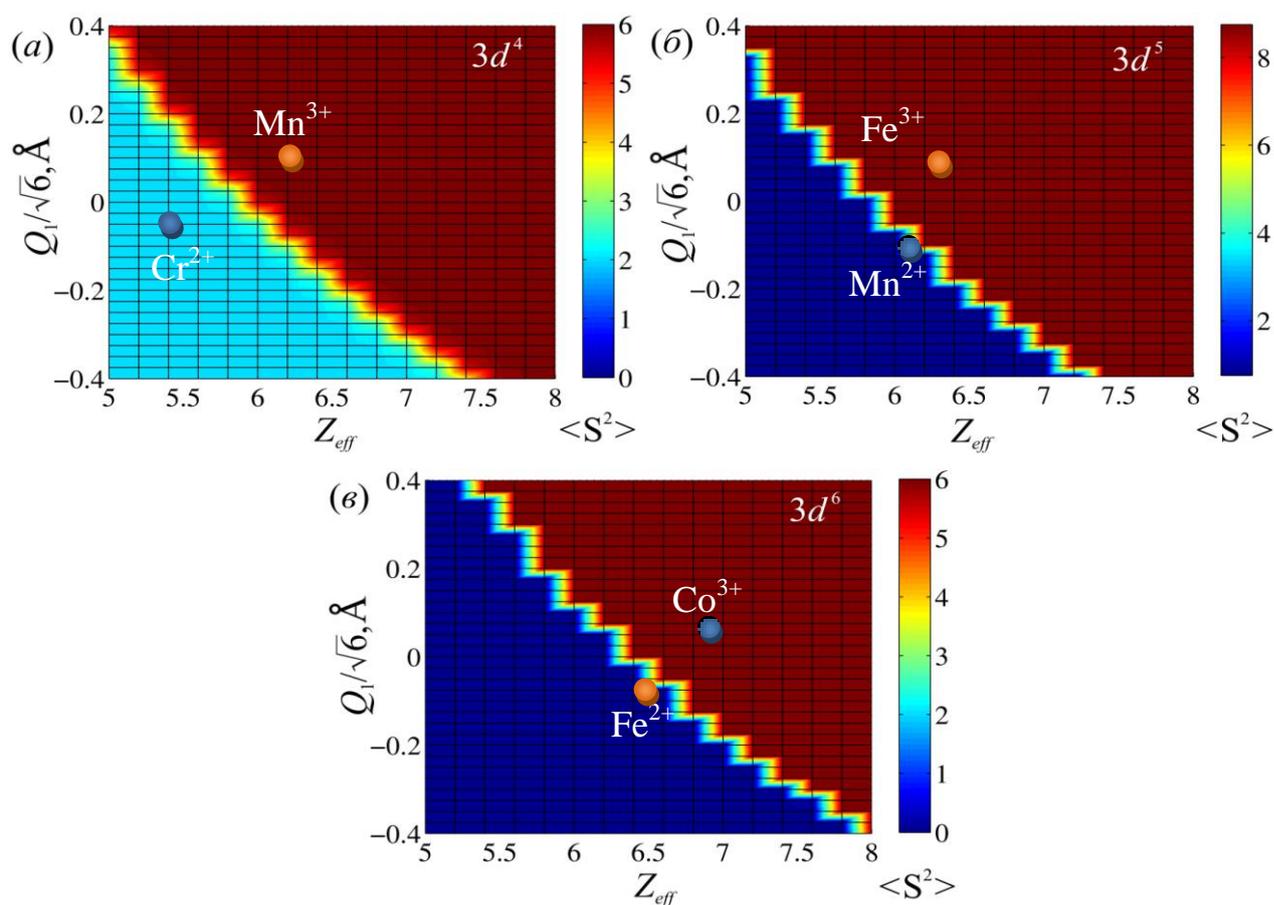


Рис. 2.4. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{\text{eff}}, Q_1)$, рассчитанные для $3d$ -ионов в октаэдрическом комплексе $[\text{MO}_6]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

Аналогичная ситуация складывается для комплексов с $3d^6$ -ионами: Co^{3+} в октаэдрическом окружении, как правило, сохраняет состояние со спином $S = 2$, тогда как Fe^{2+} легко изменяет свое спиновое состояние под влиянием температурных флуктуаций, либо гидростатического давления (рис. 2.4 (е)).

В общем случае между параметрами Z_{eff} и Q_1 существует функциональная зависимость (см. п. 1.2.3), т. е. траектория $Z_{eff}(Q_1) \neq const$. Это объясняется тем, что при сжатии/растяжении координационного комплекса кристаллическое поле, действующее на $3d$ -ион усиливается/ослабляется, что и приводит к уменьшению/увеличению эффективного заряда ядра.

2.2.2 Спиновые переходы, вызванные смещением иона металла из центра октаэдра: эффект нецентральности

Диаграммы спиновых состояний, характеризующие поведение спиновой подсистемы ионов с электронными конфигурациями $3d^4$, $3d^5$ и $3d^6$ под влиянием смещений $3d$ -иона из центра симметрии октаэдра вдоль одной из осей 4-го порядка, представлены на рис. 2.5. Характерно, что спиновое состояние $3d$ -иона практически однозначно определяется величиной эффективного заряда ядра Z_{eff} и не зависит от величины смещения $3d$ -иона. Последнее обстоятельство обусловлено высокой симметрией октаэдрического комплекса и объясняется тем, что уменьшение кулоновского взаимодействия между $3d$ -ионом и лигандами в одном направлении полностью компенсируется увеличением его в другом. На этом основании можно считать, что параметры Z_{eff} и $z_{u.u.}^{<001>}$ при таких искажениях не зависимы.

Между тем, отметим, что величина Z_{eff} , определяющая точку перехода, зависит от типа электронной конфигурации. В случае $3d^4$ -ионов переход HS \leftrightarrow IS возникает в точке $Z_{eff} = 5.9$ и только для смещений превышающих 0.2 \AA точка перехода смещается в сторону меньших Z_{eff} (рис. 2.5 (а)). Для ионов с электронными конфигурациями $3d^5$ и $3d^6$ реализуется традиционный переход спин-кроссоверного типа

HS \leftrightarrow LS в точках $Z_{eff} = 5.9$ (рис. 2.5 (б)) и $Z_{eff} = 6.3$ (рис. 2.5 (в)), соответственно. Очевидно, что наиболее слабым является взаимодействие $3d^4$ -иона с окружающим кристаллическим полем, так как допускает переход из состояния HS в состояние с промежуточным спином – IS, причем область IS состояний является устойчивой в широком диапазоне параметров.

При смещениях $3d$ -иона вдоль осей 3-го и 4-го порядков реализуются похожие сценарии поведения спиновых подсистем $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов, поэтому соответствующие диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, z_{y.u.}^{<111>})$ здесь не приводятся, так как они идентичны диаграммам, представленным на рис. 2.5.

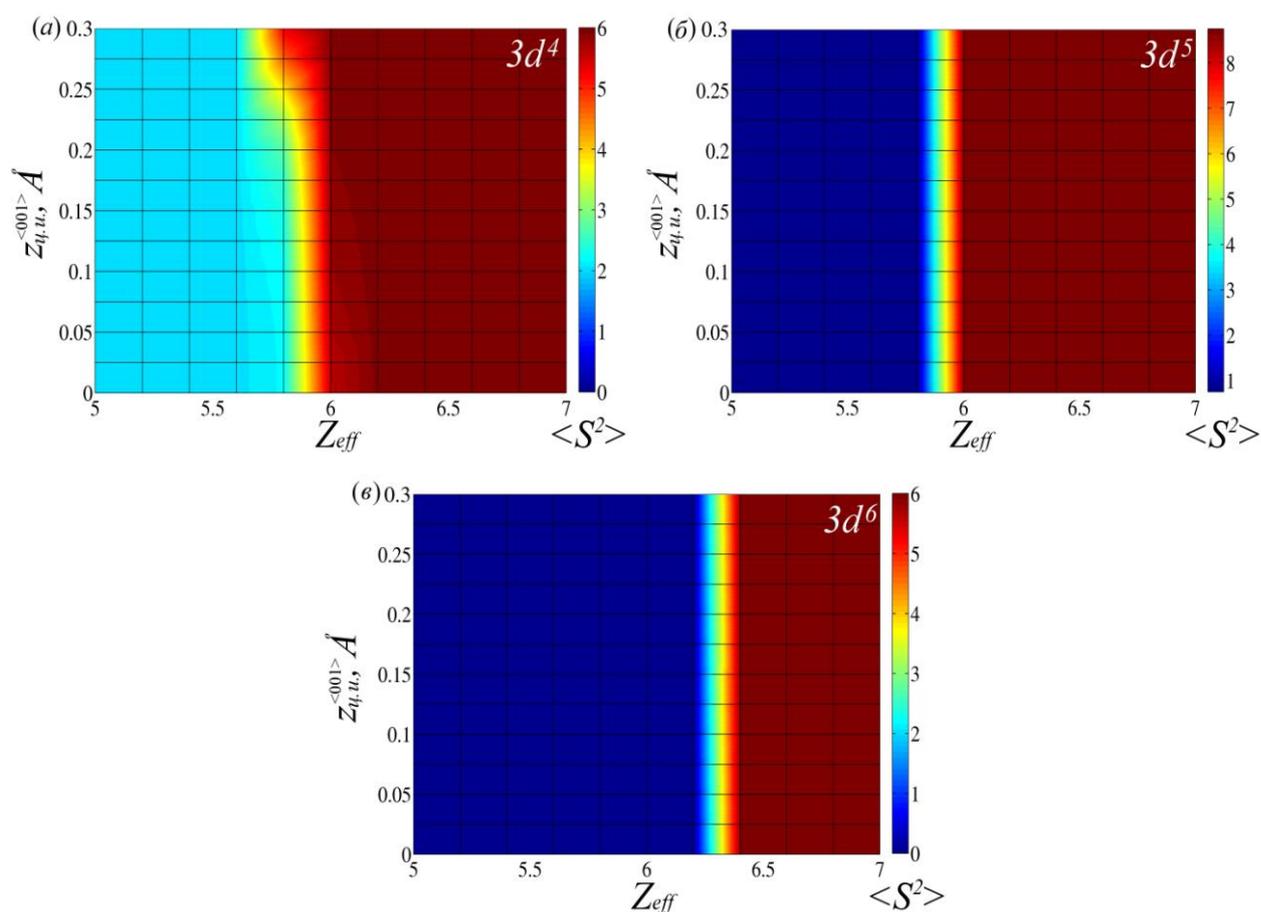


Рис. 2.5. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, z_{y.u.}^{<001>})$, рассчитанные для $3d$ -ионов в октаэдрическом комплексе $[MO_6]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

2.2.3 Влияние ромбических (Ян-Теллеровских) искажений октаэдра на спиновое состояние $3d$ -иона

Спиновые диаграммы для ионов с электронными конфигурациями $3d^4$, $3d^5$ и $3d^6$, построенные на плоскости параметров «эффективный заряд ядра – искажения E_g -типа», демонстрируют весьма нетривиальную эволюцию спиновой подсистемы парамагнитного иона под действием ромбических искажений октаэдра обоих типов (см. рис. 2.6, 2.7). Видно, что Ян-Теллеровские искажения приводят к реализации всех трех спиновых состояний (HS, IS и LS) и, следовательно, к появлению пограничных состояний всех возможных комбинаций (HS:LS, IS:LS и HS:LS) и возникновению «тройных точек» (здесь и далее «тройные точки» обозначены пунктирными окружностями). Исключение составляет октаэдрический комплекс с $3d^4$ -ионом, подверженный симметричным искажениям Q_2 -типа (рис. 2.6 (a)). Как и прежде, линии $Q_2 = 0$ и $Q_3 = 0$ соответствуют состояниям спиновой подсистемы $3d$ -иона в правильном октаэдре с длиной связи между $3d$ -ионом и лигандами 2 \AA . Поскольку искажения октаэдра Q_2 -типа симметричны относительно изменения знака, то на диаграммах представлены спиновые состояния, соответствующие положительным Q_2 .

Отметим, что точка перехода в правильном октаэдре Z_{eff}^0 зависит от длины связи « $3d$ -ион – лиганд»: уменьшение длины связи смещает Z_{eff}^0 в сторону больших значений. При длине связи « $3d$ -ион – лиганд» равной 2 \AA эта величина составляет $Z_{eff}^0 \approx 5.9$, $Z_{eff}^0 \approx 5.3$ и $Z_{eff}^0 \approx 6.3$ соответственно для $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов (рис. 2.6).

Поведение спиновой подсистемы $3d^4$ -иона под влиянием искажений Q_2 -типа подобно действию однородного расширения на октаэдрический комплекс (рис. 2.4 (a)) и зависит от того, какое значение эффективный заряд ядра $3d$ -иона принимает в правильном октаэдре. При $Z_{eff} > Z_{eff}^0$ нарастание искажений Q_2 -типа не изменяет высокоспиновое состояние $3d$ -иона, тогда при $Z_{eff} < Z_{eff}^0$ - разрушает состояние с промежуточным спином и реализуется спиновый переход $IS \leftrightarrow HS$.

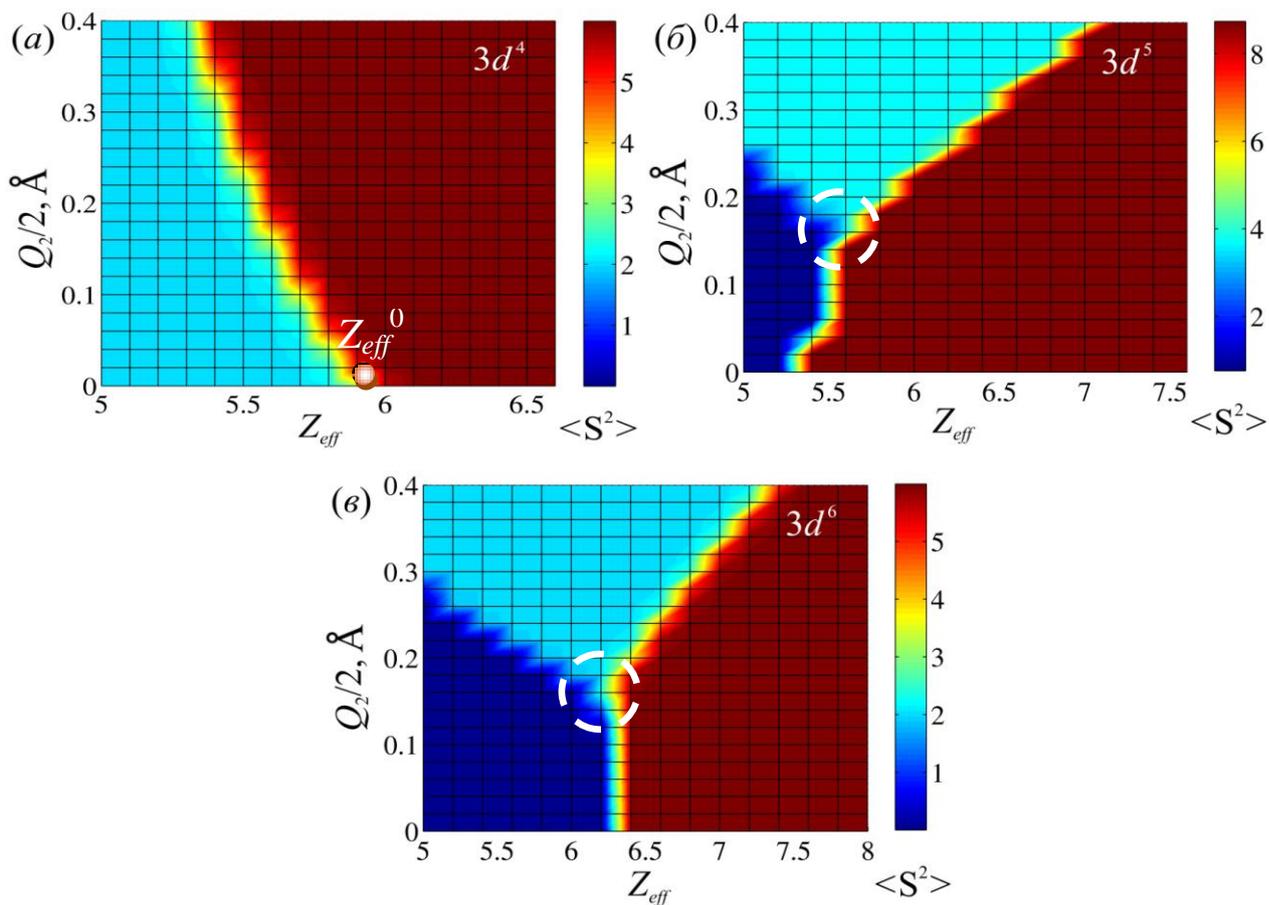


Рис. 2.6. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_2)$ для ионов с электронными конфигурациями: $3d^4$ - (a), $3d^5$ - (б); $3d^6$ - (в).

Спиновые подсистемы $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов демонстрируют более богатые диаграммы по сравнению с тем, что реализуется при однородном растяжении/сжатии (рис. 2.4). На рис. 2.6 (б) точкой отмечено положение трехвалентного иона железа с эффективным зарядом ядра свободного иона $Z_{eff}^{FI} = 7.8$, рассчитанным в работе [12]. Так как ион трехзарядный [30], то в кристаллической среде эта величина должна быть уменьшена примерно на 15-20%, т. е. $Z_{eff}^{CF} = 6.24 \div 6.63$. В этом диапазоне значений Z_{eff} ион Fe^{3+} находится в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$). Для того, чтобы осуществить переход HS \leftrightarrow IS, нужно подвергнуть координационный комплекс искажениям не менее чем на $Q_2 = 0.4 \text{ \AA}$ (т. е. сместить лиганды на 0.2 \AA). Поскольку необходимые деформации достаточно велики, то ион Fe^{3+} в реальных условиях будет находиться преимущественно в HS состоянии.

В комплексе с $3d^6$ -ионом состояние с промежуточным спином может быть реализовано в результате двух типов переходов - $HS \leftrightarrow IS$ и $LS \leftrightarrow IS$. Это легко объясняется, если вспомнить, например, что эффективный заряд ядра двухвалентного железа в правильном октаэдре изменяется в пределах $6.12 \leq Z_{eff}^{Fe^{2+}} \leq 6.48$, т. е. довольно близко от точки спинового перехода $Z_{eff}^0 \approx 6.3$. Следовательно, Fe^{2+} может находиться как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состояниях. Переходы $HS \leftrightarrow IS$ и $LS \leftrightarrow IS$ типов могут осуществиться под действием довольно сильных ромбических искажений Q_2 -типа. В окрестности точки $(Z_{eff} = 6.3; Q_2 = 0.3)$ возникает область неустойчивого спинового состояния - «тройная точка», которая в данном случае характеризуется уравнениями - $\partial \langle S^2 \rangle / \partial Q_2 = 0, \partial \langle S^2 \rangle / \partial Z_{eff} = 0$.

Области смешанных спиновых состояний в октаэдрах довольно узкие, так что их можно называть «линиями» переходов, что объясняется довольно сильным кристаллическим полем. Форма «линий переходов» и положения «тройных точек» изменяются в зависимости от типа искажений и электронной конфигурации $3d$ -иона. В частности, на спиновых диаграммах $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$ (рис. 2.7) можно видеть, что с ростом числа электронов «тройные точки» смещаются в сторону больших Z_{eff} и меньших Q_3 . Поскольку ромбические искажения Q_3 -типа несимметричны относительно знака, то поведение спиновой подсистемы $3d$ -иона в «вытянутом» ($Q_3 > 0$) и «сжатом» ($Q_3 < 0$) октаэдрах различается. Наиболее ярко эти различия проявляются для $3d^4$ -ионов (рис. 2.7 (а)) и менее всего заметны в случае $3d^6$ -ионов (рис. 2.7 (в)). Это объясняется тем, что более анизотропная форма электронной плотности у $3d^4$ -иона сильнее реагирует на изменение кристаллического поля, чем $3d^5$ - и $3d^6$ -ионы.

В правильном октаэдре $3d$ -ион может находиться только в двух спиновых состояниях – HS и IS в случае $3d^4$ -иона и HS и LS в случае – $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов. По мере развития ромбических искажений Q_2 -типа у $3d^4$ -иона возможен переход вида $IS \leftrightarrow HS$, тогда как искажения Q_3 -типа инициируют серию переходов в зависимости от знака Q_3 и положения относительно «тройной точки»: $IS \leftrightarrow HS \leftrightarrow LS$ до «тройной

точки» или $IS \leftrightarrow LS$ – после нее (рис. 2.7 (а)). При этом положение «тройной точки» задается длиной связи «3d-ион - лиганд» и величиной ромбических искажений. В случае с $3d^4$ -ионом это: $\approx 0.2 \text{ \AA}$ в вытянутом октаэдре с $Q_3 > 0$ и более 0.3 \AA в сжатом октаэдре с $Q_3 < 0$.

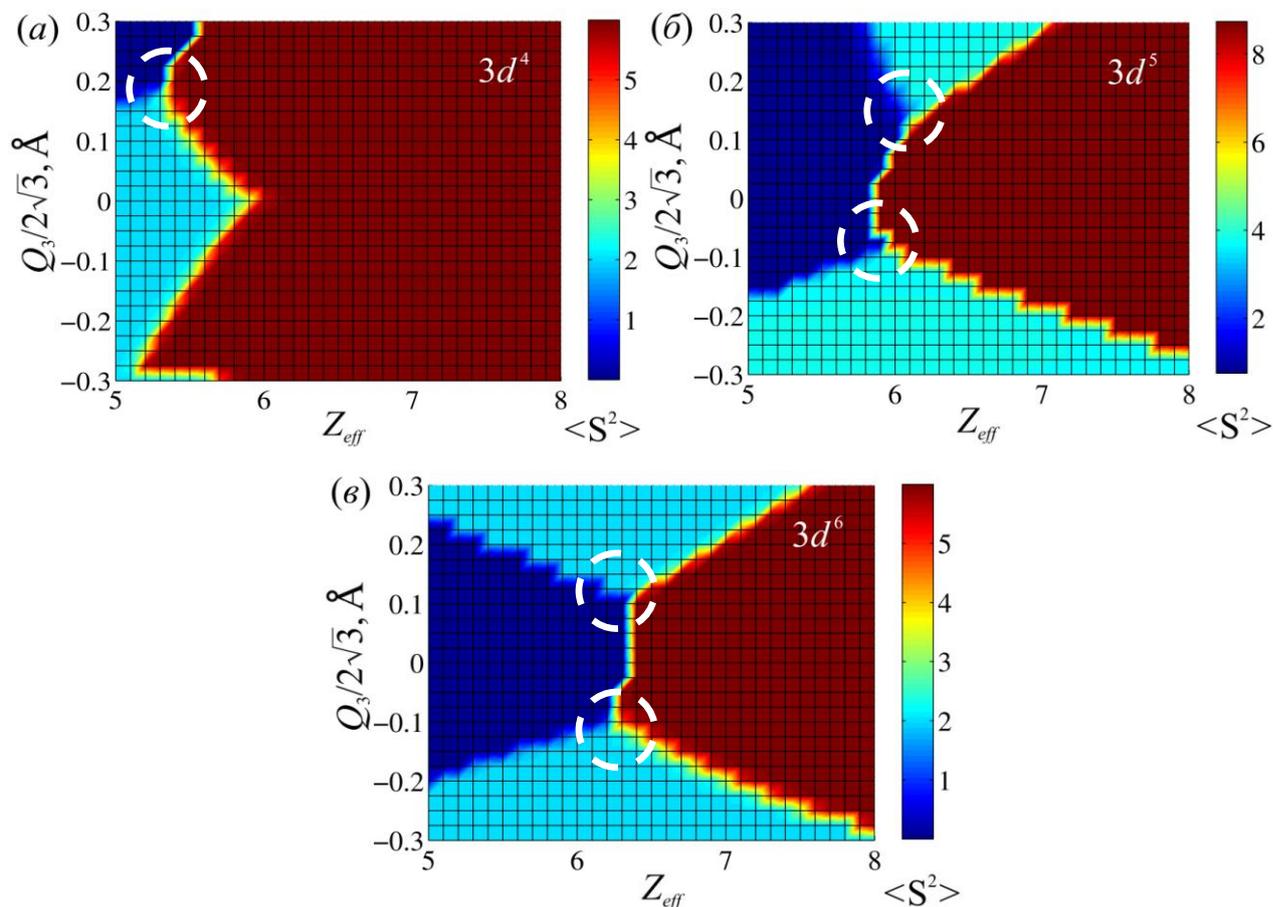


Рис. 2.7. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$ для 3d-ионов с электронными конфигурациями: $3d^4$ - (а), $3d^5$ - (б); $3d^6$ - (в).

В системах с $3d^5$ -ионами искажения ромбического типа индуцируют переходы $HS \leftrightarrow IS$ до «тройной точки» и $LS \leftrightarrow IS$ после нее. При этом «тройная точка» в вытянутом октаэдре реализуется при смещениях лигандов $\approx 0.12 \text{ \AA}$, тогда как в сжатом октаэдре - при смещениях $\approx 0.07 \text{ \AA}$. В системах с $3d^6$ -ионами – равновероятны переходы вида $HS \leftrightarrow IS$ до «тройной точки» и $LS \leftrightarrow IS$ – после нее вне зависимости от знака искажений. Положение «тройной точки» задается смещениями лигандов $\approx 0.1 \text{ \AA}$.

2.2.4 Температурная эволюция спинового состояния иона Co^{3+} в кубических кобальтатах $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$) со структурой перовскита

Кубические кобальтиты $R\text{CoO}_3$ со структурой перовскита относятся к большому классу соединений с сильными электронными корреляциями (СЭК) и конкуренцией различных спиновых состояний [69]. Тесное взаимодействие структурных и спиновых степеней свободы позволяет с помощью температуры, давления, света и магнитного поля управлять не только спиновой и магнитной подсистемами, но и изменять транспортные свойства $R\text{CoO}_3$. Например, необычное поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости в [70, 71] позволило предположить, что LaCoO_3 претерпевает два фазовых перехода, один из которых связан с изменением спинового состояния иона Co^{3+} , а второй – с изменением свойств транспортной системы (переходу «металл-диэлектрик»). Природа и характер спинового перехода остаются предметом дискуссий до сих пор, так как электронная конфигурация трехвалентного кобальта ($3d^6$) предполагает наличие трех спиновых состояний: низкоспинового LS ($S = 0$), состояния с промежуточным спином IS ($S = 1$) и высокоспинового HS ($S = 2$) состояния. С одной стороны, до конца не ясно, является ли спиновый переход классическим спин-кроссовером типа $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$ [72], либо имеет более сложный сценарий, в который вовлечено состояние с промежуточным спином $\text{LS} \leftrightarrow \text{IS} \leftrightarrow \text{HS}$ [73]. С другой стороны, все еще актуален вопрос о природе спинового перехода. Является ли переход результатом температурного заселения уровней, отвечающих различным спиновым состояниям, либо под действием температуры перестраивается система энергетических уровней, так что основное и возбужденные спиновые состояния меняются местами? Возможно ли, что в момент перехода работают оба фактора одновременно?

В данном параграфе, используя технику спиновых диаграмм и экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости, выполнено исследование характера и природы спиновых переходов, возникающих под действием температуры, в соединениях $R\text{CoO}_3$ с $R = \text{La}, \text{Gd}$. Для расчетов и дальнейшего анализа взяты кристаллографические данные для LaCoO_3 [74] и GdCoO_3 [75].

Кристаллографическая структура соединений $R\text{CoO}_3$ с $R = \text{La}, \text{Gd}$ хорошо известна [76]. Отметим только, что ионы Co^{3+} находятся в одинаковых структурных позициях и помещены в искаженные кислородные октаэдры, параметры которых (углы и длины связей «кобальт-кислород») зависят от температуры (рис. 2.8).

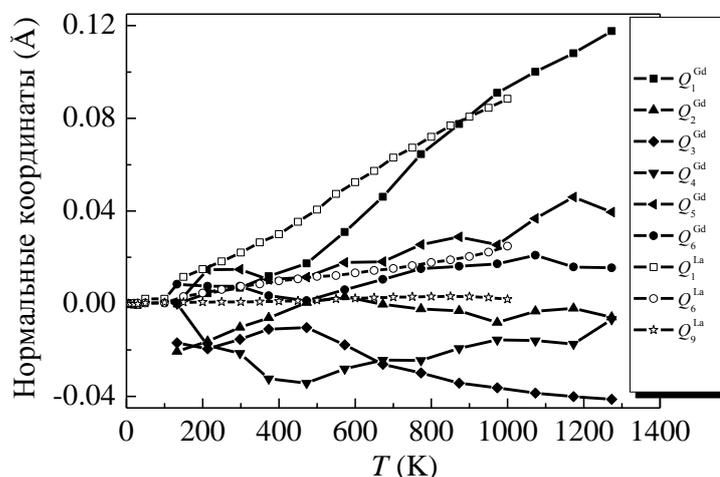


Рис. 2.8. Температурные зависимости искажений $Q_i^{\text{La(Gd)}}(T)$ комплекса $[\text{CoO}_6]^{9-}$ в LaCoO_3 и GdCoO_3 . (На оси ординат отложены смещения лигандов $\Delta\xi_j$ ($\xi = x, y, z$), а не сами нормальные смещения Q_α).

LaCoO₃. Очевидно, что в LaCoO_3 (рис. 2.8) наиболее значимым является однородное расширение, описываемое нормальной координатой Q_1^{La} (см. табл. А1 приложения А). С ростом температуры Q_1^{La} увеличивается, т. е. увеличивается объем координационного комплекса. На кривой $Q_1^{\text{La}}(T)$ для LaCoO_3 имеются особенности в окрестности температур 100 К и 550 К. Характерно, что именно при этих температурах наблюдаются аномалии в поведении магнитной восприимчивости при изменении температуры [70, 71] (рис. 2.9). Отметим также, что остальные искажения, хотя и присутствуют в комплексе, слабо изменяются с температурой и не оказывают решающего влияния на температурную эволюцию спиновой подсистемы LaCoO_3 .

Используя структурные данные и методику расчета магнитных характеристик соединения, изложенную в п. 1.3.2, рассчитана свободная энергия, намагниченность и магнитная восприимчивость для кобальтовой подсистемы LaCoO_3 в зависимости от температуры и эффективного заряда ядра ионов кобальта $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}$ (рис. 2.9).

На рис. 2.9 (а) представлены экспериментальная (отмеченная звездочками) и расчетная (сплошная красная) температурные зависимости магнитной восприимчивости. Видно, что расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальной вплоть до температуры ~ 550 К. Расхождение при более высоких температурах может быть связано с тем, что в этом диапазоне температур соединение переходит в металлическую фазу [77] и находится вне пределов применимости МТКП.

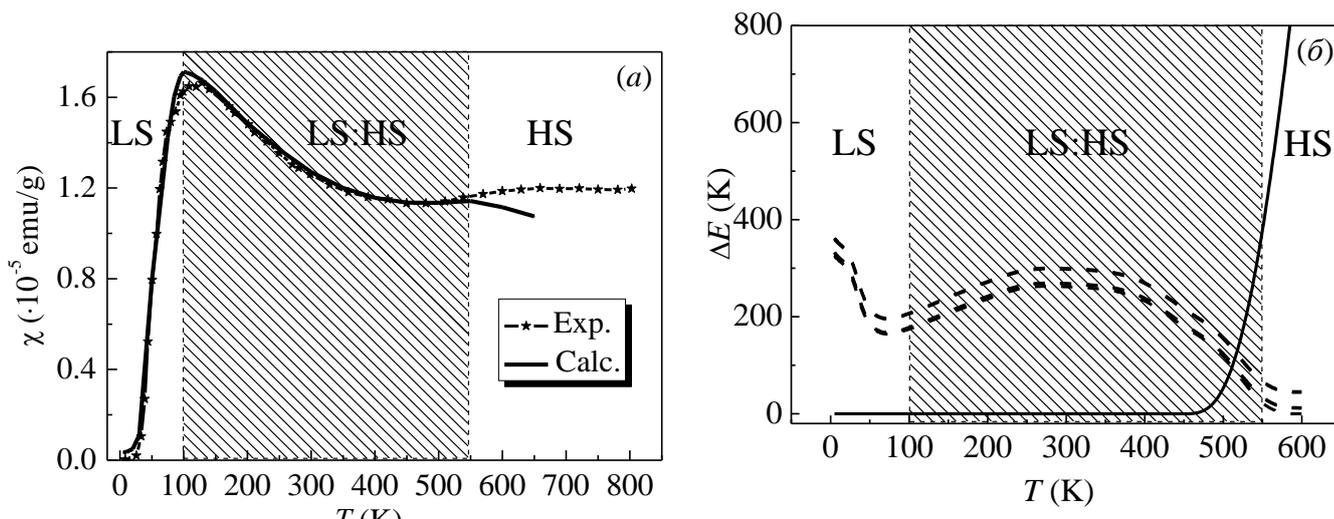


Рис. 2.9 (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости. Сплошная линия – расчетная кривая, звездочками – экспериментальная. (б) Температурная зависимость первых шести уровней спектра иона Co^{3+} в LaCoO_3 . Сплошная кривая отвечает спину $S = 0$, пунктирные кривые отвечают спину $S = 2$. Энергия основного состояния принята за ноль.

Температурные зависимости шести нижних энергетических уровней иона Co^{3+} (рис. 2.9 (б)) также демонстрируют особенности в окрестности 100 К и 550 К, а вблизи точки 550 К реализуется спиновый переход типа $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$. При $T \leq 200$ К энергии возбужденных высокоспиновых уровней (в кельвинах) $\Delta E \geq 200$ К, Это означает, что в этом температурном диапазоне возбужденные уровни не заселены вообще или заселены слабо. Ион Co^{3+} находится в немагнитном состоянии со спином $S = 0$. При температурах выше 200 К энергии возбужденных уровней сравнимы с kT . Это обеспечивает возможность их температурного заселения, следовательно, несмотря на то, что в этой области основной вклад в восприимчивость дают возбуж-

денные высокоспиновые состояния (заштрихованная область на рис. 2.9), основным состоянием, по-прежнему, остается низкоспиновое. Наконец, при температурах $T \geq 550$ К происходит спин-кроссоверный переход, основное состояние становится магнитным и отвечает спину $S = 2$. Здесь же отметим, что состояния с промежуточным спином имеют более высокую энергию. Этот вывод подтверждается результатами расчетов спиновых щелей, приведенных на рис. 2.10.

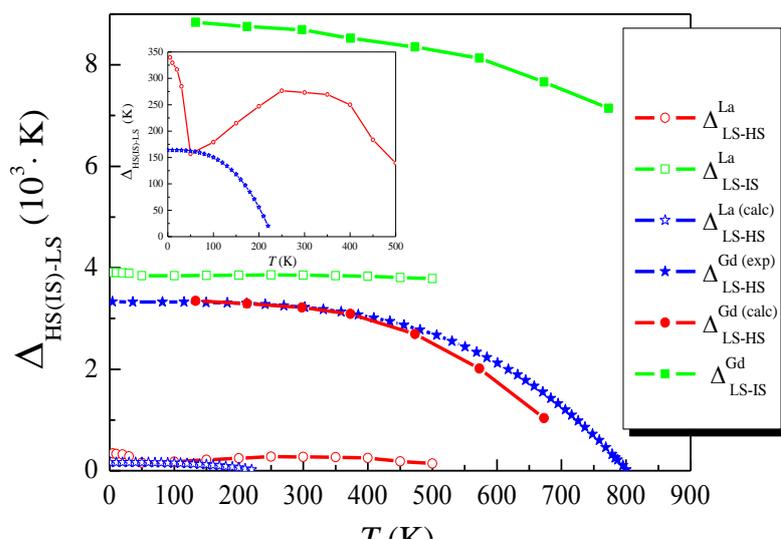


Рис. 2.10. Температурные зависимости спиновых щелей $\Delta_{\text{HS(IS)-LS}}(T)$.

При расчетах спиновая щель, определялась как разность между уровнями энергий с двумя разными спиновыми состояниями. Видно, что спиновая щель $\Delta_{\text{IS-LS}}^{\text{La}}(T) = E_{\text{IS}} - E_{\text{LS}}$ в исследуемом интервале температур значительно превышает $\Delta_{\text{HS-LS}}^{\text{La}}(T) = E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}$, следовательно, состояния с промежуточным спином практически не влияют на характер спинового перехода. Кроме того, расчеты показали (см. вставку на рис. 2.10), что температурная зависимость спиновой щели $\Delta_{\text{HS-LS}}^{\text{La}}(T)$ в отличие от $\Delta_{\text{HS-LS}}^{\text{Gd}}(T)$ [75] ведет себя немонотонно, а величины $\Delta_{\text{HS-LS}}^{\text{La}}(T)$ значительно отличаются от оценки, сделанной в работе [78].

Для анализа эволюции спиновой подсистемы октаэдрического комплекса $[\text{CoO}_6]$, который является основной структурной единицей соединения LaCoO_3 , была построена диаграмма спиновых состояний (спиновая диаграмма) (рис. 2.11).

Здесь спиновая диаграмма представляет собой поверхность среднего квадрата спина $\langle S^2 \rangle = S \cdot (S + 1)$, построенную на плоскости параметров «температура – эффективный заряд ядра иона кобальта». Видно, что в исследуемых диапазонах температур и $Z_{eff}^{Co^{3+}}$ основное состояние может быть только низко- и высокоспиновым. Области состояний, отвечающие промежуточному спину, не реализуются, поскольку тригональные искажения Q_4 -, Q_5 - и Q_6 -типов, имеющиеся в системе (см. рис. 2.8), на порядок меньше величин, которые могут стабилизировать состояния со спином $S = 1$. Заметим, что на рис. 2.11 имеется узкая область, которая выглядит как область состояний с промежуточным спином. В данном случае, это связано с эффектами визуализации результатов счета.

В результате сопоставления результатов расчета массива $\chi(T, Z_{eff}^{Co^{3+}})$ и экспериментальной кривой $\chi_{exp}(T)$ (рис. 2.9 (а)), была восстановлена температурная зависимость $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ (отмечена зеленым цветом на рис. 2.11 (а)), которая представляет собой траекторию изменения состояния спиновой подсистемы иона Co^{3+} под действием температуры. Нетривиальное поведение кривой $Z_{eff}^{Co^{3+}}(T)$ объясняет необычный «затяжной» спиновый переход, наблюдающийся в $LaCoO_3$. Резкое изменение направления кривой вблизи температуры 50 К, затем длительный ход вдоль границы и, наконец, еще один резкий поворот в окрестности 500 К в сторону высокоспинового состояния, приводят к реализации спинового перехода $LS \leftrightarrow HS$. Таким образом, предположение о том, что переход в $LaCoO_3$ протекает с вовлечением состояний с промежуточным спином, является неоправданным.

GdCoO₃. Для сравнения условий реализации спинового перехода в $LaCoO_3$ и $GdCoO_3$, мы рассчитали диаграмму спиновых состояний иона Co^{3+} в октаэдрическом комплексе $[CoO_6]$, который является основной структурной единицей соединения $GdCoO_3$ (рис. 2.11 (б)). Координационный комплекс $[CoO_6]$ сильнее искажен, чем в $LaCoO_3$ (см. рис. 2.8). В нем присутствуют искажения Ян-Теллеровского типа (Q_2^{Gd} и Q_3^{Gd}), а искажения тригонального типа (Q_4^{Gd} , Q_5^{Gd} и Q_6^{Gd}) играют более существенную роль, чем в $LaCoO_3$. Оба вида искажений могут способствовать реализации со-

стояний с промежуточным спином при условии, если смещения лигандов достигают 0.2 \AA . Поскольку это не так (смещения лигандов не превышают 0.04 \AA), то состояния, отвечающие промежуточному спину (см. рис. 2.10), как и в случае LaCoO_3 , не оказывают влияния на характер перехода. Резкий рост $Q_1^{\text{Gd}}(T)$ для GdCoO_3 (рис. 2.8) в диапазоне температур $300 \div 700 \text{ K}$ отвечает росту обратной магнитной восприимчивости в GdCoO_3 [75].

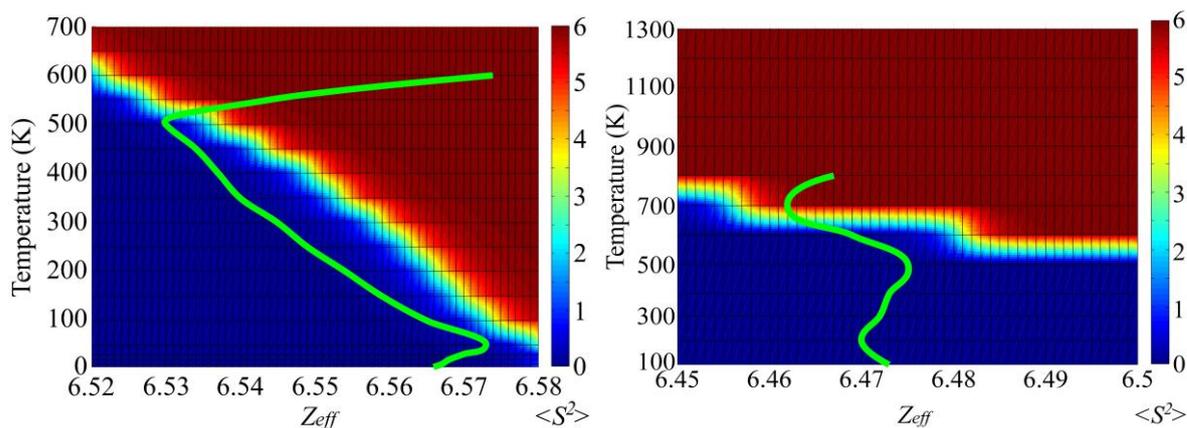


Рис. 2.11. Спиновые диаграммы иона Co^{3+} в (а) LaCoO_3 и (б) в GdCoO_3 .

Зеленая кривая – температурная зависимость эффективного заряда ядра $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$.

Наконец, заметим, что величина эффективного заряда ядра иона Co^{3+} , помещенного в кристаллическую матрицу LaCoO_3 , понижается приблизительно на 20% по сравнению со значением эффективного заряда ядра свободного трехвалентного кобальта ($Z_{\text{eff}}^{\text{free}}(\text{Co}^{3+}) = 8.3$) [8]. При этом в температурном диапазоне от 0 до 1000 K значение эффективного заряда ядра изменяется в пределах от 6.53 до 6.57. Другими словами, температурные деформации октаэдрического комплекса приводят к понижению $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$ менее чем на 1%. На спиновой диаграмме (рис. 2.11 (б)) видно, что, несмотря на немонотонное поведение, в диапазоне температур $100 \div 800 \text{ K}$ вариация Z_{eff} не превышает 0.2%, а спиновый переход в GdCoO_3 реализуется в узком температурном диапазоне $650 \div 700 \text{ K}$. Таким образом, температурно-индуцированное изменение $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}}(T)$, несмотря на свою малость, приводит к существенной перестройке уровней энергии, сопровождающейся сменой основного спинового состояния.

2.3. Пирамидальный комплекс: исследование влияния искажений пирамиды на спиновое состояние $3d$ -иона

2.3.1 Полносимметричных искажения пирамиды типа *breathing-mode*

Спиновые диаграммы вида $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_{breath})$, где $Q_{breath} = (\sqrt{8}Q_1 + Q_3)/9$, рассчитанные для $3d$ -иона в пирамидальных комплексах $[MO_5]^{x+}$ под действием однородного растяжения/сжатия, демонстрируют большое разнообразие «однородных» и «смешанных» состояний. Это объясняется тем, что пирамидальное кристаллическое поле занимает промежуточное положение между сильным октаэдрическим и слабым тетраэдрическим полями. Низкая симметрия пирамидального комплекса (C_{4h}) обуславливает более сложное расщепление кристаллических термов, а, следовательно, и более сложное их взаимодействие между собой (рис. 2.12). Линия $Q_{breath} = 0$ на рис. 2.12 отвечает основному состоянию $3d$ -иона, помещенному в правильную пирамиду с длинами связей $R_{M^{x+}-O^{2-}} = 1.95 \text{ \AA}$.

В пирамидальных комплексах с $3d^4$ - и $3d^5$ -ионами области существования IS состояний узкие, а влияние растяжения/сжатия проявляется в виде спиновых переходов спин-кроссоверного типа HS \rightarrow LS (рис. 2.12 (а) и 2.12 (б)). Особенностью пирамидального комплекса с $3d^6$ -ионом является наличие широкой полосы состояний, отвечающих промежуточному спину (рис. 2.12 (в)), т. е. состояние со спином $S = 1$ может быть реализовано в широком диапазоне параметров - Z_{eff} и Q_{breath} .

Заметим, что ион, двухвалентного железа, помещенного в правильный пирамидальный комплекс, может находиться в состоянии с промежуточным спином. Его Z_{eff} в кристаллическом поле варьируется в пределах $6.2 \leq Z_{eff}^{Fe^{2+}} \leq 6.5$. При этом ионный радиус Fe^{2+} составляет $\approx 0.64 \text{ \AA}$, т. е. Fe^{2+} не «сдавлен» координационным комплексом. Видно, что указанный диапазон значений охватывает как HS, так и IS состояния, а любое сжатие координационного комплекса, вызванное давлением или температурой, стабилизирует состояния со спином $S = 1$.

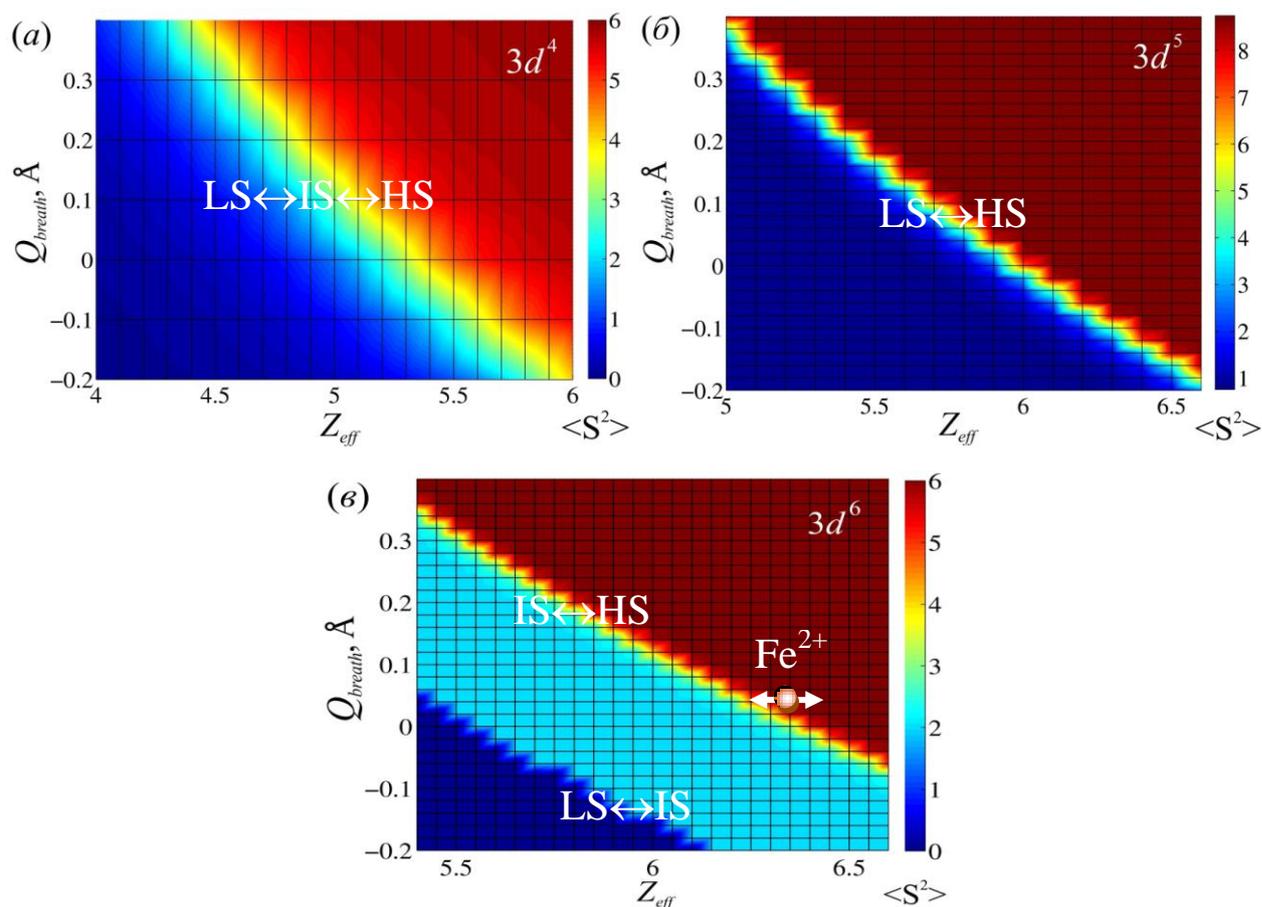


Рис. 2.12. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_{breath})$, рассчитанные для $3d$ -ионов в пирамидальном комплексе $[MO_5]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

2.3.2 Спиновые переходы, вызванные смещением иона металла из центра пирамиды: эффект нецентральности

Смещение иона-комплексообразователя из центра пирамиды вдоль оси 4-го порядка описывается линейной комбинацией нормальных координат $2 \cdot Q_2 + Q_3$, которые преобразуются по неприводимому представлению A_1 точечной группы симметрии C_{4v} (см. табл. А2 приложения А). В силу симметрии пирамидального комплекса характер взаимодействия тона с кристаллическим полем определяется направлением смещения $3d$ -иона. При смещении иона вовнутрь пирамиды кристаллическое поле увеличивается, тогда как смещение иона в обратном направлении приводит к его ослаблению. В связи с этим, спиновые диаграммы для пирамидального комплекса

обнаруживают довольно сложную топологию и большое разнообразие состояний (рис. 2.13). Реализуются области трех возможных спиновых состояний – HS, IS и LS, а также области смешанных состояний HS:IS, IS:LS, HS:LS, в том числе «тройные точки». Аналогично октаэдрам положение «тройной точки» на диаграммах, равно как и переходных областей, не фиксировано - зависит от электронной конфигурации и, вообще говоря, от типа искажения.

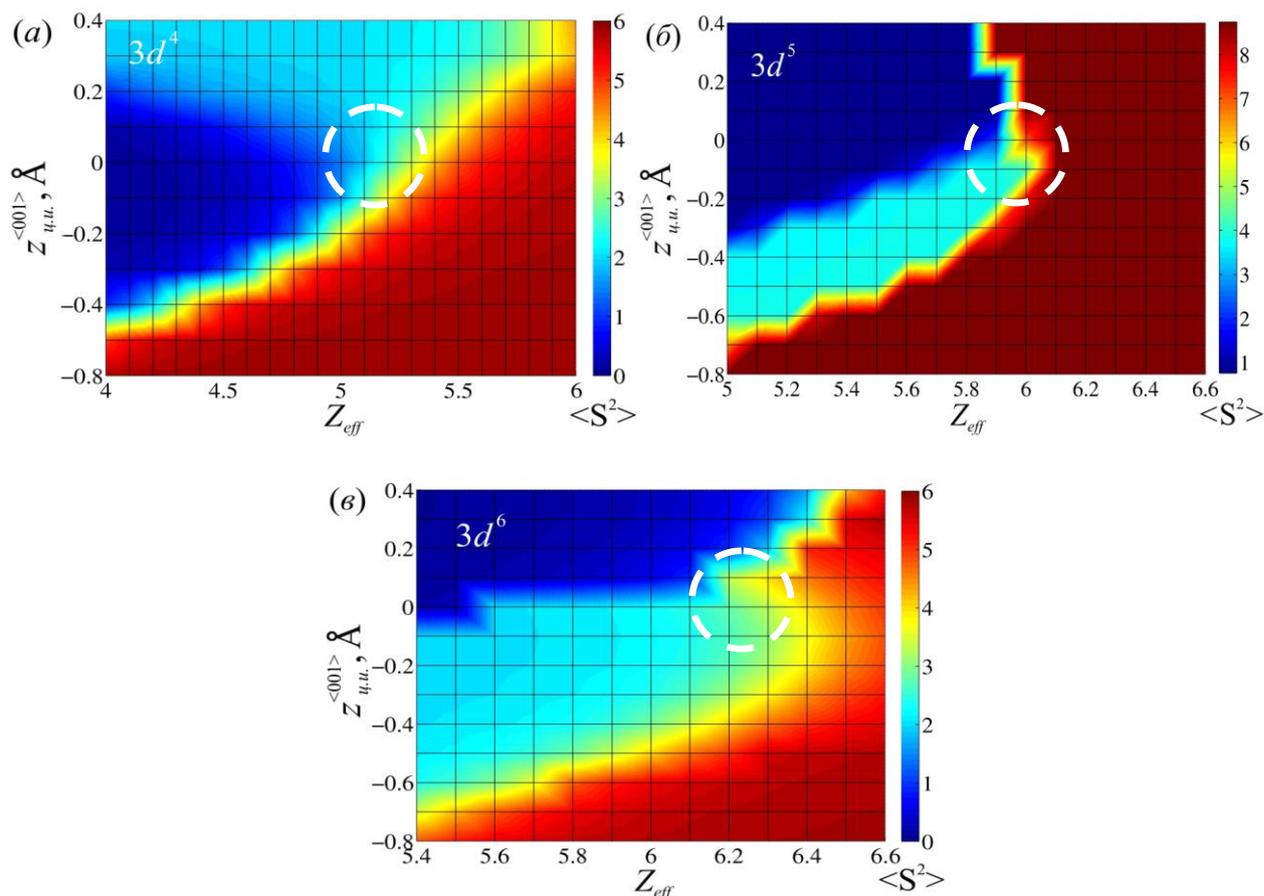


Рис. 2.13. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, z_{u.u.}^{<001>})$, рассчитанные для $3d$ -ионов в пирамидальном комплексе $[MO_5]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

Видно, что в пирамидальном комплексе переходные области и области «тройных точек» сильно размыты, поэтому невозможно однозначно определить точки переходов, как это было в случае с октаэдрическими комплексами. Кроме того, в отличие от аналогичных диаграмм для октаэдров в пирамидальных комплексах нельзя

считать параметры Z_{eff} и $z_{ц.у.}^{<001>}$ независимыми. Даже в правильной пирамиде ($z_{ц.у.}^{<001>} = 0$) $3d$ -ион может находиться во всех возможных спиновых состояниях. Стабилизировать одно из состояний можно путем смещения $3d$ -иона вдоль оси пирамиды в ту или иную сторону. Для того, чтобы попасть в состояние с промежуточным спином, $3d^4$ -ион нужно смещать внутрь пирамиды, а ионы с $3d^5$ - и $3d^6$ -электронными конфигурациями должны быть смещены вовне пирамиды.

Был проанализирован состав собственных функций базисных уровней энергии электронных конфигураций $3d^4$, $3d^5$ и $3d^6$ в окрестностях «тройных точек» (общее число состояний для $3d^4$ - и $3d^6$ -ионов равно 210, для $3d^5$ -иона – 256) (рис. 2.14).

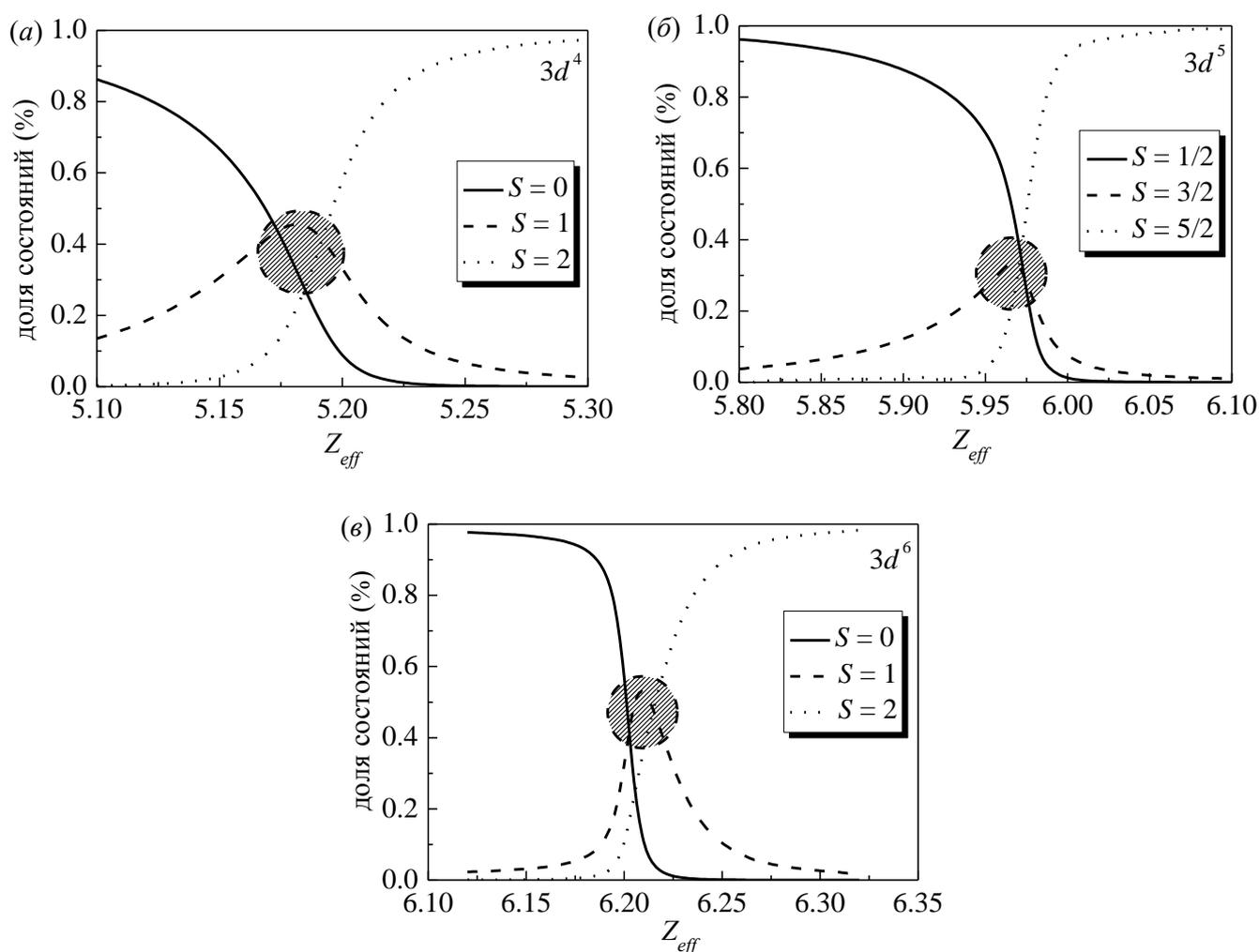


Рис. 2.14. Состав собственных функций базисных уровней энергии в окрестностях «тройных точек»: (а) - $3d^4$ ($z_{ц.у.}^{<001>} = 0.14 \text{ \AA}$); (б) - $3d^5$ ($z_{ц.у.}^{<001>} = 0.05 \text{ \AA}$); (в) - $3d^6$ ($z_{ц.у.}^{<001>} = -0.15 \text{ \AA}$).

Анализ показал, что с понижением Z_{eff} доля высокоспиновой фазы уменьшается, тогда как доли фаз с промежуточным и низким спином растут. В окрестности «тройной точки» количество состояний, которые отвечают высокому, промежуточному и низкому спину, в процентном отношении примерно одинаково. Доля состояний с промежуточным спином достигает максимума в «тройных точках», однако не превышает 50% во всем диапазоне изменения Z_{eff} . Подобное поведение собственных функций характерно для всех исследованных электронных конфигураций. Однако скорость изменения доли состояний (%) в зависимости от Z_{eff} для случая $3d^4$ -иона наименьшая, поэтому область «тройной точки» в этом случае более всего «размыта».

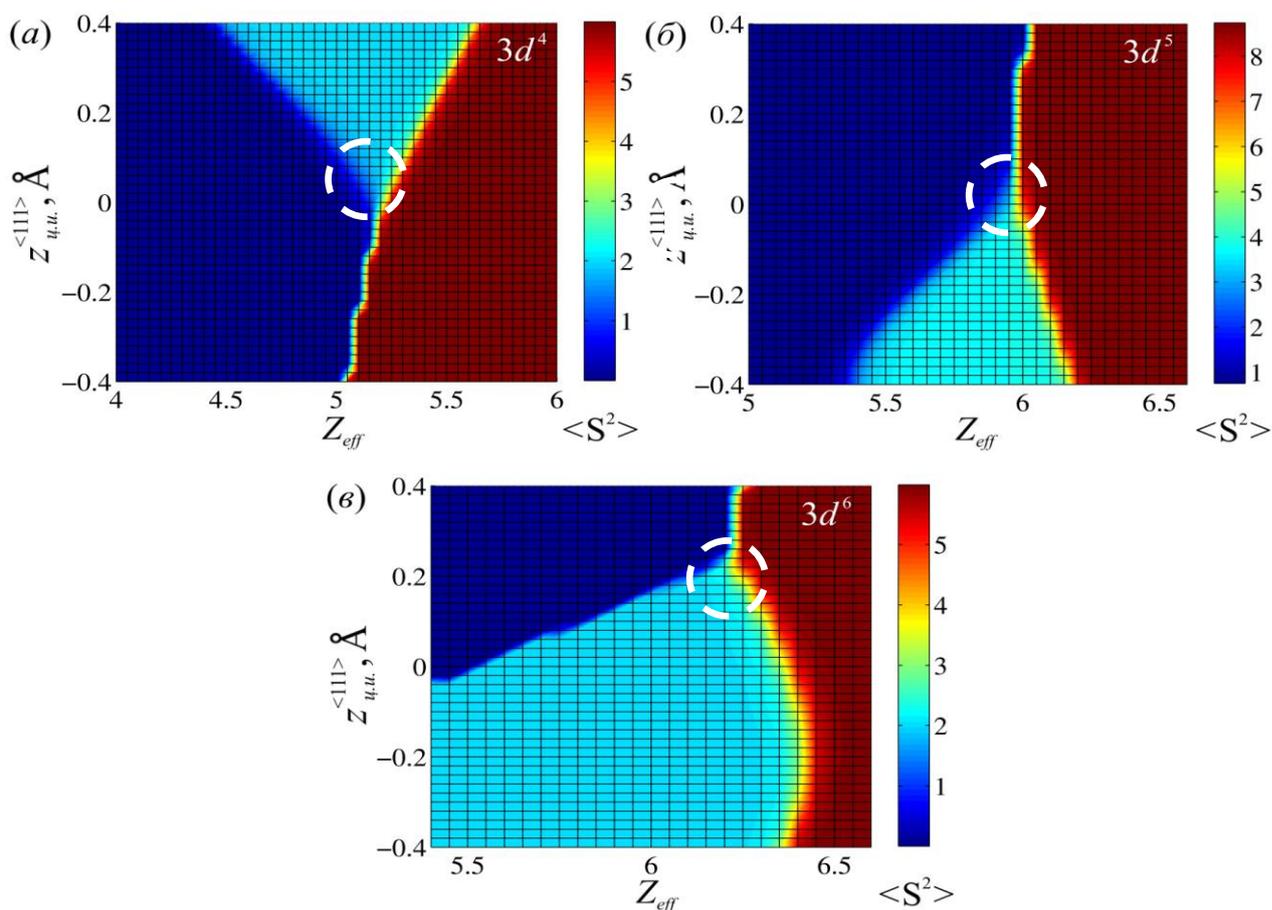


Рис. 2.15. Спировые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, z_{u.u.}^{<111>})$, рассчитанные для $3d$ -ионов в пирамидальном комплексе $[MO_5]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

Смещение $3d$ -иона вдоль оси 3-го порядка (рис. 2.2 (б)) стабилизирует состояние с промежуточным спином (рис. 2.15). Причем если в качестве иона-комплексообразователя выступает ион с электронной конфигурацией $3d^4$, то IS состояние достигается при смещениях вдоль оси $\langle 111 \rangle$, если $3d^5$ - то в противоположном направлении $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. В том случае если центральный ион является $3d^6$ ионом, состояние с промежуточным спином реализуется в широком диапазоне смещений в обоих направлениях. Положение «тройной точки», как и в предыдущем случае, не фиксировано и зависит от типа электронной конфигурации $3d$ -иона.

Способность нецентральных атомов инициировать/подавлять фазовые переходы в кристалле подтверждается и в случае спиновой подсистемы. Очевидно, что стабилизация состояний с промежуточным спином [60, 61] является еще одним проявлением эффекта нецентральности в пирамидальном комплексе. Особенно ярко это проявляется в комплексах, содержащих ионы с электронной конфигурацией $3d^6$.

2.3.3 Влияние ромбических (Ян-Теллеровских) искажений пирамиды на спиновое состояние $3d$ -иона

Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_4)$ и $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, (Q_3 - Q_1)/3)$ для $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов, помещенных в пирамидальный комплекс, показывают (рис. 2.16, рис. 2.17), что состояние с промежуточным спином может быть реализовано в широком диапазоне Z_{eff} и Ян-Теллеровских искажений обоих типов. Особенно ярко эта тенденция проявляется для $3d^6$ -ионов (рис. 2.16 (в), рис. 2.17 (в)). Очевидно, что в этом случае искажения Ян-Теллеровского типа играют роль стабилизирующего фактора для состояний со спином $S=1$. Причем под влиянием ромбических искажений первого типа (Q_4), состояние с промежуточным спином стабилизируется вне зависимости от знака искажения. В случае искажений второго типа, IS состояние будет стабильным в пирамиде «вытянутой» вдоль оси z ($(Q_3 - Q_1)/3 > 0$), тогда как в «сжатой» пирамиде ($(Q_3 - Q_1)/3 < 0$) возможны только HS и LS состояния.

Наиболее сложную спиновую диаграмму демонстрируют $3d^4$ -ионы под влиянием искажений типа Q_4 (рис. 2.16 (a)). Область со спином $S = 1$ может быть реализована как для правильного ($Q_4 = 0$), так и для искаженного ($Q_4 \neq 0$) пирамидального комплекса. При этом существуют, по крайней мере, две «тройные точки» HS:IS:LS. Одна из «тройных точек» образуется в правильном пирамидальном комплексе в окрестности $5.1 \leq Z_{eff} \leq 5.4$. Вторая - имеет довольно сложную конфигурацию и реализуется при достаточно сильных искажениях пирамидального комплекса типа Q_4 . Искажения второго типа $(Q_3 - Q_1)/3$ стабилизируют состояния со спином $S = 1$ для «сжатой» по оси z пирамиды, тогда как «вытянутая» пирамида допускает только HS и LS состояния (рис. 2.17 (a)).

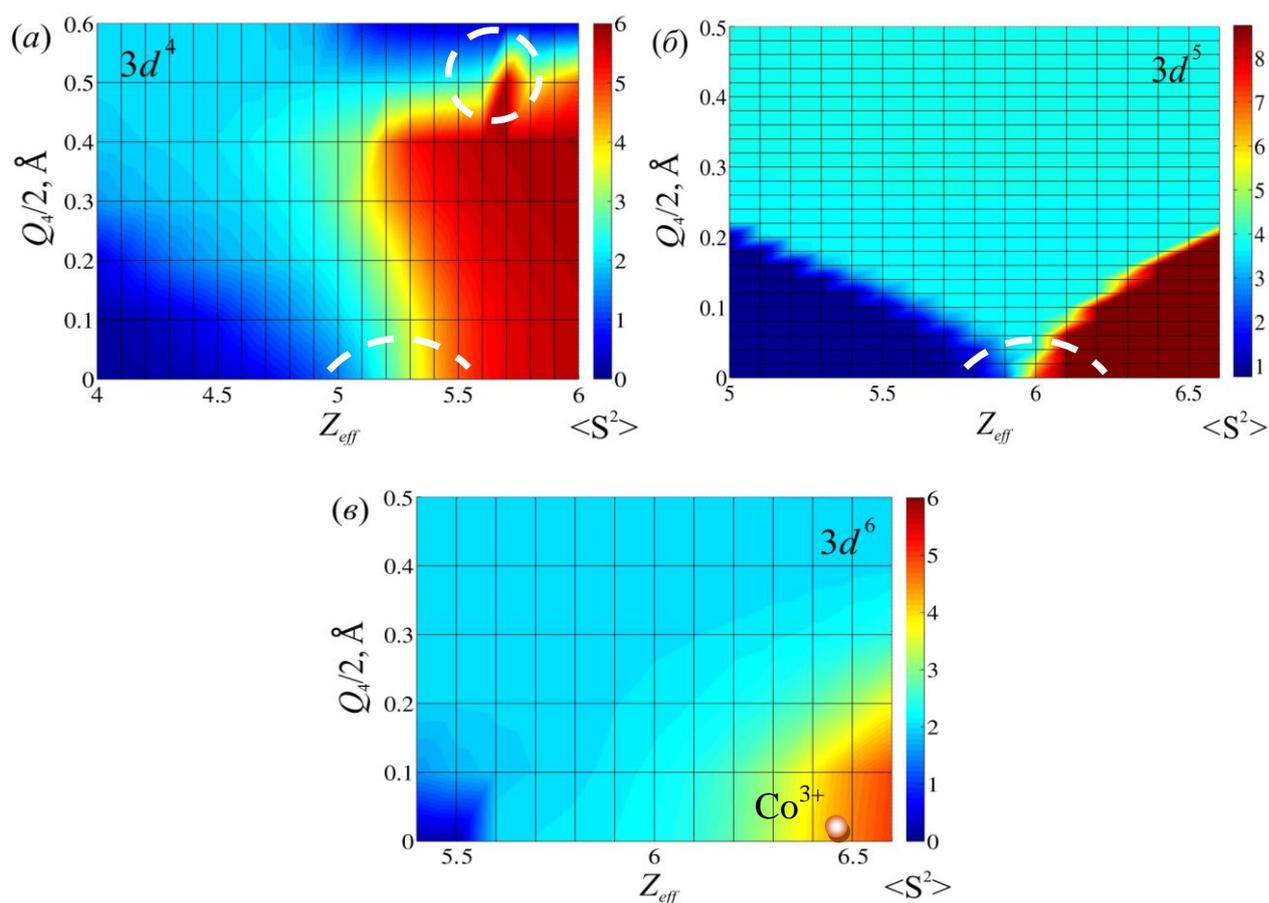


Рис. 2.16. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_4)$, рассчитанные для $3d$ -ионов в пирамидальном комплексе $[MO_5]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (a) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

Ион с конфигурацией $3d^5$ в правильной пирамиде демонстрирует переход типа $HS \leftrightarrow LS$ с узкой полосой IS состояний в окрестности «тройной точки» $Z_{eff} \approx 5.95$ (рис. 2.16 (б)). При нарастании ромбических искажений состояние с промежуточным спином стабилизируется двумя путями: в результате спинового перехода $HS \leftrightarrow IS$ до «тройной точки», в результате перехода $LS \leftrightarrow IS$ – после нее.

Поведение спиновой подсистемы $3d^5$ -иона под действием ромбических искажений второго типа (рис. 2.17 (б)) практически зеркально симметрично поведению $3d^4$ -иона под действием тех же искажений (рис. 2.17 (а)). Состояние со спином $S = 3/2$ может быть стабилизировано в «вытянутой» пирамиде. В «сжатой» пирамиде реализуются области высоко- и низкоспиновых состояний.

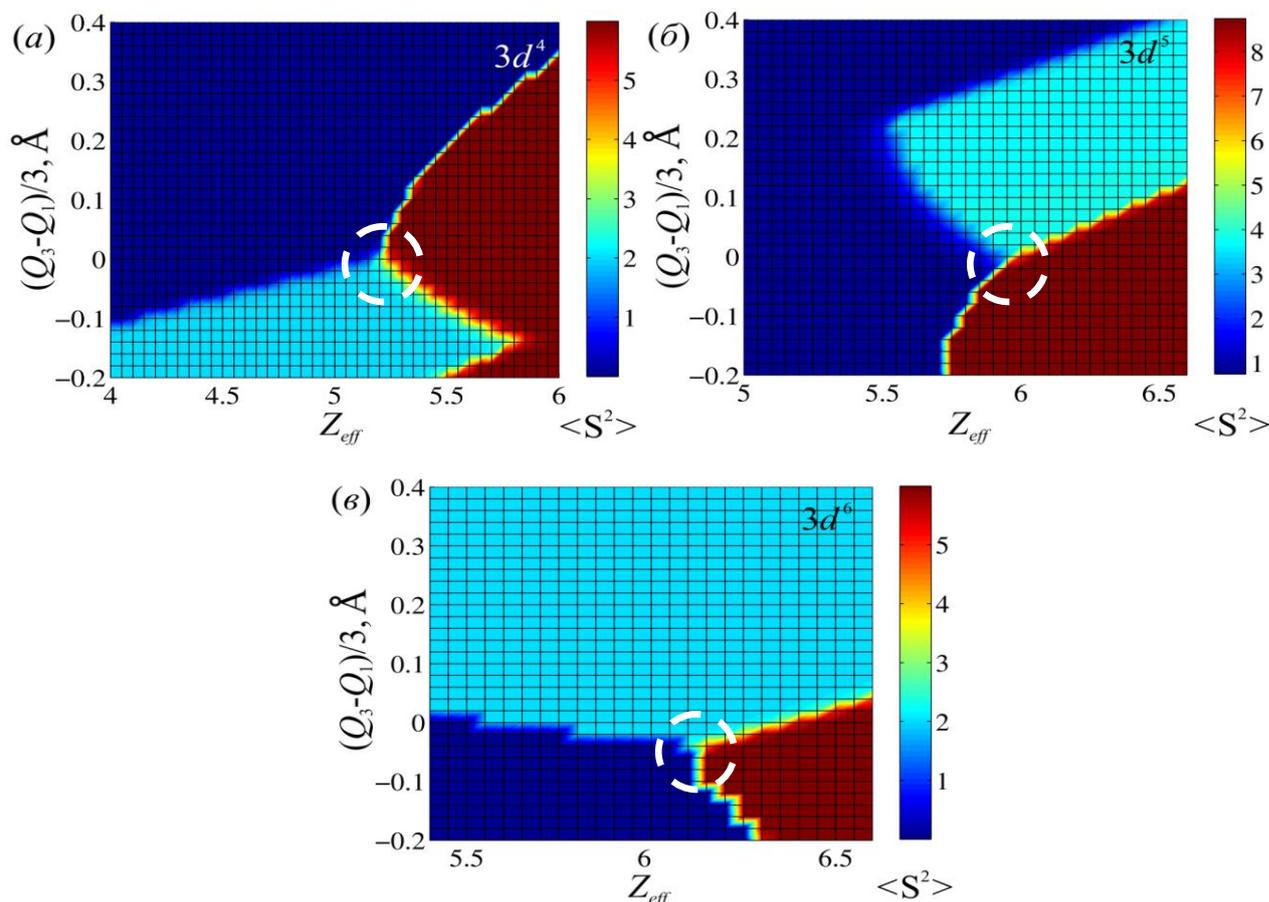


Рис. 2.17. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, (Q_3 - Q_1)/3)$, рассчитанные для $3d$ -ионов в пирамидальном комплексе $[MO_5]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

2.4 Тетраэдрический комплекс: исследование влияния искажений тетраэдра на спиновое состояние $3d$ -иона

2.4.1 Полносимметричные искажения тетраэдра типа *breathing-mode*

Однородные смещения лигандов не понижают симметрию комплекса, следовательно, расщепление термов, обусловленное симметрией тетраэдра, сохраняется. Тем не менее, в результате расширения/сжатия взаимное расположение уровней, отвечающих различным спиновым состояниям, изменяется. Это приводит к спиновым переходам и стабилизации одного из возможных спиновых состояний.

Эволюцию спиновой подсистемы $3d$ -иона в правильном тетраэдрическом комплексе $[MO_4]^{x+}$ под влиянием однородного расширения/сжатия отражают спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_1)$, рассчитанные для ионов с электронными конфигурациями $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ и представленные на рис. 2.18. Видно, что координационный комплекс с $3d^6$ -ионом (рис. 2.18 (в)) имеет довольно обширную область состояний с промежуточным спином, тогда как два других (рис. 2.18 (а) и 2.18 (б)) демонстрируют области высоко- и низкоспиновых состояний, между которыми возможны переходы спин-кроссоверного типа HS \leftrightarrow LS. Данная ситуация прямо противоположна спиновой эволюции $3d$ -ионов, находящихся в октаэдрическом окружении.

Основное состояние $3d$ -иона в тетраэдре с длиной связи 1.7 \AA^* (линия $Q_1 = 0$) определяется только величиной Z_{eff} . Следовательно, сценарий поведения спиновой подсистемы при расширении / сжатии зависит от близости исходного состояния к точке перехода. Например, при $Q_1 = 0$ $3d^4$ -ион в точке $Z_{eff} = 6.0$ находится в состоянии с низким спином, тогда как $3d^5$ - и $3d^6$ -ионы – оба в высокоспиновых состояниях. Для реализации спинового перехода при сжатии в точке $Z_{eff} = 7.0$ необходимо уменьшить длины связей «металл-лиганд» на 0.1 \AA (рис. 2.18 (а)), 0.2 \AA (рис.

* В расчетах тетраэдрического комплекса была использована меньшая, по сравнению с октаэдрами (2 \AA), длина связи между ионом металла и лигандами – 1.7 \AA . Это связано с тем, что кристаллическое поле тетраэдра значительно слабее октаэдрического и для визуализации переходов требуются большие смещения лигандов, чем в октаэдре.

2.18 (б)) и 0.17 \AA (рис. 2.18 (в)) для $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов, соответственно. Такие смещения означают сжатие тетраэдров на $\approx 17\%$, $\approx 37\%$ и $\approx 30\%$.

Состояния с промежуточным спином в тетраэдрах могут быть реализованы только в комплексах с $3d^6$ -ионами при сжатии ($Q_1 < 0$), либо в комплексах с сильной ковалентной связью (малым Z_{eff}) (рис. 2.18 (а)). Как правило, спиновые переходы в тетраэдрах экспериментально наблюдаются либо в комплексах с сильной ковалентной связью, либо под действием внешнего давления [79] или внутреннего химического давления. Последний вид давления эквивалентен замещению $3d$ -иона другим с той же электронной конфигурацией и, следовательно, изменению Z_{eff} . Например, замещение $Fe^{2+} \leftrightarrow Co^{3+} \leftrightarrow Ni^{4+}$ (табл. 1.1) увеличивает Z_{eff}^* [8] с 6.25 до 8.65.

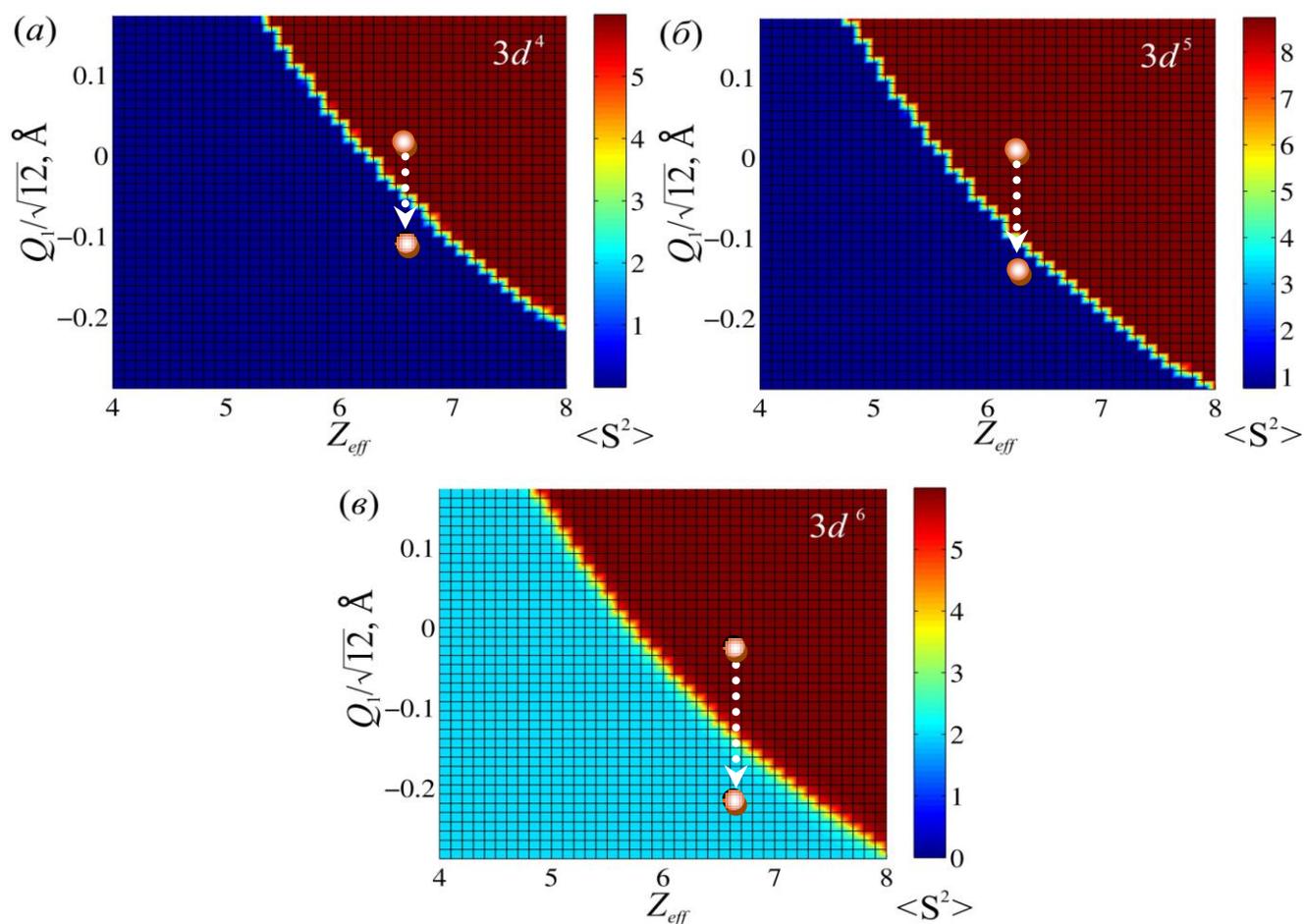


Рис. 2.18. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_1)$, рассчитанные для $3d$ -ионов в тетраэдрическом комплексе $[MO_4]^{x+}$: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

2.4.2 Спиновые переходы, вызванные смещением иона металла из центра тетраэдра: эффект нецентральности

Смещение парамагнитного иона из центра симметрии тетраэдра вдоль оси 4-го порядка эквивалентно нормальному смещению лигандов типа Q_8 (см рис. 2.3 (б), табл. А3 в приложении), которое преобразуется по неприводимому представлению T_2'' точечной группы симметрии тетраэдра. Подобные смещения относятся к низко-симметричным искажениям и приводят к понижению точечной симметрии центрального иона за счет изменения длин и углов связей между ним и лигандами. Исходное расщепление ${}^5D \xrightarrow{T_d} E + T_2$ подвергается дополнительному расщеплению на пять орбитальных синглетов. Возникающее перераспределение электронной плотности в пространстве комплекса, в конечном итоге, индуцирует спиновые переходы спин-кроссоверного типа $HS \leftrightarrow LS$ в случае $3d^4$ - и $3d^5$ -ионов (здесь не приведены, так как идентичны спиновым диаграммам на рис. 2.5 (а) и 2.5 (б)), для $3d^6$ -иона осуществляется переход вида $HS \leftrightarrow IS$ (рис. 2.19 (а)). Как и в случае комплексов октаэдрической симметрии, спиновое состояние $3d$ -иона практически не зависит от смещения $3d$ -иона и определяется величиной Z_{eff} : для ионов с электронными конфигурациями $3d^4$ и $3d^5$ переход $HS \leftrightarrow LS$ происходит в точках $Z_{eff} = 6.3$ и $Z_{eff} = 5.7$, соответственно; для $3d^6$ -иона переход $HS \leftrightarrow IS$ – в точке $Z_{eff} = 5.8$.

Смещения парамагнитного иона вдоль пространственной диагонали куба (например, вдоль направления $\langle 111 \rangle$) можно представить в виде линейной комбинации нормальных координат вида $2 \cdot (Q_4 - Q_6 - Q_8)$ (рис. 2.3 (в), табл. А3 в приложении А). Подобные смещения $3d$ -иона, как и в предыдущем случае, понижают точечную симметрию тетраэдра, однако при этом в базисном терме 5D сохраняются два дублета: ${}^5D \xrightarrow{T_d} E + T_2 \xrightarrow{C_{2v}} E + A_1 + E'$. Диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(z_{u.u.}^{\langle 111 \rangle}, Z_{eff})$ для $3d^6$ -иона (рис. 2.19 (б)), подобна диаграмме на рис. 2.19 (а). Диаграммы для $3d^4$ - и $3d^5$ -ионов здесь не представлены, так как практически идентичны диаграммам на рис. 2.5 и не несут дополнительной информации.

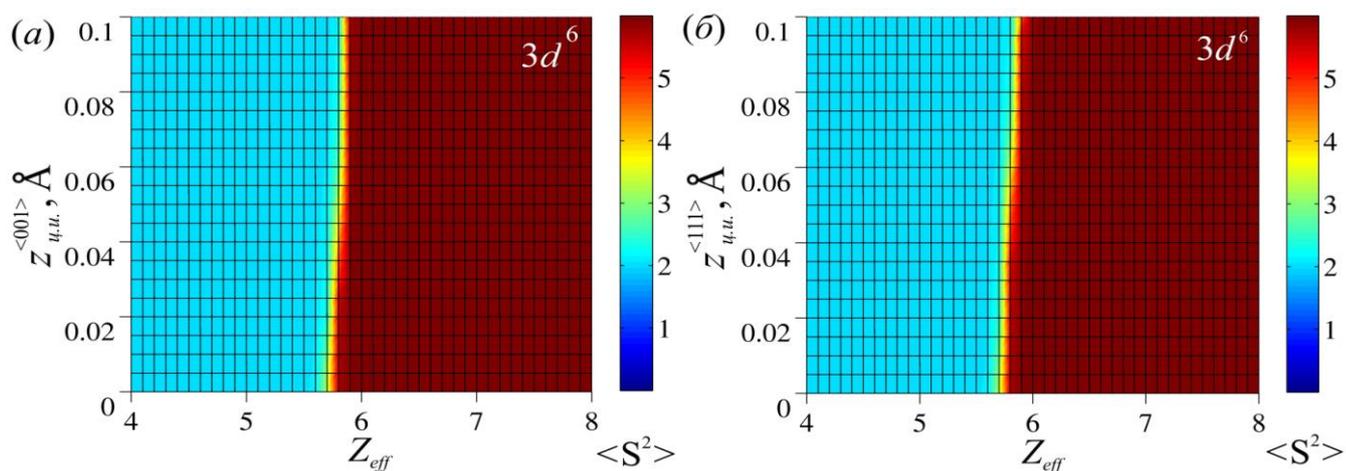


Рис. 2.19. Спиновые диаграммы, рассчитанные для $3d^6$ -ионов, помещенных в тетраэдрический комплекс $[MO_4]^{x+}$: (а) $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, z_{u.u.}^{<001>})$, (б) $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, z_{u.u.}^{<111>})$.

В заключение отметим, что при смещениях $3d$ -иона вдоль осей 3-го порядка переходы HS \leftrightarrow LS возникают в точках: $3d^4 - Z_{eff} = 6.3$, $3d^5 - Z_{eff} = 5.7$, $3d^6 - Z_{eff} = 5.8$. Несмотря на кажущуюся стабильность точки перехода, она зависит от длины связи « $3d$ -ион - лиганд»: при увеличении длины связи точка смещается в сторону больших значений Z_{eff} , при уменьшении – в сторону меньших. Эта тенденция характерна для высокосимметричных комплексов и связана с изменением силы взаимодействия $3d$ -иона с кристаллическим полем.

2.4.3 Влияние ромбических (Ян-Теллеровских) искажений тетраэдра на спиновое состояние $3d$ -иона

В этом параграфе исследовано влияние двух типов Ян-Теллеровских искажений тетраэдрического комплекса на спиновую подсистему $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_2)$ и $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$ представлены на рис. 2.20 и рис. 2.21, соответственно. Под действием Ян-Теллеровских искажений Q_2 -типа кристаллические термы расщепляются на пять орбитальных синглетов, ${}^5D \xrightarrow{T_d} E + T_2 \xrightarrow{D_2} A + A' + B_1 + B_2 + B_3$, тогда как искажения Q_3 -типа приводят к

неполному орбитальному расщеплению (сохраняется терм E) ${}^5D \xrightarrow{T_d} E + T_2 \xrightarrow{D_{2d}} A_1 + B_1 + E + B_2$. Соответственно, спиновые подсистемы $3d$ -ионов по-разному реагируют на деформации разных типов. На рис. 2.20 видно, что в исследуемом диапазоне смещений спиновые подсистемы $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов не зависят от присутствия Ян-Теллеровских смещений первого типа. Спиновое состояние однозначно определяется величиной эффективного заряда ядра Z_{eff} : $3d^4$ - $Z_{eff} = 6.2$, $3d^5$ - $Z_{eff} = 5.6$, $3d^6$ - $Z_{eff} = 5.7$. В последнем случае реализуется спиновый переход типа HS \leftrightarrow IS.

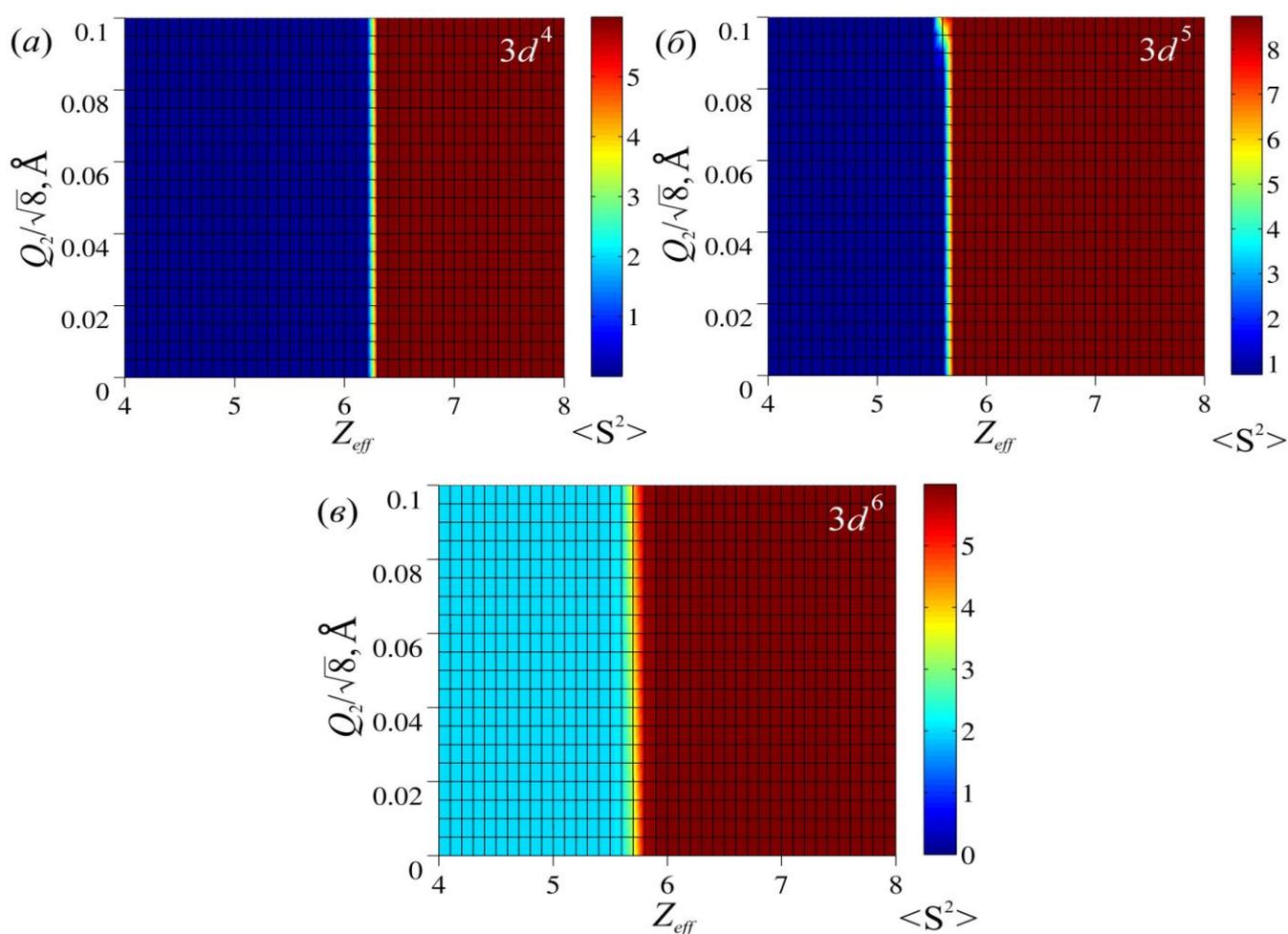


Рис. 2.20. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_2)$, рассчитанные для $3d$ -ионов в тетраэдрическом комплексе $[MO_4]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

Идентификация спинового состояния под влиянием Ян-Теллеровских искажений второго типа не такая однозначная, как в предыдущем случае. Диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$ на рис. 2.21 демонстрируют более сложное поведение спиновых подсистем. Под действием искажений Q_3 -типа в комплексах с $3d^4$ - и $3d^6$ -ионами реализуются «тройные точки» (рис. 2.21 (а) и рис. 2.21 (в), соответственно), в комплексе с $3d^6$ -ионом возникает довольно обширная область состояний с промежуточным спином (рис. 2.21 (в)). Тетраэдрический комплекс с $3d^5$ -ионом демонстрирует сложную и, вообще говоря, не типичную линию спин-кроссоверного перехода HS \leftrightarrow LS (рис. 2.21 (б)). Видно, что тетраэдрическое поле оказывает более слабое влияние на спиновую подсистему $3d$ -ионов, чем октаэдрическое и пирамидальное.

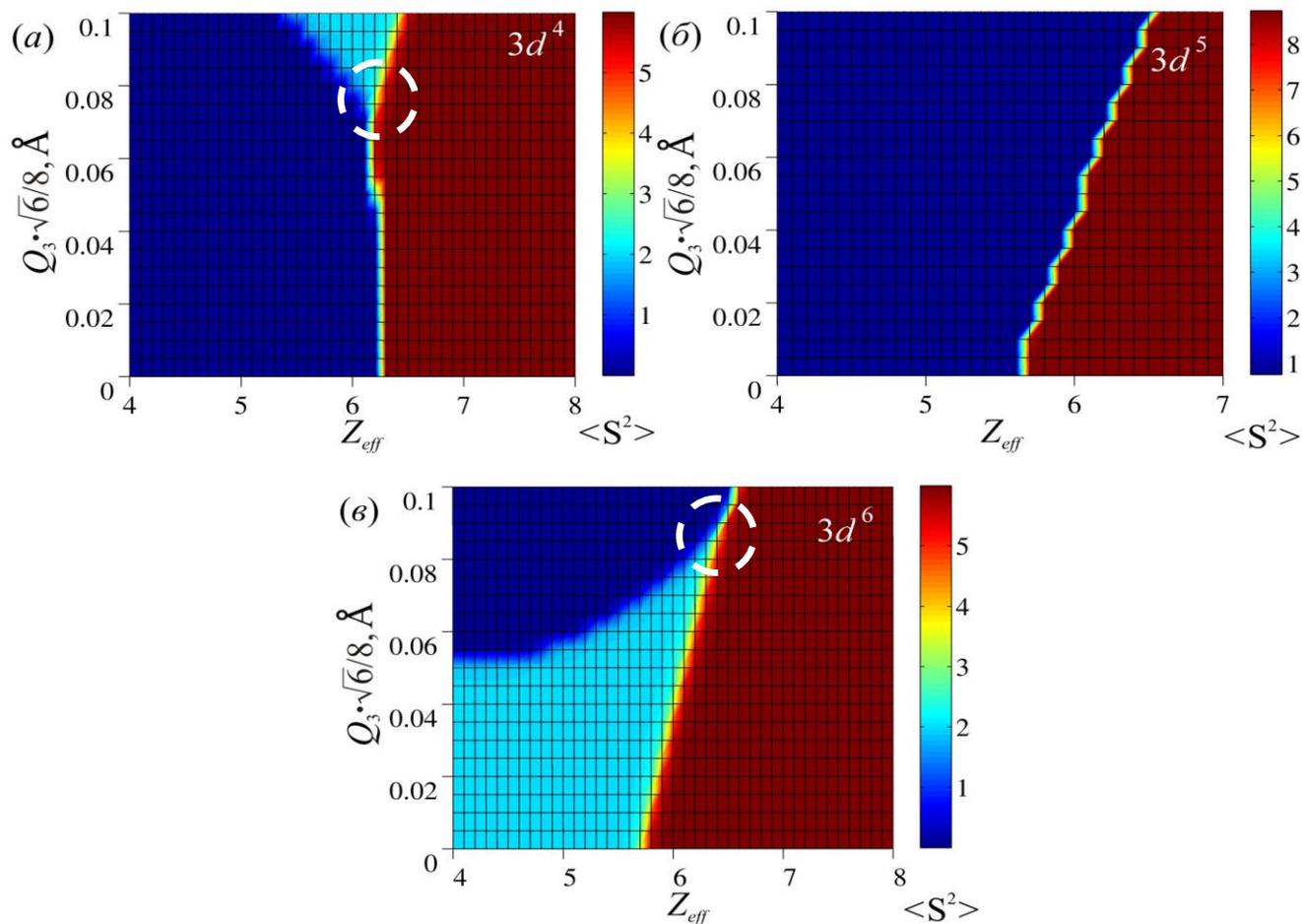


Рис. 2.21. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$, рассчитанные для $3d$ -ионов в тетраэдрическом комплексе $[MO_4]^{x+}$ с электронными конфигурациями: (а) - $3d^4$, (б) - $3d^5$, (в) - $3d^6$.

2.4.4 Спиновые диаграммы четырехкоординированного иона Fe^{2+} в соединениях FeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

В качестве примера применения техники спиновых диаграмм рассмотрим соединения FeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии $P4/nmm$. В плоскости (xy) ионы железа формируют слои, которые чередуются со слоями халькогена. Первая координационная сфера ионов железа представляет собой тетраэдры $[\text{FeX}_4]^{6-}$, которые являются основной структурной единицей соединений FeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [80, 81, 82, 83]. Координаты ионов халькогена не фиксированы, вследствие чего тетраэдрические комплексы искажены, а кристаллическая структура соединений легко реагирует на внешние воздействия (температуру, давление и пр.).

Если сравнить экспериментальную длину связи $R_{\text{Fe-X}}$ и сумму ионных радиусов $R_{\text{ion}}^{\text{Fe}} + R_{\text{ion}}^{\text{X}}$ [31], то, становится очевидным, что все комплексы сжаты в пределах 10% (табл. 2.1). Анализ других типов искажений показал, что все координационные комплексы испытывают Ян-Теллеровские искажения Q_3 -типа. Наибольшее искажение претерпевает комплекс $[\text{FeTe}_4]^{6-}$ ($Q_3^{\text{FeTe}} = -0.6870 \text{ \AA}$), тогда как комплекс $[\text{FeS}_4]^{6-}$ имеет практически идеальную структуру ($Q_3^{\text{FeS}} = -0.0175 \text{ \AA}$).

Таблица 2.1

Искажения координационных комплексов $[\text{FeX}_4]^{6-}$, $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.

FeX	X = Te	X = Se	X = S
Сумма ионных радиусов [31], $R_{\text{ion}}^{\text{Fe}} + R_{\text{ion}}^{\text{X}}$ (Å)	2.84	2.61	2.47
Длина связи «Fe-X», $R_{\text{Fe-X}}$ (Å)	2.6 [83]	2.3669 [82]	2.2558 [81]
Длина связи*, R_0^{FeX} (Å)	2.5772	2.3653	2.2558
Искажения Q_3 -типа, Q_3^{FeX} (Å)	-0.6870	-0.1692	-0.0175

* R_0^{FeX} – длина связи в правильном тетраэдре, при которой отсутствует искажения типа *breathing-mode*, ($Q_1 = 0$).

На основании кристаллографических данных [81, 82, 83] для комплексов $[\text{FeX}_4]^{6-}$ были построены энергетические диаграммы (рис. 2.22). Анализ диаграмм показывает, что Fe^{2+} в координационном комплексе $[\text{FeS}_4]^{6-}$, находится в высокоспиновом состоянии ($S = 2$) и в точке $Z_{\text{eff}} = 4.29$ переходит в состояние соспином $S = 1$. В комплексе $[\text{FeSe}_4]^{6-}$ спиновый переход $\text{HS} \leftrightarrow \text{IS}$ имеет место в точке $Z_{\text{eff}} = 4.1$, переход $\text{IS} \leftrightarrow \text{LS}$ возможен ниже $Z_{\text{eff}} < 3.25$. Этот координационный комплекс искажен на порядок сильнее ($Q_3^{\text{FeSe}} = -0.1692 \text{ \AA}$), чем $[\text{FeS}_4]^{6-}$, что повышает вероятность спинового перехода $\text{HS} \leftrightarrow \text{IS}$, а учитывая высокую степень ковалентности связи «Fe – Se» и к переходу $\text{IS} \leftrightarrow \text{LS}$. В FeTe возможен один спиновый переход $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ в точке $Z_{\text{eff}} = 3.82$.

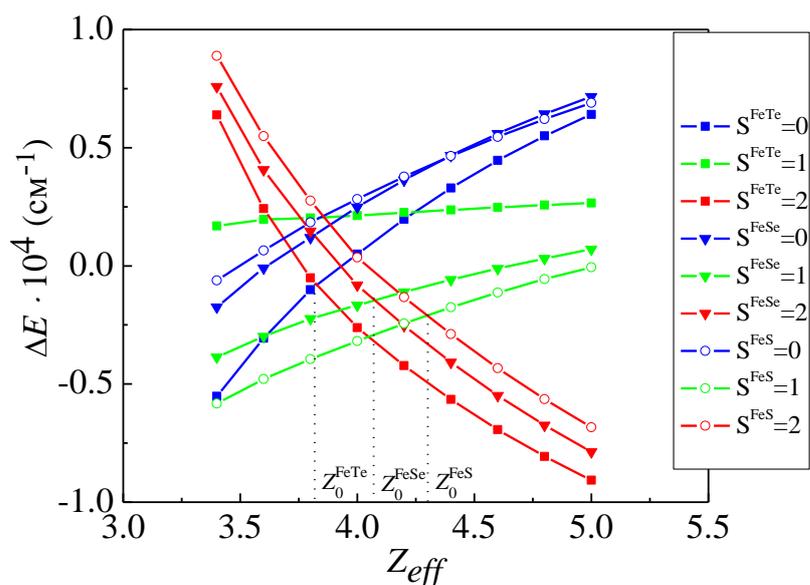


Рис. 2.22. Энергетические диаграммы $\Delta E = f(Z_{\text{eff}})$, построенные для координационных комплексов $[\text{FeX}_4]^{6-}$.

Результат моделирования влияния ромбических искажения Q_3 -типа на спиновое состояние иона железа демонстрируют спиновые диаграммы на рис. 2.23. Прямые $Q_3 = 0$ соответствуют спиновым состояниям иона железа в правильных тетраэдрах с длинами связей R_0^{FeX} (см. табл. 2.1). Белые пунктирные линии на спиновых

диаграммах соответствуют Ян-Теллеровским смещениям лигандов: $\Delta R_S = -0.0036$ Å, $\Delta R_{Se} = -0.0345$ Å и $\Delta R_{Te} = -0.1402$ Å (рис. 2.23). Эти смещения определяют спиновые состояния иона железа в ромбически искаженных координационных комплексах с нормальными координатами $Q_3^{FeS} = -0.0175$ Å, $Q_3^{FeSe} = -0.1692$ Å, $Q_3^{FeTe} = -0.6870$ Å. Очевидно, что высокоспиновое состояние комплекса $[FeS_4]^{6-}$ может быть изменено под действием сильного гидростатического давления, либо в результате положительных ромбических искажений. Напротив, если комплекс $[FeTe_4]^{6-}$ находится в состоянии с промежуточным спином, то под давлением (т. е. при уменьшении длины связи R_{Fe-Te}) он может достичь состояния с высоким спином.

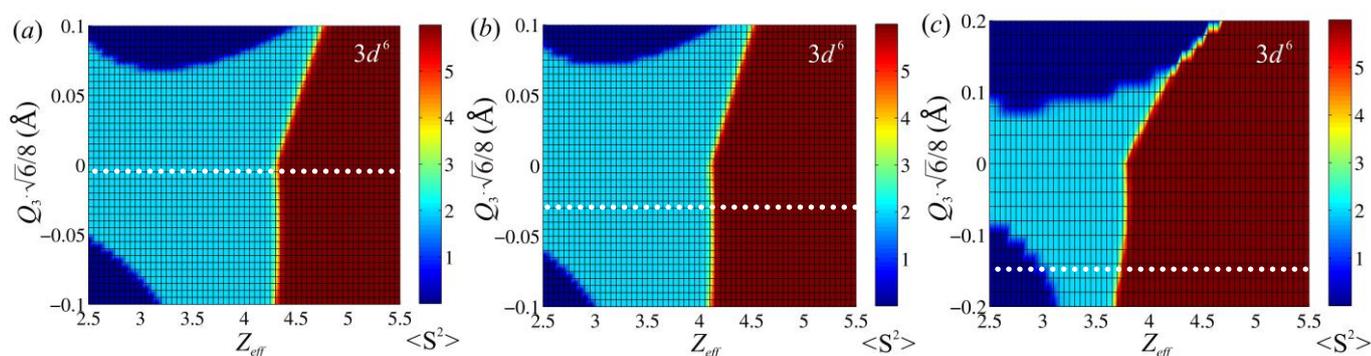


Рис. 2.23. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Z_{eff}, Q_3)$, рассчитанные для координационных комплексов $[FeX_4]^{6-}$ с длиной связи «Fe-X»: (a) $R_0^{FeS} = 2.2558$ Å; (b) $R_0^{FeSe} = 2.3653$ Å; (c) $R_0^{FeTe} = 2.5772$ Å

Как правило, влияние температуры или гидростатического давления проявляется в изменении длины и углов химических связей соединения между металлом и лигандами. Это, в свою очередь, приводит к изменению эффективного заряда ядра и, следовательно, к изменению степени ковалентности связей. В частности, анализ структурных данных, полученных для соединений FeSe под давлением ([84, 85]) показывает (табл. 2.2), что под влиянием гидростатического давления не только уменьшается длина связи «железо–селен» и усиливаются искажения Q_3 -типа, но и возникают дополнительные искажения Q_2 -типа.

Таблица 2.2

Искажения координационного комплекса $[\text{FeSe}_4]^{6-}$ под давлением при $T = 16 \text{ K}$ [85]

P, ГПа	0,25	4	9	16
R_0^{FeSe}	2.3677	2.3207	2.3020	2.2962
Q_2 (Å)	-0,004	-0,0126	-0,0103	-0,0135
Q_3 (Å)	-0.2044	-0.2043	-0.2509	-0.3059

Между тем, рост температуры приводит к уменьшению искажений Q_3 -типа, тогда как длина связи $R_{\text{Fe-Se}}$ монотонно растет (табл. 2.3) [86]. Искажения Q_2 -типа также присутствуют в структуре, однако они пренебрежимо малы по сравнению с искажениями Q_3 -типа и однородным сжатием R_0^{FeSe} . Учитывая это обстоятельство, далее этот параметр не будет приниматься во внимание.

Таблица 2.3

Искажения координационного комплекса $[\text{FeSe}_4]^{6-}$ под влиянием температуры [86]

T (K)	10	50	110	150	210	250	290
R_0^{FeSe}	2,3843	2,3832	2,3881	2,3862	2,3880	2,3872	2,3897
Q_3 (Å)	-0,2319	-0,2274	-0,2267	-0,2203	-0,2215	-0,2199	-0,2241

Для визуализации эволюции спинового состояния координационного комплекса $[\text{FeX}_4]^{6-}$ под влиянием давления, была построена трехмерная спиновая диаграмма в пространстве переменных: эффективного заряда ядра Fe^{2+} в интервале $3.0 \leq Z_{\text{eff}} \leq 7.0$, смещений лигандов Q_3 -типа, длины связи «железо–лиганд» R_0^{FeX} . $\langle S^2 \rangle = f(Z_{\text{eff}}, Q_3, R_0)$ (рис. 2.24). Нормальная координата Q_3 описывает положение халькогена относительно плоскости, в которой располагается ион железа, и изменяется от -1.39 до 1.39, что соответствует смещению халькогена на $\pm 0.3 \text{ Å}$. Что касается параметра R_0^{FeX} , то он задает такую длину связи «Fe - X», при которой искажения

типа *breathing-mode* отсутствуют. Очевидно, что внешнее давление приводит к уменьшению величины R_0^{FeX} [85], тогда как рост температуры – к ее увеличению [86]. При расчете трехмерной спиновой диаграммы величина R_0^{FeX} изменялась в пределах: $1.7 \leq R_0^{\text{FeX}} \leq 2.4 \text{ \AA}$. Как и ранее, цветом обозначены спиновые состояния: HS ($S = 2$) IS ($S = 1$) LS ($S = 0$).

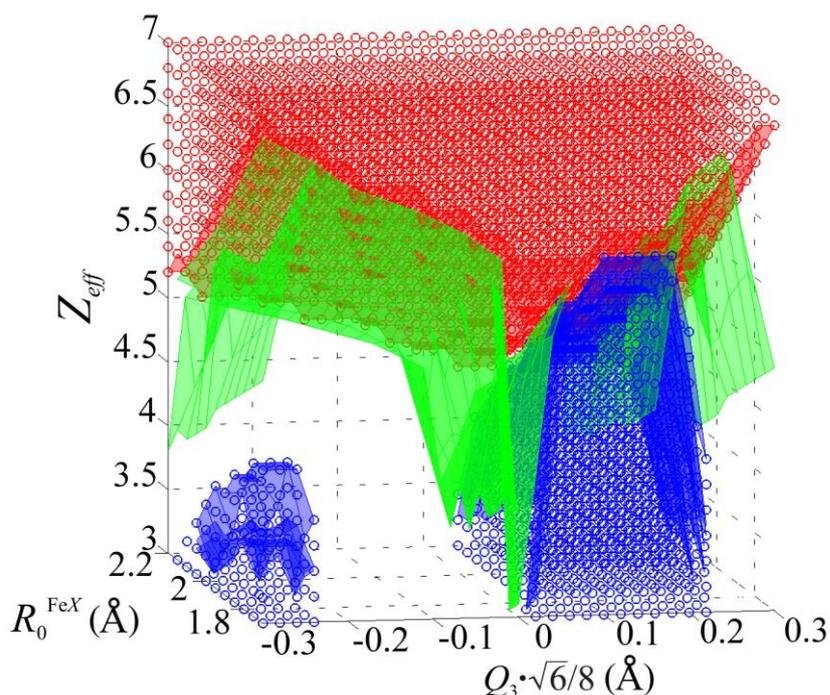


Рис. 2.24. Трехмерная диаграмма спиновых состояний $\langle S^2 \rangle = f(Z_{\text{eff}}, Q_3, R_0)$

Интригующим свойством спиновой диаграммы на рис. 2.24 является сложная топология пространства спиновых состояний. В частности, хорошо видно, что область существования состояний с промежуточным спином ограничена областями низкоспиновых состояний как при увеличении искажений Q_3 -типа, так и при их уменьшении. Такая сложная топология может приводить к аномальному поведению халькогенида железа под влиянием внешних факторов. Видно, что под воздействием давления, т. е. при уменьшении R_0^{FeX} и увеличении Q_3 , система, находясь в области низкоспиновых состояний, может снова попасть в область состояния с низким спином, проходя через область промежуточного спина. Можно представить себе соответствующую траекторию движения на трехмерной диаграмме. Учитывая то, что

сверхпроводящее состояние ассоциируется с низкоспиновым состоянием, то при движении по такой траектории может быть реализован фазовый переход «сверхпроводник–металл–сверхпроводник». В заключение добавим, что совсем недавно в работе [87] было обнаружено, что сверхпроводящая фаза в соединениях $Tl_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$, $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$, $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ под давлением $P = 10$ ГПа исчезает, а при $P = 11$ ГПа снова возникает. Мы полагаем, что такое поведение транспортной подсистемы в этих соединениях можно качественно объяснить сложной топологией смены спиновых состояний при изменении геометрических параметров тетраэдрического комплекса под давлением.

2.5 Выводы к разделу 2

Информация о спиновом состоянии системы и ее эволюции под действием того или иного внешнего воздействия может представлять интерес для широкого круга специалистов в области спиновой физики и химии, прикладной металлоорганической и координационной химии. Результаты исследований могут быть полезны при разработке методов направленного конструирования новых магнитно-активных веществ, при создании гетероспиновых молекулярных магнетиков, оптических изоляторов, допированных магнитными ионами, спинтронных устройств и др.

1. Предложен новый метод исследования спиновых состояний парамагнитных ионов в произвольно деформированных координационных комплексах с помощью диаграмм спиновых состояний (спиновых диаграмм).
2. На основании анализа спиновых диаграмм, рассчитанных для $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов в октаэдрическом, пирамидальном и тетраэдрическом комплексах, сформулированы условия стабилизации состояний с промежуточным спином:
 - 2.1 Состояние с промежуточным спином стабилизируют искажения типа *breathing-mode* в широком интервале параметров в октаэдрических комплексах с $3d^4$ -ионами, в тетраэдрических и пирамидальных – с $3d^6$ -ионами.

- 2.2 Эффект нецентральности не влияет на спиновое состояние $3d$ -иона, помещенного в октаэдрический и тетраэдрический комплексы. Состояние с промежуточным спином может быть реализовано в октаэдрическом комплексе только для $3d^4$ -иона вне зависимости от величины и направления смещения иона из центра октаэдра. Аналогичная ситуация имеет место в тетраэдрическом комплексе для $3d^6$ -иона. В пирамидальном комплексе любая из рассмотренных электронных конфигураций допускает состояние с промежуточным спином, однако, в ограниченном диапазоне параметров. Стабилизировать состояние с промежуточным спином можно путем смещения $3d^4$ -иона во внутрь пирамиды, тогда как $3d^5$ - и $3d^6$ -ионы должны быть смещены в противоположном направлении.
- 2.3 Ромбические искажения обоих типов являются фактором, стабилизирующим состояния с промежуточным спином для ионов с любыми рассмотренными конфигурациям и помещенных в комплексы октаэдрической и пирамидальной симметрии. В тетраэдрических комплексах в состоянии с промежуточным спином могут стабильно находиться только $3d^6$ -ионы, а спиновое состояние $3d^4$ - и $3d^5$ -ионов не зависит от наличия ромбических искажений обоих типов.
- 2.4 Доказано, что тетраэдрические комплексы с $3d$ -ионами под действием любых рассмотренных искажений демонстрируют только два стабильных спиновых состояния. Последнее обстоятельство делает их наиболее подходящими для создания гетероспиновых молекулярных магнетиков.
3. Обнаружены области со смешанным спиновым состоянием, в том числе «тройные точки», вблизи которых незначительные искажения структуры комплекса критично влияют на спиновое состояние парамагнитного иона.
4. Доказано, что спиновая подсистема иона Co^{3+} в LaCoO_3 и GdCoO_3 претерпевает переход спин-кросоверного типа «высокий спин ($S = 2$) – низкий спин ($S = 0$)» без участия состояний с промежуточным спином ($S = 1$).

- 4.1. Показано, что температурно-индуцированные спиновые переходы всегда протекают как результат совместного действия двух факторов – температурного заселения уровней, отвечающих различным спиновым состояниям, и перестройки системы энергетических уровней, в результате которой основное и возбужденные спиновые состояния меняются местами. Эта перестройка вызвана тепловым расширением решетки, которое играет роль отрицательного давления.
- 4.2. LaCoO_3 обнаружено, что до 150 К ион Co^{3+} находится в состоянии со спином $S=0$, выше 550 К – в состоянии со спином $S=2$. В промежутке $150 \text{ К} \leq T \leq 550 \text{ К}$ магнитная восприимчивость формируется температурным заселением возбужденных высокоспиновых состояний. Переход однозначно определяется двумя спиновыми состояниями - $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$.
- 4.3. В GdCoO_3 кобальтовая подсистема находится в состоянии со спином $S=0$ и только в окрестности температур $650 \div 700 \text{ К}$ заселяются уровни, соответствующие высокоспиновому состоянию, при этом возникает перестройка энергетической системы, в результате которой происходит спиновый переход.
5. На основании спиновых диаграмм иона Fe^{2+} в координационных комплексах $[\text{FeX}_4]^{6-}$ предложена качественная интерпретация поведения транспортной системы соединений FeX под давлением. Показано, что фазовый переход «сверхпроводник – металл – сверхпроводник», возникающий под давлением у целого семейства железосодержащих сверхпроводящих халькогенидов, может быть связан со сложной эволюцией спиновой подсистемы вида «низкий спин – промежуточный спин – низкий спин».

Основные научные результаты, представленные в разделе 2, опубликованы в работах [25, 26, 27, 32, 75, 88].

РАЗДЕЛ 3

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

3.1 МТКП – математический аппарат для интерпретации спектров ЭПР

Среди разнообразия спектроскопических методов исследования вещества ЭПР-спектроскопия занимает одно из ведущих мест, поскольку даёт уникальную информацию не только о свойствах парамагнитных центров и особенностях их структурного микроокружения, но и о структуре соединения в целом. Парамагнитный ион, внедренный в образец, представляет собой своеобразный магнитный зонд, который позволяет исследовать распределение электронной плотности в кристалле, определить тип симметрии и искажений кристаллического поля, различать неэквивалентные позиции ионов.

Как правило, для интерпретации спектров ЭПР используют метод эффективного спинового гамильтониана, разработанный М. Прайсом в 1950 г. [89]. Идея метода заключается в том, что орбитальный момент иона, помещенного в кристаллическую матрицу, «заморожен» ($\langle \hat{L} \rangle = 0$) и его магнитные свойства определяются только спиновой подсистемой. На этом основании проводится усреднение электронных координат по данному орбитальному состоянию, в результате чего получается энергия возмущения, зависящая только от спинового оператора \hat{S} . Без учета электронно-ядерного взаимодействия спиновый гамильтониан принимает вид [90]:

$$\hat{H} = \mu_B g_{ij} H_i S_j + \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j + D_{ij} S_i S_j, \quad i, j = x, y, z. \quad (3.1)$$

В первом порядке теории возмущений орбитальные степени свободы в гамильтониане (3.1) полностью исключены. Однако во втором порядке их вклад определяется компонентами тензора Λ_{ij} [22, 90]. Первое слагаемое в (3.1) соответствует зеемановской энергии, причем тензор g -факторов $g_{ij} = 2(\delta_{ij} + \lambda \cdot \Lambda_{ij})$ зависит от кон-

станты спин-орбитального взаимодействия λ . Второе слагаемое описывает энергию *ванфлековского парамагнетизма*, третье - представляет собой энергию одноионной магнитной анизотропии, характеризуемую тензором $D_{ij} = \lambda^2 \Lambda_{ij}$. Заметим, что симметрия кристаллического поля определяет симметрию g -тензора, тензоров Λ_{ij} и D_{ij} , а также количество коэффициентов, с помощью которых можно однозначно охарактеризовать спектр парамагнитного резонанса. Исходя из этого, основной задачей, как эксперимента, так и теории, является определение констант спинового гамильтониана. Однако для комплексов с низкой симметрией количество таких констант сильно увеличивается и это, при недостатке кристаллографических данных, неизбежно приводит к математическим и экспериментальным трудностям.

В диссертационной работе для интерпретации спектров ЭПР соединений с примесными ионами предлагается схема исследования, построенная на использовании МТКП и лишенная недостатков классической теории кристаллического поля. Схема основывается на известных из эксперимента кристаллографических данных родительского соединения, которые используются для расчета уровней энергии примесного иона в координационном комплексе с гамильтонианом в форме (1.18), и характеристиках спектров ЭПР (g -факторов, параметров тонкой структуры спектра). На основе полученных значений энергии, рассчитываются величины эффективных g -факторов в заданных направлениях магнитного поля в зависимости от величины эффективного заряда ядра Z_{eff} и сравниваются с известными из эксперимента значениями g -факторов. Учитывая то, что при допировании кристаллографическая структура родительского соединения подвергается деформации, можно моделировать влияние любых разрешенных симметрией искажений координационного комплекса на величины g -факторов, таким образом, восстанавливая смещения лигандов или, собственно, примесного иона. Отметим, что, благодаря описанной методике, в ряде случаев можно объяснить тонкую структуру спектра ЭПР, а по рассчитанным значениям эффективных g -факторов оценить константы спинового гамильтониана примесного иона (3.1).

3.2 Металлооксидные соединения со структурой шпинелей AB_2O_4 – перспективные материалы для получения новых наноструктурированных функциональных материалов

В последнее время наблюдается рост научного интереса к соединениям со структурой шпинели, обусловленный возможностями синтеза нанокристаллических образцов. Монокристаллы шпинелей имеют целый ряд необычных физико-химических свойств, которые обращают на себя внимание исследователей благодаря возможностям их технологического применения. Это высокая химическая и термическая стабильность, повышенная твердость, высокое электросопротивление, низкотемпературная спекаемость, высокий квантовый выход и др. [91]. В связи с этим шпинели широко используются в качестве базовых соединений для люминофоров [92, 93, 94, 95], в датчиках механо-оптического напряжения, для оптических покрытий в аэрокосмической отрасли, тонких пленок для электролюминесцентных приборов, в качестве активных катализаторов. Например, галлат цинка является потенциальным кандидатом среди оксидных люминофоров для низковольтных катодолюминесцентных приборов [96, 97]. Аллюминат цинка, допированный ионами трехвалентно хрома, привлекает внимание как перспективный материал для использования в лазерных диодах [98]. Особый интерес исследователей в области нанотехнологий связан с возможностью создания принципиально новых полупроводниковых элементов, основные характеристики которых (быстродействие, габариты и вес) могут быть на 3 порядка лучше существующих благодаря наноструктурированию [99, 100]. Создание таких наноэлектронных приборов приведет к прорыву в информационных технологиях, конструировании сверхточных устройств и пр. [101].

Практическая пригодность наноматериалов, как термодинамически неравновесных систем, в значительной степени зависит от дефектов, в том числе точечных. Последние определяют свойства материала, стабильность и воспроизводимость характеристик, влияющих на размерные эффекты [102]. Наличие дефектов предопределяет метод исследования наноматериалов – ЭПР-спектроскопию, как один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений. В

данном случае метод ЭПР выступает как способ контроля технологий синтеза как нелегированных, так и легированных разными парамагнитными и редкоземельными примесями наноструктурированных оксидов.

В заключение добавим, что соединения со структурой шпинели широко известны как базисные структуры разнообразных мультиферроидных материалов [103, 104], так как один из механизмов мультиферроичности базируется на специфичном орбитальном упорядочении, а величины магнитоэлектрических констант зависят от величин Ян-Теллеровских искажений.

Экспериментальные спектры ЭПР, использованные в пп. 3.2.1, 3.2.2 и 3.3 получены старшим научным сотрудником Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина НАН Украины В. А. Шаповаловым.

3.2.1 Фрустрированный (многоминимумный) адиабатический потенциал монокристалла алюмината цинка $ZnAl_2O_4$, допированного ионами меди

Монокристалл $ZnAl_2O_4$ (рис. 1.8), имеющий структуру шпинели и допированный ионами двухвалентной меди, как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения, представляет собой удобный модельный объект для исследования соединений, обладающих многоминимумным кристаллическим потенциалом [105, 55, 106, 107, 108]. Многоминимумность проявляется в том, что спектр ЭПР переходного иона, помещенного в высокосимметричное кристаллическое поле, обладает структурой, которая соответствует кристаллическому полю с более низкой симметрией. Это явление может быть объяснено, если предположить, что локальная симметрия переходного иона понижается и вдоль определенных кристаллографических направлений возникает несколько эквивалентных минимумов электростатического потенциала, разделенных потенциальными барьерами.

Спектроскопические исследования монокристалла шпинели состава $ZnAl_2O_4$, допированной ионами Cu^{2+} с концентрацией 0.05%, были выполнены в температурном диапазоне $4.2 \div 290$ К на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона с рабочей частотой $f = (9.241 \pm 0.001)$ ГГц. На рис. 3.1 приведены линии поглощения,

полученные численным интегрированием экспериментальных спектров ЭПР в поле $B \parallel \langle 100 \rangle$ при температурах (а) 4.2 К, (б) – 20 К, (в) – 100 К, (г) – 290 К.

При температуре 4.2 К (рис. 3.1 (а)) низкополевая часть спектра состоит из четырех хорошо разрешенных линий сверхтонкого расщепления шириной $\langle \mu_0 \Delta H_{pp} \rangle = 3.4 \cdot 10^{-3}$ Тл, отвечающих полям: 1- $\mu_0 H_1 = 0.2637$ Тл; 2 - $\mu_0 H_2 = 0.2770$ Тл; 3 - $\mu_0 H_3 = 0.2910$ Тл; 4 - $\mu_0 H_4 = 0.3050$ Тл. Можно предположить, что данная группа линий соответствует сигналу, полученному от иона меди, локальная симметрия которого описывается точечной группой D_{4h} , причем аксиальная ось направлена вдоль магнитного поля. Высокополевой пик поглощения (5 - $\mu_0 H_5 = 0.32$ Тл) представляет собой суперпозицию сигналов, полученных от двух других позиций иона меди, также расположенных в деформированных октаэдрах с аксиальными осями перпендикулярными магнитному полю, при этом сверхтонкая структура для этих положений ионов не разрешена.

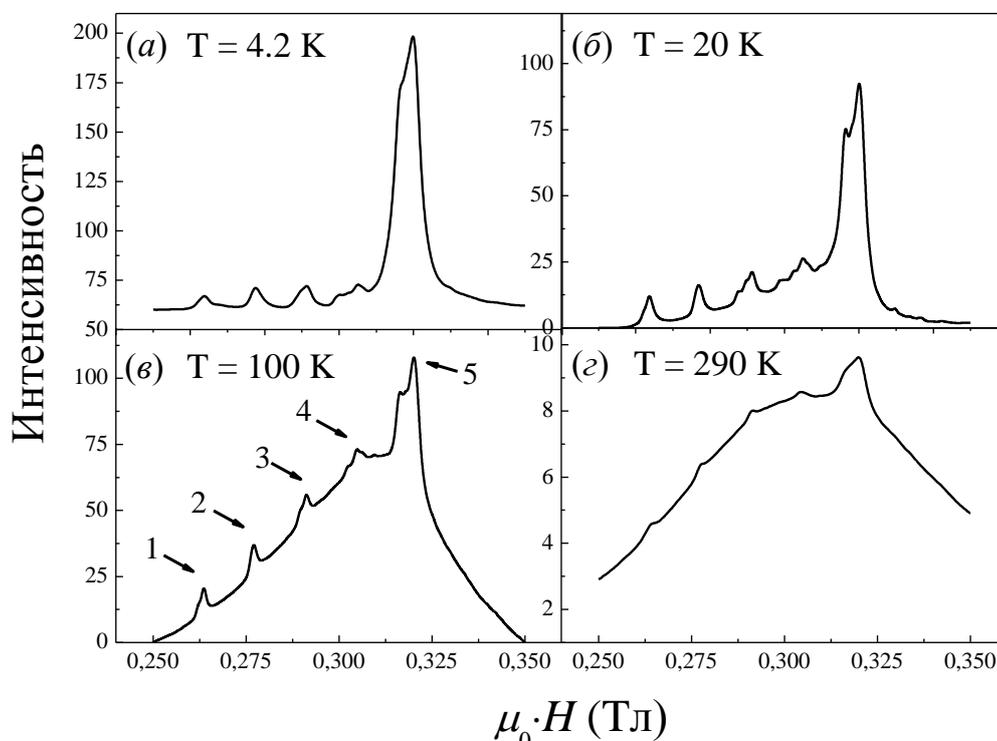


Рис. 3.1. Спектры парамагнитного резонанса иона Cu^{2+} в алюминате цинка на частоте СВЧ поля $f = (9.241 \pm 0.001)$ ГГц в поле $B \parallel \langle 100 \rangle$, измеренные при различных значениях температур: (а) $T = 4.2$ К; (б) $T = 20$ К; (в) $T = 100$ К; (г) $T = 290$ К.

Спектры ЭПР на рис. 3.1 (б) и 3.1 (с) могут быть представлены в виде суперпозиции двух составляющих: низкотемпературной (НТ, рис. 3.1 (а)) и высокотемпературной (ВТ, рис. 3.1 (з)). При гелиевой температуре НТ спектр достигает максимальной интенсивности, тогда как ВТ спектр – минимальной. Повышение температуры приводит к перераспределению интенсивности между НТ и ВТ составляющими спектров: интенсивность ВТ кривой возрастает, а НТ – падает. При этом интегральная интенсивность поглощения, соответствующая суммарному вкладу всех состояний, постоянна и не зависит от температуры. Как правило, подобная температурная эволюция спектра ЭПР, характерна для магнитных центров, обладающих фрустрированным (многоминимумным) потенциалом и является свидетельством необычной динамики лигандов, окружающих парамагнитного иона, или самого парамагнитного иона [109, 110, 111].

При низких температурах ион меди находится в минимуме кристаллического потенциала с симметрией более низкой, чем кубическая, и спектр ЭПР имеет аксиальный характер. Понижение симметрии приводит к реализации нескольких эквивалентных минимумов, разделенных энергетическими барьерами с высотой E_{\min} . НТ линия представляет собой немонотонную кривую, содержащую некоторое количество пиков разной интенсивности. Это, так называемый, «подбарьерный» или статический спектр (рис. 3.1 (а)). При достижении температуры, превышающей высоту барьера $kT > E_{\min}$, многоминимумный характер спектра не проявляется, и он приобретает ожидаемый высокосимметричный характер. Высокотемпературная линия представляет собой широкую, бесструктурную, слегка ассиметричную кривую и называется «надбарьерным» или динамическим спектром (рис. 3.1 (з)). Интенсивность резонансной линии высокотемпературного спектра ЭПР с ростом температуры увеличивается. Качественную оценку величины E_{\min} , можно получить из температурной зависимости интенсивности спектра ЭПР. Она составляет $E_{\min}^{\text{exp}} \approx 80 \div 100 \text{ см}^{-1}$. При температуре 290 К резонансная линия ВТ спектра соответствует эффективной величине g -фактора равной $g_{\text{eff}} = 2.173 \pm 0.04$ (рис. 3.1 (з)). Согласно [22], резонансная линия ВТ спектра равна $g_{\text{res}} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$. Для магнитного иона Cu^{2+} в ZnAl_2O_4

это значение составляет $g_{res} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3 = 2.157$, что в пределах погрешности эксперимента совпадает с g -фактором резонансной линии ВТ спектра. Причиной подобной динамики могут быть, во-первых, Ян-Теллеровские искажения, характерные для вырожденных состояний иона меди в высокосимметричном кристаллическом поле, во-вторых, смещения иона меди относительно центра симметрии лигандного окружения, и, в-третьих, любая линейная комбинация этих типов искажений. Наличие хотя бы одного из перечисленных факторов может существенно влиять на свойства кристаллов.

Для расчета электронных уровней энергии иона меди Cu^{2+} , помещенного в октаэдрическое окружение ионов кислорода, применен метод МТКП [26, 27] с гамильтонианом (1.18). Одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия рассчитывалась по формуле (1.11). При $\beta = 0.11$ и $Z_{eff}^* = 8.2$ [8] величина $\xi_{\text{Cu}^{2+}}^{calc}$ соответствует экспериментальному значению $\xi_{\text{Cu}^{2+}}^{exp} = 830 \text{ см}^{-1}$ для свободного иона меди [22]. Схема расщепления уровней двухвалентной меди (рис. 1.10 (a)) подробно обсуждалась в п. 1.3.2. Уточним только, что в рамках данной задачи величины эффективных g -факторов вычислялись для перехода $1 \leftrightarrow 2$.

Зависимости g -факторов от Z_{eff} при различных значениях Δu представлены на рис. 3.2. Отметим несколько тенденций, характерных для подобных систем. Во-первых, если аксиальная ось октаэдра $[\text{CuO}_6]^{10-}$ совпадает с пространственной диагональю куба, то величины g -факторов, рассчитанные для основных кристаллографических направлений, между собой равны. Во-вторых, усиление тригональных искажений Δu приводит к росту величины g -фактора. Этот факт можно объяснить тем, что под действием искажений объем октаэдра уменьшается, что приводит к усилению взаимодействия с кристаллическим полем. В-третьих, g -фактор возрастает с ростом эффективного заряда ядра иона меди, поскольку $\xi_{3d} \sim Z_{eff}^2$. Таким образом, можно констатировать, что наличие тригональных искажений не оказывает влияния на форму спектра ЭПР, однако может влиять на абсолютную величину g -фактора. Следовательно, для объяснения структуры спектра ЭПР на рис. 3.1 логично предпо-

ложить, что медьсодержащие октаэдры либо испытывают дополнительные искажения лигандного остова, либо что ион меди смещен из центра октаэдра. Для проверки этого предположения выполнено моделирование смещений иона Cu^{2+} из центра тригонально искаженного октаэдра $[\text{CuO}_6]^{10-}$ вдоль оси z и пространственной диагонали куба $\langle 111 \rangle$ (рис. 3.2 (а)), а также проанализировано их влияние на энергетическое состояние иона меди.

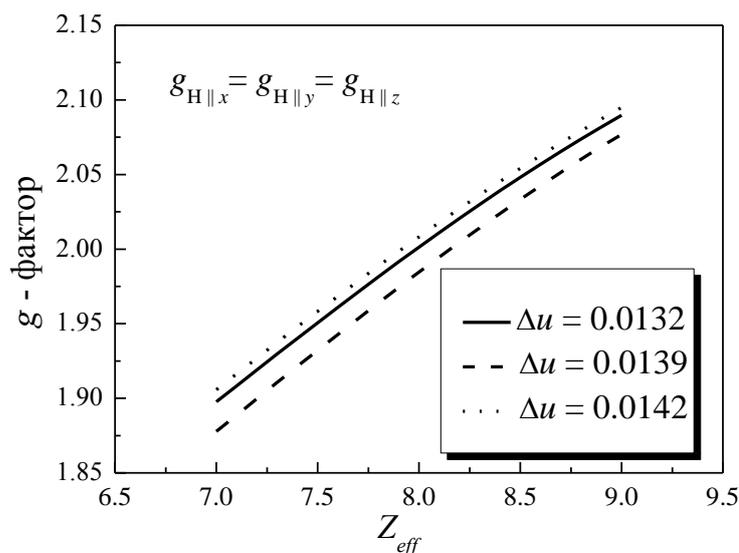


Рис. 3.2. Зависимость величины g -фактора от эффективного заряда иона меди Z_{eff} при различных значениях Δu .

(а) Смещения иона меди вдоль направления $\langle 111 \rangle$ $l_{\langle 111 \rangle}^{\text{Cu}^{2+}}$ при заданном значении тригональных искажений Δu приводят к росту общей энергии системы, причем увеличение Δu усиливает эффект (рис. 3.3 (а)). Этот эффект объясняется возникновением дополнительного электростатического отталкивания между электронной плотностью иона Cu^{2+} и отрицательно заряженным кислородным окружением. Очевидно, что подобные смещения не приводят к анизотропии g -фактора и, следовательно, не формируют многоминимумный потенциал (рис. 3.3 (б)).

(б) Напротив, смещения иона меди вдоль главных осей кристалла (например, вдоль оси z) приводит не только к анизотропным значениям g -фактора (g_{\parallel} - при $B \parallel \langle 001 \rangle$, g_{\perp} - при $B \perp \langle 001 \rangle$) (рис. 3.4 (а)), но и к образованию минимума потенциала. Глубина минимума, а также отвечающая ему величина смещения уменьшаются с

ростом Z_{eff} (рис. 3.4 (б)). В интервале $7.5 \leq Z_{eff} \leq 8.2$ глубина потенциальной ямы изменяется в пределах $700 \leq E_{min}^{calc} \leq 1400 \text{ см}^{-1}$, что, вообще говоря, на порядок больше величины $E_{min}^{exp} \approx 80 \div 100 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемой в эксперименте.

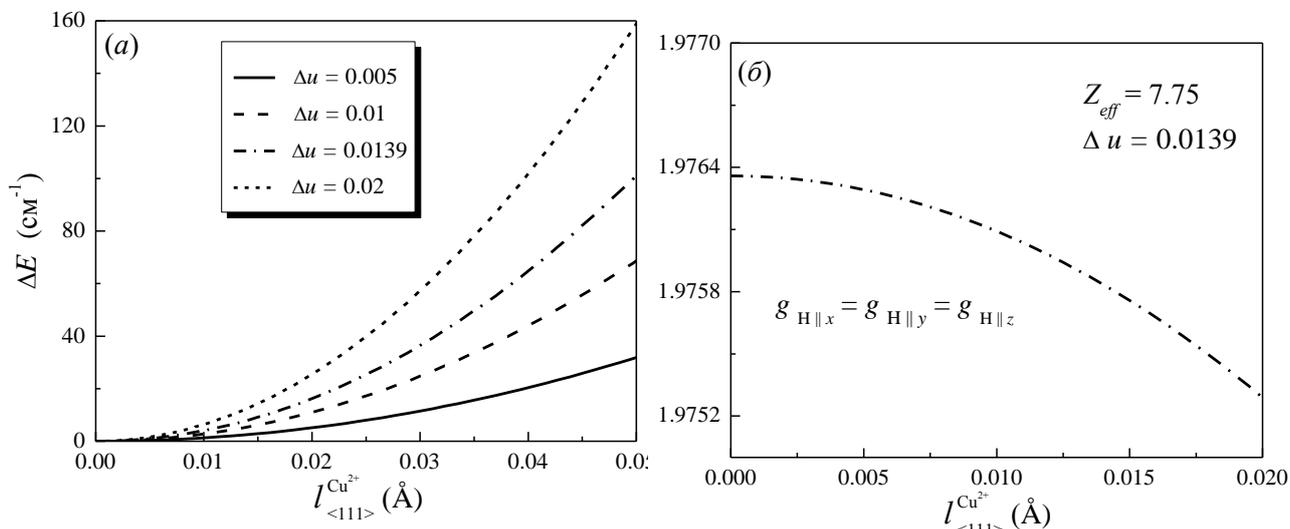


Рис. 3.3. (а) Зависимость нижнего уровня энергии Cu^{2+} от его смещения $l_{\langle 111 \rangle}^{\text{Cu}^{2+}}$ вдоль направления $\langle 111 \rangle$ при заданных значениях тригональных искажений. (б) Зависимость величины g -фактора от смещения иона меди $l_{\langle 111 \rangle}^{\text{Cu}^{2+}}$ при $Z_{eff} = 7.75$ и $\Delta u = 0.0139$ [35].

В частности, при $Z_{eff} = 7.75$ глубина минимума составляет 1112 см^{-1} , что соответствует смещению иона Cu^{2+} на 0.28 \AA вдоль оси z . Расчетные значения g -факторов при $Z_{eff} = 7.75$ ($g_{\parallel}^{teor} = 2.315$ и $g_{\perp}^{teor} = 2.001$) совпадают со значениями g -факторов, полученными экспериментально ($g_{\parallel}^{exp} = 2.321$ и $g_{\perp}^{exp} = 2.075$) в пределах 1%. Однако, выигрыш в энергии электронной подсистемы комплекса сопровождается увеличением энергии упругой подсистемы, которое грубо можно оценить следующим образом: $\Delta E_{el} = k(z_0^{\min})^2/2 \sim 2982 \text{ см}^{-1}$ (где величина $k = 151 \text{ кг/сек}^2$, соответствует температуре Дебая $\Theta_D = 286 \text{ К}$ [37]; $l_{\langle 001 \rangle}^{\text{Cu}^{2+}} = 0.28 \text{ \AA}$). Следовательно, с точки зрения общей энергии, подобная деформация структуры не выгодна и вряд ли осуществляется в реальных объектах.

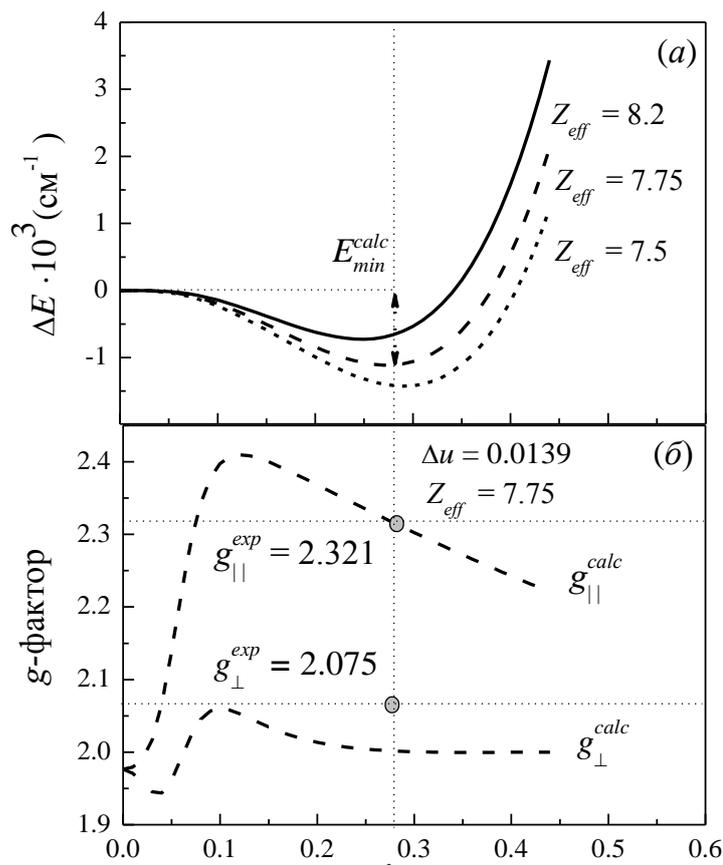


Рис. 3.4. (а) Зависимость величин $g_{\parallel}^{\text{calc}}$ и g_{\perp}^{calc} от $l_{\langle 001 \rangle}^{\text{Cu}^{2+}}$ при $Z_{\text{eff}} = 7.75$ и $\Delta u = 0.0139$. Прямыми пунктирными линиями обозначены экспериментальные значения g -фактора: $g_{\parallel}^{\text{exp}}$ и g_{\perp}^{exp} . (б) Зависимость нижнего уровня энергии от $l_{\langle 001 \rangle}^{\text{Cu}^{2+}}$ для заданных значений Z_{eff} .

Данный вывод подтверждает и сопоставление ионных радиусов меди и кислорода с расстоянием $R(\text{Cu} - \text{O})$: расстояние $R(\text{Cu} - \text{O})$ составляет 1.916 \AA , тогда как сумма ионных радиусов двухвалентной меди в шестикратном окружении и двухвалентного кислорода в четырехкратном составляет 2.11 \AA [31]. Это означает, что ион меди в кислородном октаэдре находится в «зажатом» состоянии и его смещения из центра октаэдра маловероятны. Учитывая вышеизложенные расчеты и оценки, можно заключить, что эффект нецентральности не может быть причиной формирования многоминимумного потенциала кристаллического поля.

Результаты моделирования влияния ромбических искажений Q_3 -типа (см. Приложение А и рис. 2.3 (з)) на нижний электронный уровень иона Cu^{2+} без тригональ-

ных искажений $\Delta u = 0$ и с учетом тригональных искажений $\Delta u \neq 0$ представлены на рис. 3.5 и 3.6, соответственно.

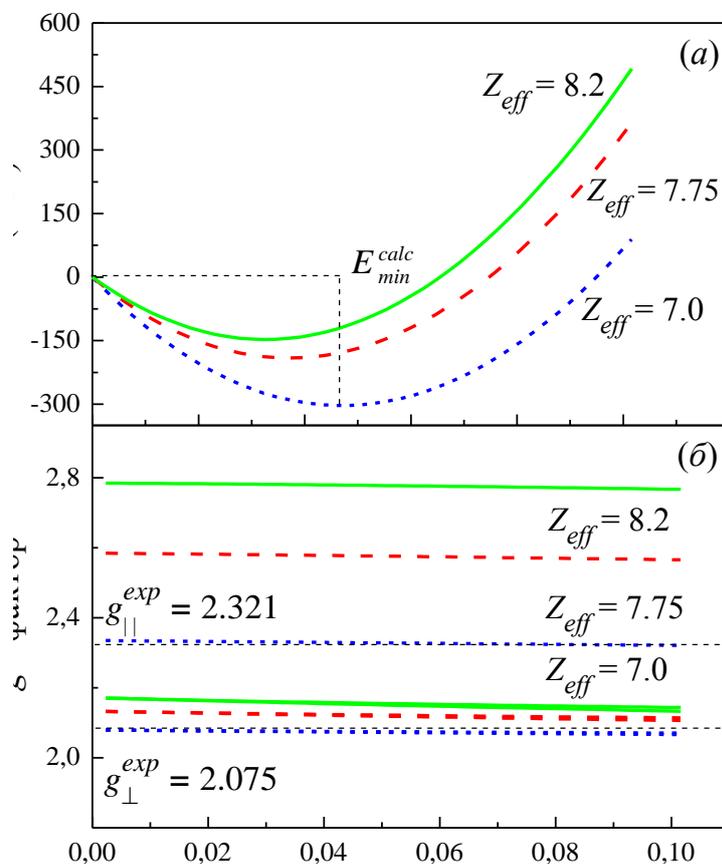


Рис. 3.5. Зависимости основного уровня энергии (а) и величин g -факторов (б) иона Cu^{2+} от величины ромбических искажений типа Q_3 в отсутствии тригональных искажений ($\Delta u = 0$).

Видно, что ромбические искажения инициируют образование минимума энергии и определяют анизотропию g -фактора. Уменьшение Z_{eff} , связанное с перераспределением электронной плотности иона меди за счет кристаллического поля лигандов, приводит к углублению потенциальной ямы от $E_{min}^{calc} = 147 \text{ см}^{-1}$ при $Z_{eff} = 8.2$ до $E_{min}^{calc} = 300 \text{ см}^{-1}$ при $Z_{eff} = 7.0$ (рис. 3.5 (а)). Очевидно, что величины минимумов согласуются по порядку величины с оценочным значением потенциального барьера $E_{min}^{exp} \approx 80 \div 100 \text{ см}^{-1}$. Более того, при $Z_{eff} = 7.0$ расчетные значения g -факторов ($g_{||}^{calc}$ и g_{\perp}^{calc}) хорошо совпадают с экспериментально наблюдаемыми значениями

($g_{\perp}^{exp} = 2.075$, $g_{\parallel}^{exp} = 2.321$; рис. 3.5 (б)). Таким образом, несмотря на то, что задача во многом является модельной (например, не учтены тригональные искажения октаэдрического комплекса), можно заключить, что именно ромбические искажения типа Q_3 являются причиной появления минимума у потенциала кристаллического поля и анизотропных значений g -факторов.

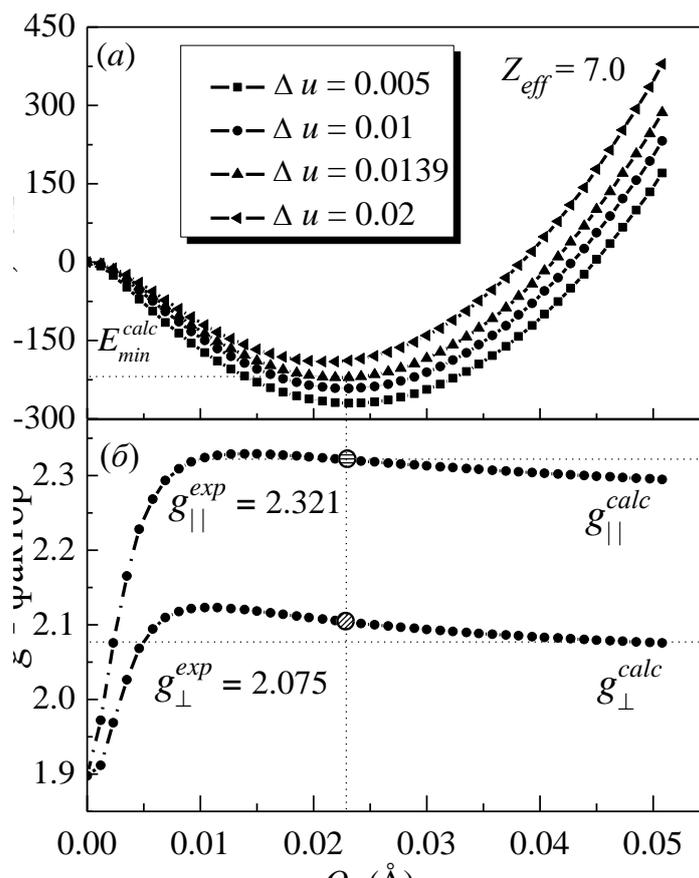


Рис. 3.6 (а) Зависимость нижнего уровня энергии иона Cu^{2+} от величины ромбических искажений Q_3 в комплексах с различной величиной тригональных искажений. (б) Величины g_{\parallel}^{teor} и g_{\perp}^{teor} рассчитаны при $Z_{eff} = 7.0$ и $\Delta u = 0.0139$.

Влияние тригональных искажений Δu на глубину потенциальной ямы демонстрирует рис. 3.6 (а). Видно, что в диапазоне $0.005 \leq \Delta u \leq 0.02$ глубина минимума варьируется от 269 см^{-1} до 190 см^{-1} . В частности, для параметров $Z_{eff} = 7.0$ и $\Delta u = 0.0139$ глубина минимума составляет $E_{min}^{calc} = 220 \text{ см}^{-1}$, при этом величины $g_{\perp}^{teor} = 2.106$, $g_{\parallel}^{teor} = 2.322$ (на рис. 3.6 (б) отмечены точками) в пределах 1% совпа-

дают с экспериментально наблюдаемыми значениями $g_{\perp}^{exp} = 2.075$ и $g_{\parallel}^{exp} = 2.321$. Величина смещений, отвечающих минимуму $E_{min}^{calc} = 220 \text{ см}^{-1}$, составляет $Q_3^{min} = 0.02 \text{ \AA}$.

Оценка изменения энергии упругой подсистемы под действием искажений дает $\Delta E_{el} = k(Q_3^{min})^2/2 \sim 102 \text{ см}^{-1}$ (где значение $k = 1011 \text{ кг/сек}^2$ можно оценить исходя из известной величины Ян-Теллеровской моды колебаний $E_g = 417 \text{ см}^{-1}$ кислородного октаэдра в ZnAl_2O_4 [112, 113] при $Q_3^{min} = 0.02 \text{ \AA}$). Таким образом, реальная глубина минимума адиабатического потенциала составляет приблизительно $E_{min} \approx E_{min}^{calc} - \Delta E_{el} = 220 - 102 = 118 \text{ см}^{-1}$, что вполне согласуется с ее экспериментальным значением ($E_{min}^{exp} \approx 80 \div 100 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, на основании приведенных расчетов и оценок можно утверждать, что в твердом растворе $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + 0.05\% \text{Cu}^{2+}$ минимум адиабатического потенциала иона меди формируется благодаря ромбическим искажениям кислородного октаэдра, причем глубина минимума, определяется степенью тригональных искажений октаэдра Δu . Наконец, величина эффективного заряда ядра иона двухвалентной меди, занимающего в матрице ZnAl_2O_4 октаэдрическую позицию, равна $Z_{eff}^{CF} = 7.0$. Заметим, что эта величина на 14.6% меньше, чем эффективный заряд ядра свободного иона меди по Слэттеру $Z_{eff}^{FI} = 8.2$ и отвечает длина связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » равной 2.022 \AA .

В заключение, отметим, что формирование минимумов адиабатического потенциала отражает поведение электронной подсистемы октаэдрического комплекса в ответ на искажения его структуры. В данном случае, в силу октаэдрической симметрии лигандного остова энергия ромбически-искаженных координационных комплексов $[\text{CuO}_6]^{10-}$ трехкратно вырождена $E(Q_3^x) = E(Q_3^y) = E(Q_3^z)$. Другими словами, адиабатический потенциал нелинейной многоатомной системы $E(Q_3^x, Q_3^y, Q_3^z)$ имеет три одинаковых минимума, для которых выполняется условие теоремы Яна-Теллера $(\partial E / \partial Q_3^{\sigma})|_{Q_3^{\sigma_0}} = 0$. В низкотемпературной фазе ионы меди «заморожены» в

ромбически-искаженных октаэдрах трех типов. В магнитном поле, направленном вдоль осей симметрии x , y , z эти позиции становятся магнитно-неэквивалентными, так как один из трех октаэдров вытянут вдоль поля, а два других - перпендикулярно полю. В результате спектр ЭПР представляет собой суперпозицию вкладов от трех данных позиций ионов меди.

Группа линий, отвечающая сверхтонкой структуре, с g_{\parallel} соответствует сигналу от иона меди, который распложен в октаэдре, вытянутом вдоль поля (Q_3^z). Высоко-полевой пик поглощения с g_{\perp} представляет собой суперпозицию сигналов от двух других позиций иона меди, лигандный остов которых вытянут перпендикулярно полю и описывается искажениями типа Q_3^x и Q_3^y . Подобный, подбарьерный спектр формируется в условиях статического эффекта Яна-Теллера.

При повышении температуры под влиянием температурных флуктуаций статические искажения лигандного остова иона меди становятся динамическими, что, в конечном итоге, приводит к формированию высокотемпературного или надбарьерного спектра с одной широкой ассиметричной линией. Такая форма спектра характерна для динамического эффекта Яна-Теллера.

3.2.2 Особенности структуры галлата лития LiGa_5O_8 , допированного двухвалентной медью

Соединение LiGa_5O_8 имеет структуру обращенной шпинели с пространственной группой симметрии $P4_32$ и четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке (рис. 3.7). Координаты ионов имеют вид [114]: Li^{1+} - $4b$ (5/8, 5/8, 5/8), $\text{Ga}(1)^{3+}$ - $16d$ (1/8, 3/8, 7/8), $\text{Ga}(2)^{3+}$ - $8c$ (0, 0, 0), $\text{O}(1)^{2-}$ - $8c$ (3/8, 3/8, 3/8), $\text{O}(2)^{2-}$ - $24e$ (1/8, 1/8, 3/8). Поскольку литий-галлиевая шпинель является обращенной, то ионы галлия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. При этом в недопированных образцах литий-галлиевой шпинели координационные комплексы, которые образуют ионы галлия и лития, имеют правильную (неискаженную) структуру, так как все позиции ионов фиксированы.

Внедренные ионы двухвалентной меди замещают ионы галлия и формируют два типа координационных комплексов $[\text{CuO}_6]^{10-}$ и $[\text{CuO}_4]^{6-}$. Отметим, что точечная группа симметрии иона меди в обеих позициях тетрагональная, а не тригональная, как это обычно бывает у нормальных шпинелей.

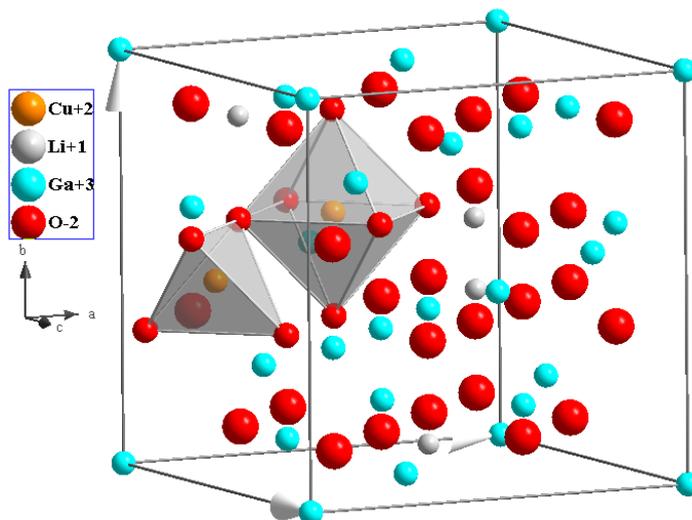


Рис. 3.7. Элементарная ячейка монокристалла обращенной шпинели LiGa_5O_8 с имплантированными ионами двухвалентной меди [114].

Монокристаллы $\text{LiGa}_5\text{O}_8+0,1\% \text{Cu}^{2+}$ выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора окислов в расплавленных солях. Размер оптически однородных кристаллов составляет $2 \times 2 \times 2$ мм. Спектроскопические исследования выполнены при температуре 4.2 К на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона с рабочей частотой $f = (9.241 \pm 0.001)$ ГГц (рис. 3.8). На рис. 3.8 приведены линии поглощения спектра ЭПР в поле, направленном вдоль оси 4-го порядка октаэдра ($B \parallel C_4$), при температуре 4.2 К. Учитывая то, что форма спектра ЭПР имеет аксиальный характер, можно предположить, что он соответствует сигналу от ионов меди, находящихся в тетрагонально искаженных октаэдрах с локальной симметрией D_{4h} . Такое понижение симметрии может быть реализовано тремя способами, поэтому следует ожидать, что адиабатический потенциал иона Cu^{2+} будет иметь три минимума, разделенных энергетическими барьерами E_{\min} . В магнитном поле эти три позиции становятся магнитно неэквивалентными: ионы меди, находящиеся в октаэдрах с акси-

альной осью параллельной полю, будут давать сигнал, отличающийся от ионов меди в октаэдрах с аксиальными осями, перпендикулярными магнитному полю.

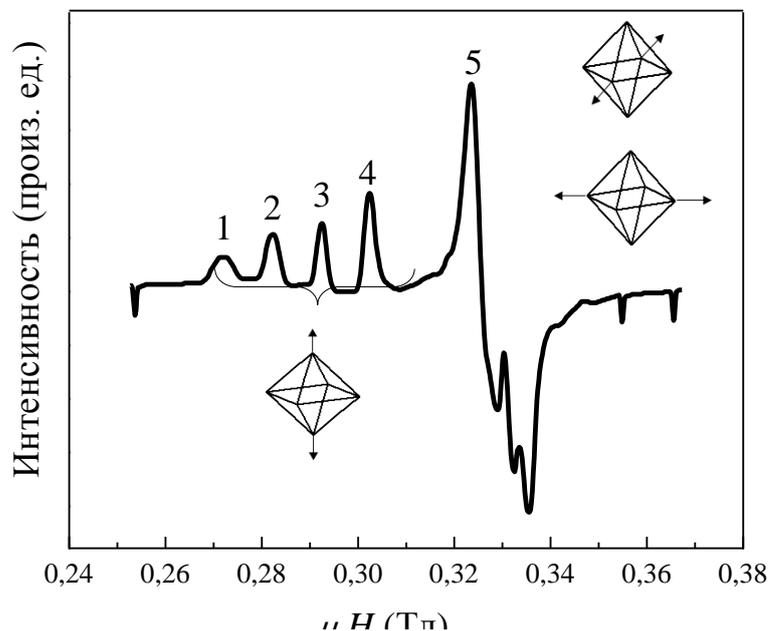


Рис. 3.8. Спектр ЭПР, измеренный на монокристаллах $\text{LiGa}_5\text{O}_8+0,1\% \text{Cu}^{2+}$ в поле $B \parallel C_4$ при $T = 4.2 \text{ К}$.

Действительно, низкополевая часть спектра состоит из четырех хорошо разрешенных линий сверхтонкого расщепления (линии 1, 2, 3, 4), обусловленных ядерным спином $I_{\text{Cu}} = 3/2$. При этом локальная симметрия Cu^{2+} соответствует группе D_{4h} с аксиальной осью, направленной вдоль оси 4-го порядка октаэдра (см. вставки на рис. 3.8). Высокополевой пик поглощения (линия 5) представляет собой суперпозицию сигналов, полученных от двух других ионов меди, также расположенных в тетрагонально деформированных октаэдрах, но с аксиальными осями - перпендикулярными направлению магнитного поля. Сверхтонкая структура для этих позиций меди не разрешена.

Подобный аксиальный спектр может быть описан одноосным спиновым гамильтонианом с эффективным спином $\tilde{S} = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$. Аксиальная ось совпадает с осью C_4 октаэдрического комплекса.

$$H = g_{\parallel} \cdot \beta \cdot H_z \tilde{S}_z + g_{\perp} \cdot \beta \cdot (H_x \tilde{S}_x + H_y \tilde{S}_y) + A_{\parallel} \cdot I_z \tilde{S}_z + A_{\perp} \cdot (I_x \tilde{S}_x + I_y \tilde{S}_y).$$

Параметры спинового гамильтониана равны: $g_{\parallel} = 2.379 \pm 0.005$, $g_{\perp} = 2.074 \pm 0.005$, $A_{\parallel} = (83 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp} = (24 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [115].

Для расчета электронных уровней энергии двухвалентной меди, помещенной в координационный комплекс $[\text{CuO}_6]^{10-}$, применена модифицированная теория кристаллического поля. Основываясь на результатах работы [116], можно предположить, что причиной многоминимумного потенциала кристаллического поля могут быть, во-первых, смещения иона меди из центра октаэдра (эффект нецентральности) и, во-вторых, Ян-Теллеровские искажения кислородного окружения иона меди. Однако влияние эффекта нецентральности является маловероятным, поскольку увеличение энергии упругой подсистемы, сопровождающее подобные смещения, намного больше выигрыша в энергии электронной подсистемы. Сопоставление ионных радиусов меди и кислорода с длиной связи $R(\text{Cu-O})$ показывает, что ион меди «зажат» в кислородном октаэдре и это препятствует его смещениям [31][†].

Другой причиной аксиального спектра ЭПР и соответственно многоминимумности адиабатического потенциала иона Cu^{2+} могут быть Ян-Теллеровские смещения ионов кислородного остова (Q_2 - и Q_3 -типа, приложение А) [116]. Расчеты показывают, что оба типа искажений формируют многоминимумный потенциал, однако в первом случае g -тензор будет полностью анизотропным ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$), тогда как во втором g -тензор будет иметь аксиальную форму ($g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$). По этой причине далее будут рассмотрены только искажения Q_3 - типа и их влияние на форму адиабатического потенциала иона меди (рис. 3.9). На рис. 3.9(a) видно, что искажения кислородного остова Q_3 - типа приводят к образованию двух неэквивалентных минимумов энергии, глубина которых уменьшается с ростом Z_{eff} . Значения g -факторов различаются в зависимости от направления магнитного поля: g_{\parallel} - при $H \parallel z$, g_{\perp} - при $H \perp z$. В частности, для $Z_{\text{eff}} = 7.1$ и $Q_3 = \pm 0.0231 \text{ \AA}$ (это соответствует смещениям кислорода на 0.01 \AA) глубины минимумов для положительного и отрицательного значений Q_3 составляют $E_{\text{min}}^+ = 260 \text{ см}^{-1}$ и $E_{\text{min}}^- = 266 \text{ см}^{-1}$, соответст-

[†] Расстояние $R(\text{Cu-O})$ в LiGa_5O_8 составляет 2.051 \AA , тогда как сумма ионных радиусов меди и кислорода – 2.11 \AA .

венно. При этом теоретически рассчитанные величины g -факторов совпадают со значениями, полученными экспериментально (см. рис. 3.9(б)). На этом основании можно считать, что величина $Z_{eff}^{CF} = 7.1$ определяет состояние иона двухвалентной меди в монокристалле LiGa_5O_8 . Эта величина на 13.4% меньше, чем эффективный заряд ядра свободного иона меди $Z_{eff}^{FI} = 8.2$ и соответствует долине связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » равной 2.051 Å.

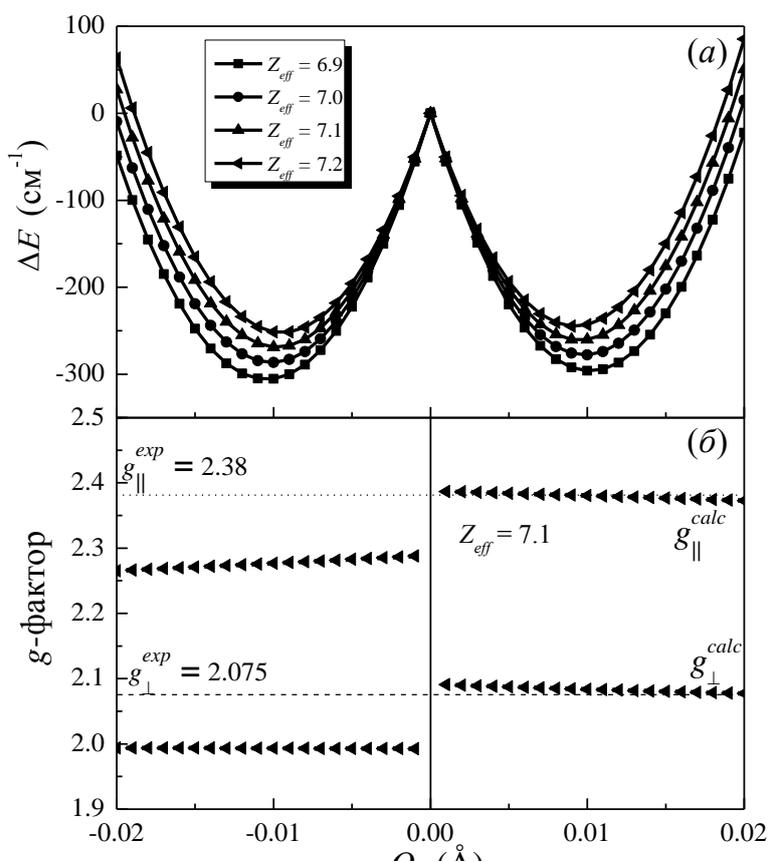


Рис. 3.9. (а) Зависимость нижнего уровня энергии иона Cu^{2+} от величины тетрагональных искажений Q_3 -типа при различных значениях Z_{eff} ; (б) величины $g_{||}^{calc}$ и g_{\perp}^{calc} рассчитаны для $Z_{eff} = 7.1$.

Анализ экспериментальных угловых зависимостей спектра ЭПР при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (110) подтверждает предположение о наличии в образце трех неэквивалентных позиций ионов меди. Каждой позиции соответствуют четыре линии, обусловленные ядерным спином иона Cu^{2+} ($I = 3/2$) (рис. 3.10, красные, зеленые и синие пунктирные линии).

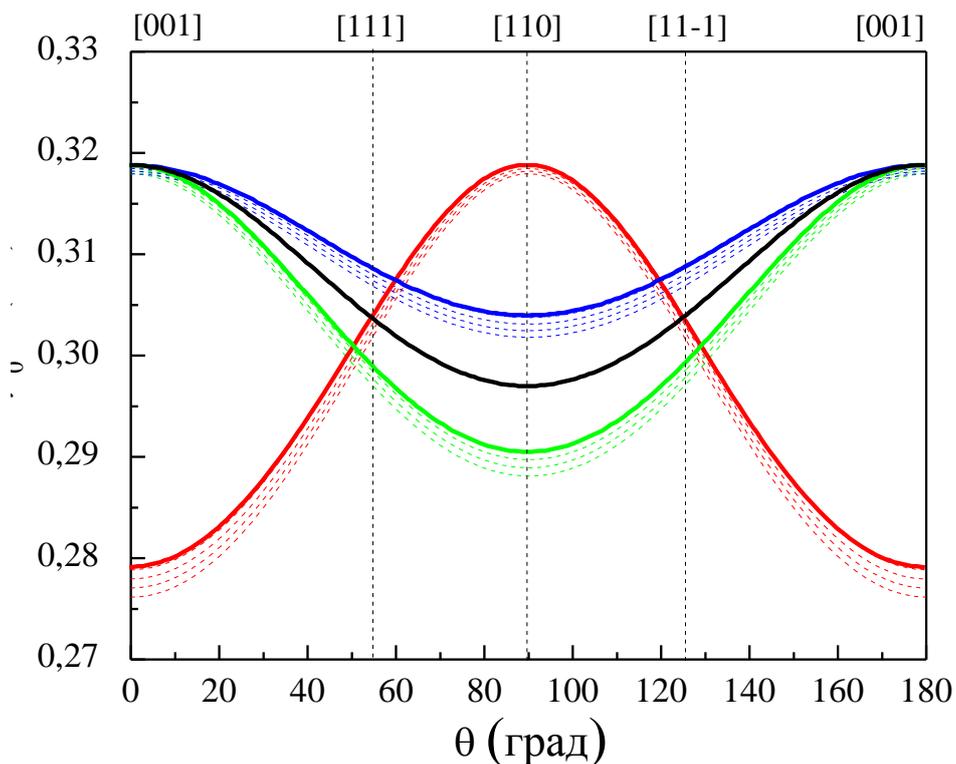


Рис. 3.10. Угловые зависимости спектра ЭПР при $B \parallel (110)$. Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, сплошные – теоретическим.

Между тем, расчет угловых зависимостей спектров ЭПР с помощью МТКП при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (110) для трех типов тетрагонально-искаженных октаэдров дает только две разные линии (см. рис. 3.10 сплошные красная и черная линии). Сплошная красная линия сигналу от меди, распложенной в октаэдре, вытянутом вдоль оси z (Q_3^z). Черная линия соответствует сигналам от двух других позиций иона меди, лигандный остов которых вытянут вдоль осей x и y и описывается искажениями типа Q_3^x и Q_3^y . Противоречие может быть снято, если предположить, что в эксперименте имелось небольшое отклонение поля от плоскости (110). Действительно, если рассчитывать $\mu_0 \cdot H = f(\theta)$ не строго в плоскости (110), а отклонившись от неё приблизительно на 10° к одной из осей x или y , то черная сплошная линия раздваивается (сплошные зеленая и синяя линии на рис. 3.10) и рассчитанная угловая зависимость спектра ЭПР полностью совпадает с экспериментальной.

3.3 Электронная структура примесных ионов Cu^{2+} в ZnWO_4

Как правило, вольфрамат цинка ZnWO_4 со структурой вольфрамита кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P12/c1$ (№13) [117]. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы (рис. 3.11). Практически все позиции ионов соединения ZnWO_4 не фиксированы, что собственно и определяет его низкую симметрию: $\text{Zn}^{2+} - 2f$ (1/2, 0.674, 1/4), $\text{W}^{1+} - 2e$ (0, 0.179, 1/4), $\text{O}^{2-} - 4g$ (0.22, 0.11, 0.95), $\text{O}^{2-} - 4g$ (0.26, 0.38, 0.39). Оба катиона (Zn^{2+} и W^{1+}) шестикратно координированы ионами кислорода и имеют точечную симметрию C_2 .

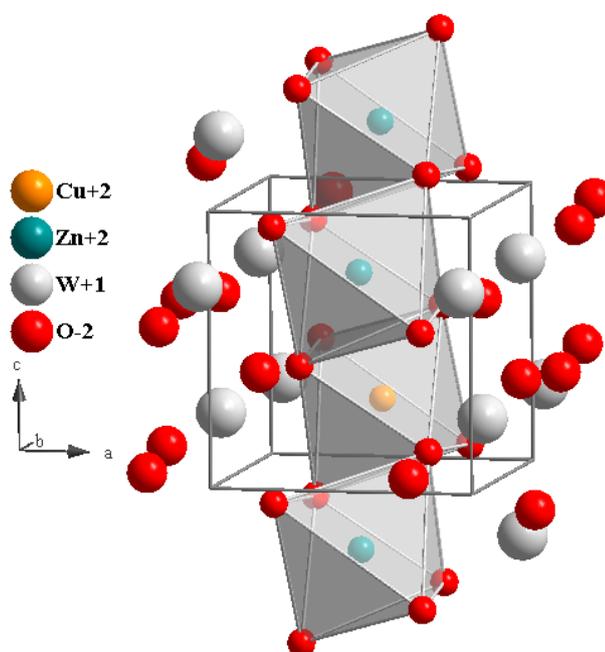


Рис. 3.11. Элементарная ячейка монокристалла вольфрамата цинка ZnWO_4 с внедренными ионами двухвалентной меди [118].

В твердом растворе $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$ ионы двухвалентной меди Cu^{2+} изоморфно замещают ионы цинка [119], поскольку они изовалентны, имеют одинаковые координационные числа и практически равные ионные радиусы (0.73 Å у меди и 0.74 Å у цинка [31]). Примесный ион Cu^{2+} находится в сильно искаженном кислородном октаэдре (рис. 3.11). Анализ искажений выполнен на основе структурных данных работы [117], результаты помещены в табл. 3.1. В качестве эталонной структуры был взят правильный октаэдрический комплекс с длиной связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » 2.051 Å.

Таблица 3.1.

Искажения координационного комплекса $[\text{CuO}_6]^{10-}$ в соединении ZnWO_4

$Q_1, \text{ \AA}$	0,0960	$Q_6, \text{ \AA}$	0,0500	$Q_{11}, \text{ \AA}$	-0,1650
$Q_2, \text{ \AA}$	0,0001	$Q_7, \text{ \AA}$	0,1340	$Q_{12}, \text{ \AA}$	0,0030
$Q_3, \text{ \AA}$	0,0330	$Q_8, \text{ \AA}$	-0,6350	$Q_{13}, \text{ \AA}$	0,0540
$Q_4, \text{ \AA}$	-0,0530	$Q_9, \text{ \AA}$	0,0030	$Q_{14}, \text{ \AA}$	0,0530
$Q_5, \text{ \AA}$	-0,0530	$Q_{10}, \text{ \AA}$	-0,1900	$Q_{15}, \text{ \AA}$	0,1420

Заметим, что искажения Q_7 -, Q_8 -, Q_{11} - и Q_{15} -типов являются наибольшими. В частности, линейная комбинация вида $Q_8 + \sqrt{2} \cdot Q_{11}$ моделирует эффект нецентральности (смещение иона меди из плоскости октаэдра вдоль оси y). Искажения вида Q_{15} представляет собой гофрировку базовой плоскости октаэдра. Кроме того, присутствуют ромбические искажения Ян-Теллеровского типа (Q_2 и Q_3) и тригональные искажения $(Q_4 \pm Q_5 \pm Q_6) / \sqrt{3}$. Напомним, что смещения иона меди из центра октаэдра и Ян-Теллеровские искажения кислородного окружения могут приводить к формированию многоминимумного потенциала. При этом тригональные искажения оказывают влияние глубину и расположение минимумов.

На рис. 3.12 представлен экспериментальный спектр ЭПР и угловая зависимость иона Cu^{2+} (Cu^{63} и Cu^{65}). Спектр ЭПР получен на частоте $f = (9.241 \pm 0.001)$ ГГц поля СВЧ при температуре $T = 4.2$ К в постоянном поле $B \parallel C_4$. (Ось z расположена в плоскости ac и отклонена от оси a на 56°) (см. рис. 3.12 (a)). Спектр ЭПР $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$ представляет собой одну линию, которая, в свою очередь, имеет хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, обусловленную двумя изотопами меди (Cu^{63} и Cu^{65}) с ядерным спином $I_{\text{Cu}} = 3/2$. Изотопическая сверхтонкая структура состоит из двух групп квартетных линий, интенсивности которых (I^{65} / I^{63}) относятся как 3:5. Форма спектра позволяет сделать предположение о наличии в образце

вольфрамата цинка одной позиции иона меди с одноминимумным адиабатическим потенциалом. Действительно, анализ угловых зависимостей, полученных при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (bc) при температуре 4.2 К, подтверждает предположение о наличии в образце одной позиции иона меди. Очевидно, что четыре линии, наблюдаемые экспериментально, представляют собой результат сверхтонкого расщепления, обусловленного ядерным спином иона меди (Cu^{2+} - $I = 3/2$) (штриховые линии на рис. 3.12 (б)).

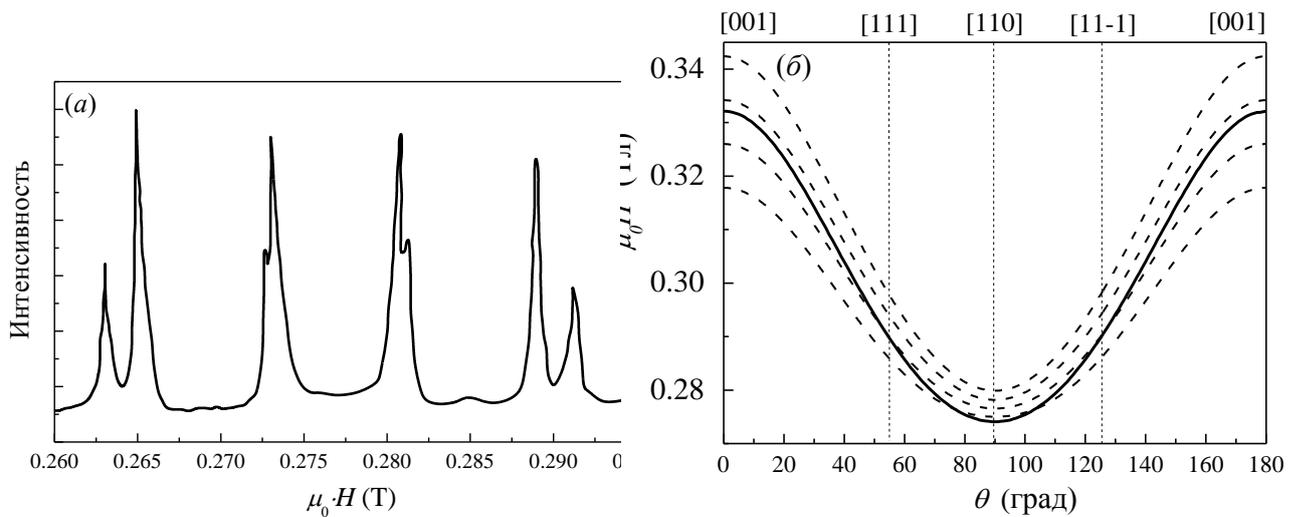


Рис. 3.12. (а) Спектр ЭПР, измеренный на монокристалле $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$ в поле $B \parallel C_4$ при $T = 4.2$ К. (б) Угловая зависимость спектра ЭПР ($B \parallel (bc)$) иона меди. Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, сплошная кривая представляет собой результат теоретического расчета.

Анизотропный спектр иона Cu^{2+} в вольфрамите цинка ZnWO_4 может быть описан спиновым гамильтонианом с эффективным $\tilde{S} = 1/2$ и ядерным $I = 3/2$ спином.

$$H = g_z \cdot \beta \cdot H_z \tilde{S}_z + g_x \cdot \beta \cdot H_x \tilde{S}_x + g_y \cdot \beta \cdot H_y \tilde{S}_y + A_z \cdot I_z \tilde{S}_z + A_x \cdot I_x \tilde{S}_x + A_y \cdot I_y \tilde{S}_y.$$

Параметры спинового гамильтониана равны: $g_x = 2.343 \pm 0.005$, $g_y = 2.379 \pm 0.005$, $g_z = 2.000 \pm 0.005$, $A_x = 0$ см⁻¹, $A_y = (18 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $A_z = (76 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $A'_z = (82 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ [120].

Для того чтобы определить эффективный заряд иона меди в комплексе $[\text{CuO}_6]^{10-}$ был выполнен расчет зависимости компонент g -тензора от величины Z_{eff} (рис. 3.13). Видно, что наилучшее совпадение рассчитанных компонент g -тензора с экспериментальными значениями g -фактора наблюдается при $Z_{\text{eff}} = 7.06$: g_{yy}^{calc} и g_{zz}^{calc} совпадают с экспериментальными точно, а g_{xx}^{calc} отличается от экспериментального значения приблизительно на 5%. Таким образом, можно утверждать, что величина $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}} = 7.06$ определяет состояние иона Cu^{2+} в ZnWO_4 .

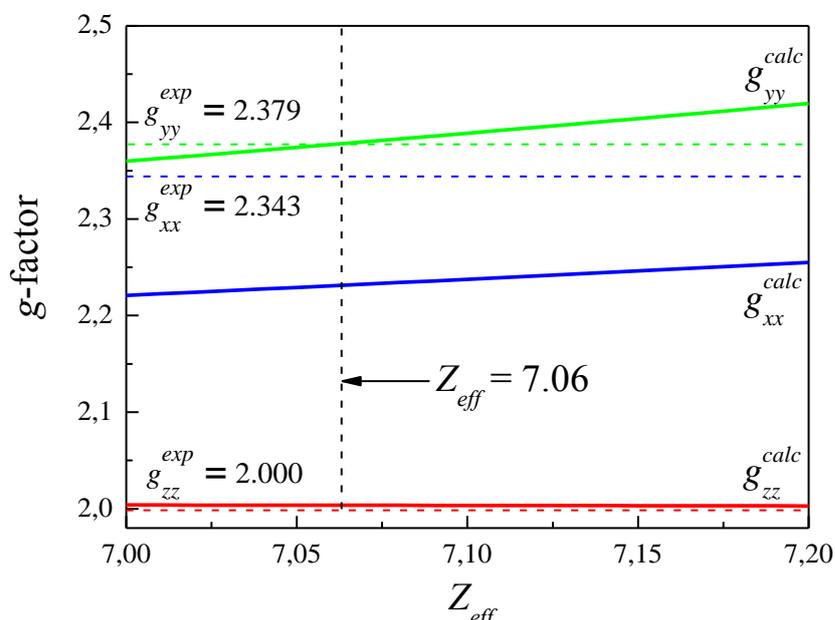


Рис. 3.13. Зависимость величин g -факторов g_{xx}^{calc} (синяя кривая), g_{yy}^{calc} (зеленая кривая) и g_{zz}^{calc} (красная кривая) от Z_{eff} в $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$. Горизонтальными пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения g -факторов g_{xx}^{exp} , g_{yy}^{exp} и g_{zz}^{exp} , вертикальной линией - значение $Z_{\text{eff}} = 7.06$.

Отметим также, что $Z_{\text{eff}}^{\text{CF}} = 7.06$ на 13.9% меньше, чем эффективный заряд ядра свободного иона меди $Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} = 8.2$. Что касается длины связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ », то октаэдрический комплекс $[\text{CuO}_6]^{10-}$ в вольфрамите цинка сильно искажен. Длины связей попарно равны 2.026 Å, 2.227 Å и 2.090 Å, а средняя длина связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » составляет 2.11 Å.

Чтобы понять, почему в вольфрамите цинка адиабатический потенциал иона меди имеет один глобальный минимум, а не фрустрирован как в случае галлата лития или алюмината цинка, последовательно исследовано влияние отдельных видов искажений координационного комплекса $[\text{CuO}_6]^{10-}$ на форму адиабатического потенциала, а также проанализировали результат их совместного действия (рис. 3.14). В качестве начальной эталонной структуры был взят идеальный октаэдр с длиной связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » равной 2.051 Å. Расчеты проводились при $Z_{\text{eff}} = 7.06$, поскольку именно эта величина соответствует наилучшему совпадению экспериментальных данных и расчетных значений g -фактора (рис. 3.13).

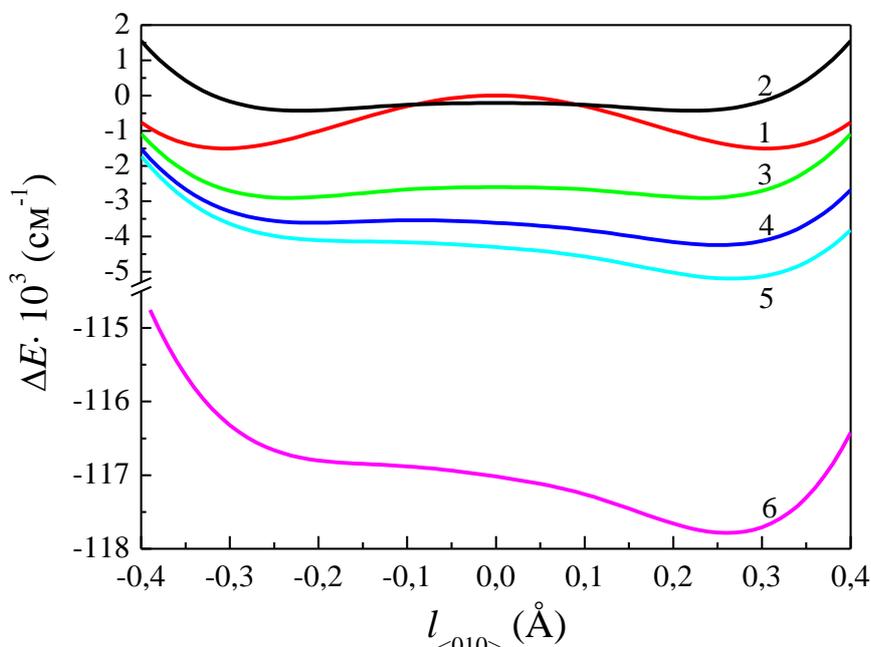


Рис. 3.14. Моделирование влияния различных видов искажений координационного комплекса $[\text{CuO}_6]^{10-}$ на рельеф адиабатического потенциала иона меди. 1 – правильный октаэдрический комплекс, 2 – Q_3 Å, 3 – $Q_3 + Q_{15}$, 4 – $Q_3 + Q_{15} + (-Q_4 - Q_5 + Q_6)$, 5 – $Q_3 + (Q_{13} + Q_{14} + Q_{15}) + (-Q_4 - Q_5 + Q_6)$, 6 – $Q_1 + Q_3 + (Q_{13} + Q_{14} + Q_{15}) + (-Q_4 - Q_5 + Q_6)$ (см. описание в тексте).

Кривая 1 (красная) на рис. 3.14 демонстрирует два довольно глубоких ($\approx 1500 \text{ см}^{-1}$) и симметричных минимума энергии иона Cu^{2+} , которые формируются под влиянием его смещения вдоль оси y . При наличии в комплексе Ян-Теллеровских ис-

кажений типа $Q_3 = 0.033 \text{ \AA}$ (см. таблицу), минимумы остаются симметричными, но их глубина уменьшается до $\approx 217 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2, черная). Добавление гофрировки базовой плоскости октаэдра ($Q_{15} = 0.142 \text{ \AA}$) незначительно углубляет минимумы и при этом не меняет симметрии адиабатического потенциала (кривая 3, зеленая).

Тригональные искажения, которые могут быть описаны линейной комбинацией нормальных координат вида $(-Q_4 - Q_5 + Q_6)$, приводит к асимметрии потенциала, при этом смещение иона в положительном направлении оси y становится энергетически более выгодным (кривая 4, синяя). Учет искажений Q_{13} - и Q_{14} -типов отражает на рис. 3.14 кривая 5 (бирюзовая). Видно, что тенденция к уменьшению одного из минимумов и углублению другого сохраняется. В конечном итоге, рельеф потенциала становится одноямным. Добавление небольшого однородного расширения ($Q_1 = 0.0960 \text{ \AA}$), также присутствующего в системе, не приводит к принципиальным изменениям рельефа адиабатического потенциала (кривая 6, отмеченная розовым цветом), который, таким образом, имеет один глобальный минимум.

Более наглядное представление о поведении системы $[\text{CuO}_6]^{10-}$ под действием искажений координационного комплекса можно получить, если построить поверхность адиабатического потенциала на плоскости двух видов искажений, которые приводят к многоминимумности потенциала. Как правило, такими искажениями являются смещения иона металла вдоль оси четвертого порядка C_4 (в данном случае взята ось y , поскольку именно такие смещения характерны для октаэдрических комплексов в ZnWO_4 , см. табл.), а также ромбические искажения Q_3 -типа (рис. 3.15).

Поверхность $E(Q_3, l_{<010>})$ двухвалентной меди, помещенной в правильный октаэдрический комплекс с длиной связи $R(\text{Cu} - \text{O}) = 2.051 \text{ \AA}$ и $Z_{\text{eff}} = 7.06$ имеет ряд особенностей (рис. 3.15 (a)). Прежде всего, отметим, что если один из параметров зафиксировать в нуле, то варьирование другого приводит к двухямному потенциалу. В случае эффекта нецентральности потенциал имеет симметричную форму с минимумами почти на порядок глубже, чем те, которые дают Ян-Теллеровские искажения. Искажения Q_3 -типа – асимметричны и их нарастание приводит к уменьшению

глубины минимумов, полученных при смещении иона из центра октаэдра до полного их исчезновения, и, наоборот, при уменьшении величины искажений их глубина и величина смещения, при которой наблюдается этот минимум, резко увеличивается. Если величина смещения иона меди из центра октаэдра больше 0.2 \AA , то двухямность, обусловленная Ян-Теллеровскими искажениями исчезает.

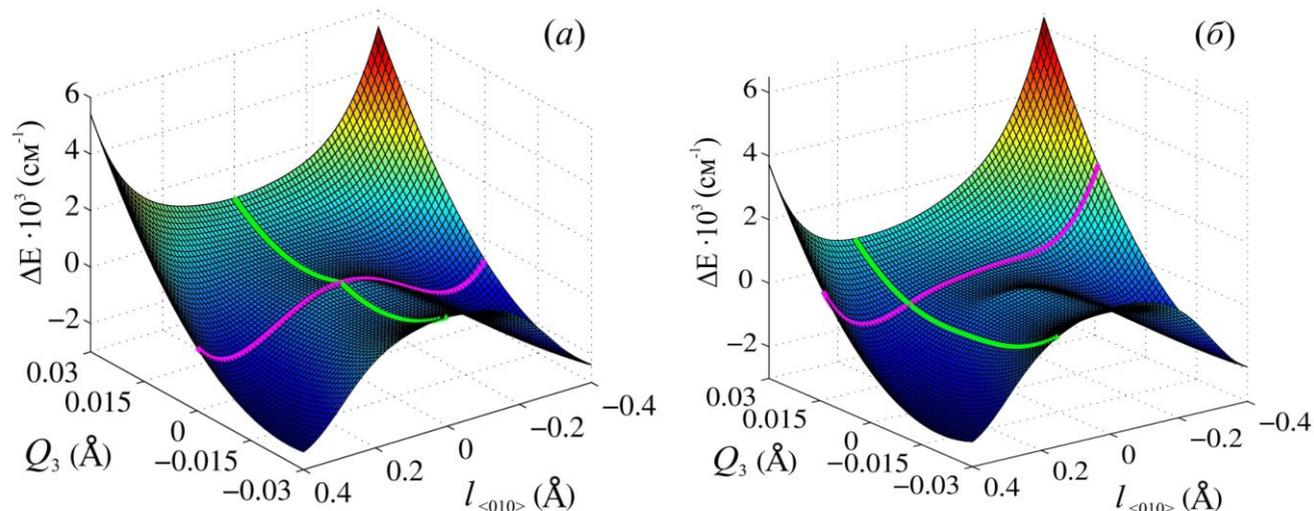


Рис. 3.15. Рельеф адиабатического потенциала двухвалентной меди, построенный на плоскости параметров «смещение иона вдоль оси y – ромбические искажения Q_3 -типа»: (а) в правильном координационном комплексе $[\text{CuO}_6]^{10-}$; (б) в соединении ZnWO_4 .

На рис. 3.15 (б) представлен адиабатический потенциал иона меди в комплексе $[\text{CuO}_6]^{10-}$. Очевидно, что адиабатический потенциал является одноминимумным, что обусловлено низкой симметрией кристаллографической позиции иона меди. Сечения поверхностей на рис. 3.15 выделены цветом. Видно, что в правильном октаэдре рельеф имеет симметричный характер в обоих направлениях, тогда как во втором случае – ассиметричный, одноминимумный.

Завершая тему сложных оксидов, допированных ионами меди, хотелось бы снова обратить внимание на то, что эффективный заряд ядра меди в вольфрамате цинка ZnWO_4 равен $Z_{\text{eff}} = 7.06$. Эта величина на 13.9% меньше по отношению к величине эффективного заряда ядра меди в свободном состоянии ($Z_{\text{eff}}^{\text{FI}} = 8.2$) при сред-

ней длине связи $R(\text{Cu} - \text{O}) = 2.051 \text{ \AA}$. Следовательно, в рассматриваемых соединениях при внедрении двухвалентной меди в кристаллическую матрицу ее эффективный заряд ядра понижается в пределах 15%. Этот результат вполне согласуется с оценками, сделанными в монографии [30]. Кроме того, отметим корреляцию между Z_{eff}^{CF} и длиной связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ ». Уменьшение длины связи приводит к уменьшению Z_{eff} , что объясняется эффектом дополнительного экранирования ядра иона меди со стороны ближайшего окружения. Поскольку длина связи определяет степень ковалентности, то варьирование эффективного заряда ядра неявно учитывает степень ковалентности связи. Заметим, что последнее утверждение носит общий характер, что и будет показано далее в работе на других примерах.

3.4 Разбавленные магнитные полупроводники – перспективные материалы для инжекторов спин-поляризованных носителей заряда в устройствах полупроводниковой спиновой электроники

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) – это соединения со структурой типа $A_{II}B_{VI}$ ($[\text{Zn}, \text{Gd}, \text{Hg}]:\text{Se}$ или $[\text{Zn}, \text{Gd}, \text{Hg}]:\text{Te}$) и $A_{III}B_V$ ($[\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}]:\text{As}$ или $[\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}]:\text{N}$), содержащие контролируемое число магнитных ионов, случайно размещенных в диамагнитной матрице. В качестве магнитных включений могут рассматриваться как элементы переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co), так и редкоземельные ионы (Eu, Gd, Er) [121]. Взаимодействие между примесными ионами приводит к формированию различных магнитных структур (спиновое стекло, анти-, ферромагнетик), причем реализация конкретной структуры зависит от трех составляющих: (а) природы основного полупроводника, (б) физических и химических характеристик магнитной примеси, (в) технологии получения кристалла.

РМП и, в частности, селенид ртути (II) представляют собой удобную модель для изучения эффектов, связанных с зарядовым упорядочением в примесных системах со смешанной валентностью. С практической точки зрения РМП есть весьма перспективный источник спин-поляризованных токов в спинтронных устройствах [122, 123, 124]. В этом смысле, требование к РМП состоит в том, чтобы температура

Кюри была близкой или выше комнатной температуры [125, 126], а распределение примесных ионов в родительской матрице – как можно однороднее. Последнее требование связано с тем, что пространственно коррелированные заряженные примеси рассеивают электроны слабее, чем разупорядоченные заряженные центры, то подвижность электронов в таких системах увеличивается во много раз.

Как правило, для примесных парамагнитных ионов в РМП существуют два варианта внедрения в диамагнитную матрицу $A_{II}B_{VI}$. С одной стороны, они могут замещать ионы A^{2+} и, следовательно, находиться в тетраэдрически координированных позициях, окруженных ионами B^{2-} . С другой стороны, примесные ионы могут попадать в междоузельное пространство, что может привести к кластеризации, т. е. возникновению нанокластеров со структурой шпинели AC_2B_4 [127]. В этом случае парамагнитный ион оказывается в октаэдрическом окружении ионов B^{2-} и при это изменяет свою степень окисления $C^{2+} \rightarrow C^{3+}$, отдавая один электрон в зону проводимости. Таким образом, в зависимости от степени растворимости примесного иона в родительской матрице формирование магнитного порядка может сопровождаться либо кластеризацией, т. е. образованием ферромагнитных нанокластеров внутри решетки полупроводника, либо возникновением решетки заряженных магнитных доноров. Второй случай предпочтительнее в смысле практического применения, т. к. в результате кластеризации возникает новая кристаллическая фаза с симметрией отличной от симметрии базовой решетки [128]. Подобное сосуществование родительской и вновь образовавшейся кристаллических структур с несовпадающими параметрами элементарных ячеек приводит к появлению напряжений на границах и, как следствие, к неустойчивости соединения [129, 130, 131].

В общем случае РМП типа $A_{II}B_{VI}$, допированный парамагнитными ионами, представляет собой соединение не только со смешанной валентностью C^{2+}/C^{3+} , но и, зачастую, со сложной, неоднородной кристаллической структурой, в которой ионы C^{2+}/C^{3+} могут находиться как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом координационных комплексах.

В работе рассмотрены два представителя семейства РМП типа $A_{II}B_{VI}$ – $HgSe:Cr$ и $HgSe:Fe$. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучен состав об-

разцов. Методами ЭПР и модифицированной теории кристаллического поля исследованы электронные спектры примесных ионов Cr и Fe и их зависимость от ближайшего кристаллического окружения. Показано, что в РПМ состава HgSe:Cr реализуется сценарий магнитного упорядочения, связанный с кластеризацией, тогда как в HgSe:Fe – магнитное упорядочение возникает благодаря формированию решетки заряженных доноров.

Напомним, что диамагнитная матрица селенида ртути HgSe относится к соединениям $A_{II}B_{VI}$ со структурой цинковой обманки [132]. Его кристаллическая решетка представляет собой гранецентрированную кубическую решетку с группой симметрии $F\bar{4}3m$ (№ 216) (рис. 3.16). Элементарная ячейка характеризуется постоянной $a = 6.04 \text{ \AA}$ и содержит четыре формульные единицы. Ионы ртути и селена занимают четырехкратные позиции с координатами: $Hg^{2+} - 4a (0, 0, 0)$ и $Se^{2-} - 4c (1/4, 1/4, 1/4)$.

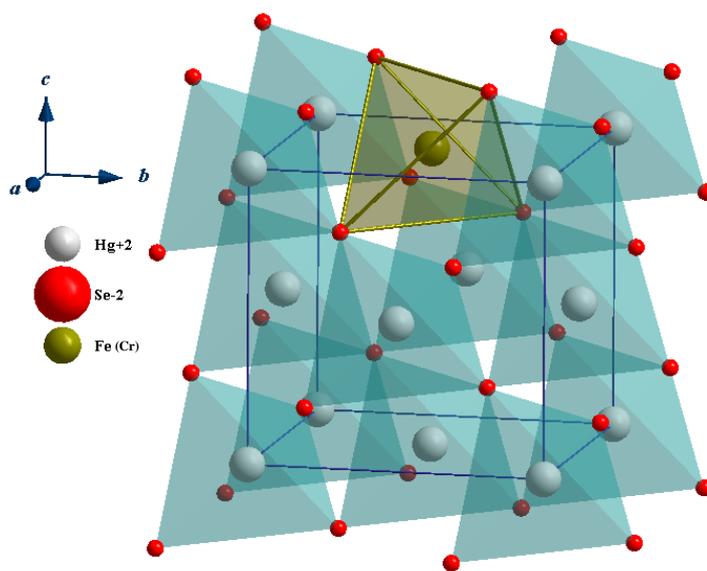


Рис. 3.16. Кристаллографическая структура селенида ртути, допированного примесными ионами - HgSe:(Cr, Fe). Цветом выделен тетраэдрический комплекс с вдренным примесным ионом.

Образцы HgSe:Cr и HgSe:Fe выращены методом твердотельной рекристаллизации в Черновицком национальном университете им. Ю. Федьковича группой проф. С. Ю. Паранчича. Экспериментальные спектры ЭПР получены на ЭПР спектрометре ELEXYS E580 Super Q-FT группой проф. Н. А. Попенко в Институте радиофизики и

электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины. Микроструктурный анализ образцов HgSe:Cr выполнен д. ф.-м. н. В. Н. Ткачом на сканирующем электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP с комбинированной системой энергодисперсионного анализатора рентгеновских лучей INCA ENERGY 450 и структурного анализа HKL Channel 5 в Институте сверхтвердых материалов им В. Н. Бакуля НАН Украины. Микроструктурный анализ образцов HgSe: Fe выполнен научным сотрудником В. В. Бурховецким на сканирующем электронном микроскопе JSM 6490-LV (JEOL, Япония) с системой энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия) с максимальной разрешающей способностью 3 нм в Донецком физико-техническом институте им. А. А. Галкина НАН Украины.

3.4.1 Электронные свойства ионов хрома в разбавленном магнитном полупроводнике HgSe:Cr

(а) Микроструктурный анализ и спектр ЭПР образцов HgSe:Cr

При замещении ионов ртути ионами хрома итак низкий коэффициент упаковки HgSe ($f = 0.62$) уменьшается на 8% и 13%, соответственно. Это неизбежно приводит к возникновению пустот в кристаллической структуре HgSe, которые система стремится компенсировать за счет искажений решетки или кардинальной перестройки структуры соединения. Таким образом, при допировании следует ожидать изменения постоянной решетки матрицы HgSe или образования новых кристаллографических фаз. Действительно, в работе [127] показано, что с ростом содержания ионов хрома x в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ постоянная решетки a уменьшается и при $x = 0.05$ достигает своего минимального значения. Дальнейшее повышение концентрации ионов хрома приводит к росту величины a . Измерения магнитных характеристик РМП $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ позволили авторам статьи [127] сделать вывод о том, что концентрация $x = 0.05$ является критической. При $x < 0.05$ примеси в матрице HgSe распределяются однородно, при $x > 0.05$ происходит перестройка кристаллической структуры, в результате которой возникают области новых фаз типа CrSe и HgCr_2Se_4 . При этом ионы хрома в таких соединениях ферромагнитно упорядочены.

Измерения подвижности электронов в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($0.03 \leq x \leq 0.1$) [133] показали, что ионы хрома могут находиться как минимум в двух различных зарядовых состояниях (Cr^{2+} , Cr^{3+}) и распределены по кристаллу неравномерно из-за плохой растворимости хрома в HgSe . В работе [134] обнаружено, что в образцах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с содержанием хрома $0.00112 < x < 0.07$ под действием температуры формируется новая фаза, подобная фазе спинового стекла. Характерно, что при этом магнитный переход сопровождался несимметричным искажением решетки, вызванным температурными деформациями кристалла.

Технология получения образцов подробно описана в работе [135] и не является предметом исследования в данной работе. Упомянем только, что образцы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с начальным содержанием хрома $0.03 \leq x \leq 0.1$ были выращены методом твердотельной рекристаллизации, который в отличие от метода Бриджмена дает более однородное распределение примесей в образце. Учитывая то, что диаграмма состояний $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ неизвестна, температуры синтеза и роста кристаллов подбирались экспериментальным путем.

Микроструктурный анализ показал, что все тестируемые образцы имеют неоднородную структуру вне зависимости от начального содержания хрома. А именно, у всех образцов в области наблюдения видны темные области примесей на светлом фоне основной матрицы (рис. 3.17).

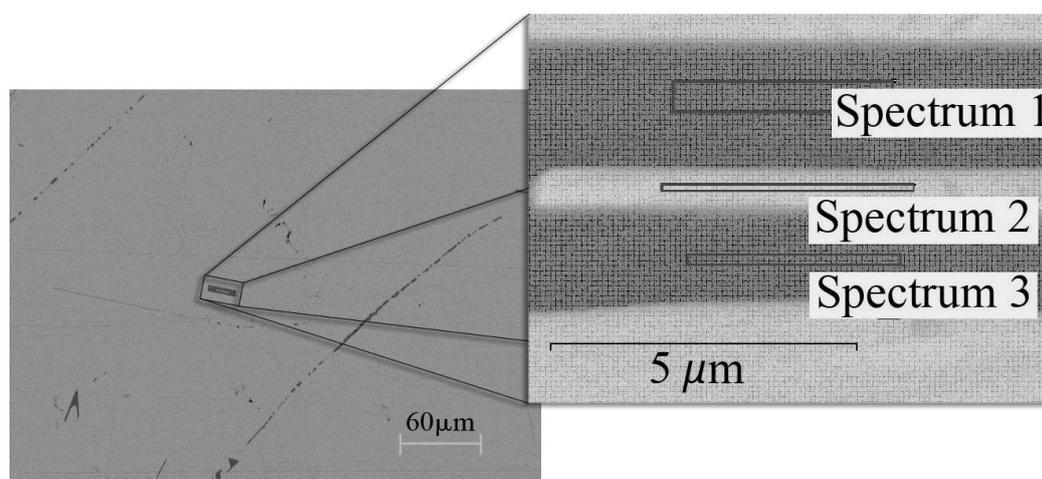


Рис. 3.17. Вид поверхности образца $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с начальным содержанием хрома $x = 0.05$. Поверхность всего образца (слева) и поверхность части образца (справа).

Детальный анализ состава образцов, выполненный для некоторых типичных областей, показал, что процентное содержание Hg, Cr и Se в темных областях соответствует составу шпинельной фазы HgCr_2Se_4 (табл. 3.2, спектры 1 и 3), тогда как светлые области отвечают твердому раствору $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ (табл. 3.2, спектр 2). Наличие углерода в образцах, вероятнее всего, связано с применением в технологическом процессе роста кристаллов пироэлектрического углеродного покрытия на стенках кювет. Таким образом, в тестируемых образцах обнаружены, по меньшей мере, две различные фазы: фаза твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ и фаза, имеющая структуру шпинели, HgCr_2Se_4 . Заметим, что в отличие от образцов, выращенных методом Бриджмена и описанных в работе [134], в тестируемых образцах включения со структурой CrSe отсутствуют.

Таблица 3.2.

Состав образцов HgSe:Cr (в весовых единицах)

Спектр	C	Cr	Se	Hg	Общий
1	3.05	15.44	46.64	34.86	100.00
2	4.41	4.03	31.51	60.04	100.00
3	3.56	14.73	45.81	35.90	100.00

Спектроскопические исследования разбавленных магнитных полупроводников состава $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ были выполнены в температурном диапазоне $4.2 \div 300$ К на спектрометре ЭПР с частотами $f_1 = 9.7173$ ГГц и $f_2 = 34.16399$ ГГц. Спектры ЭПР при комнатной температуре для образцов с различным содержанием хрома представляют собой ассиметричные одиночные линии с практически одинаковым значением g -фактора (см. табл. 3.3). Ширина линии ЭПР увеличивается на 20% с ростом содержания хрома от $x = 0.03$ до $x = 0.10$. Поскольку экспериментально установлено, что температурные зависимости спектров ЭПР практически не изменяются для образцов с различной концентрацией хрома, то подробный анализ спектров ЭПР выполнялся для твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ с содержанием хрома $x = 0.05$ (рис. 3.18).

Экспериментальные значения g -фактора, полученные при $T = 300$ К

Доля Cr	g -фактор	ΔH (мТл)
0.03	1.9831	9.4
0.05	1.9850	10.0
0.07	1.9838	11.6
0.10	1.984	112.0

Спектр ЭПР, полученный на частоте $f_1 = 9.7173$ ГГц, демонстрирует одиночную, слабо ассиметричную линию, которая при понижении температуры уширяется и при $T \leq 120$ К расщепляется на две неоднородно уширенные линии (рис. 3.18 (а)). В спектре ЭПР, полученном на частоте $f_2 = 16.16339$ ГГц (рис. 3.18 (б)) видно, что при $T = 120$ К возникают две более узких, чем при комнатной температуре ($\Delta H = 14.9$ мТл), линии одинаковой ширины ($\Delta H_L = 7.9$ мТл и $\Delta H_R = 8.2$ мТл).

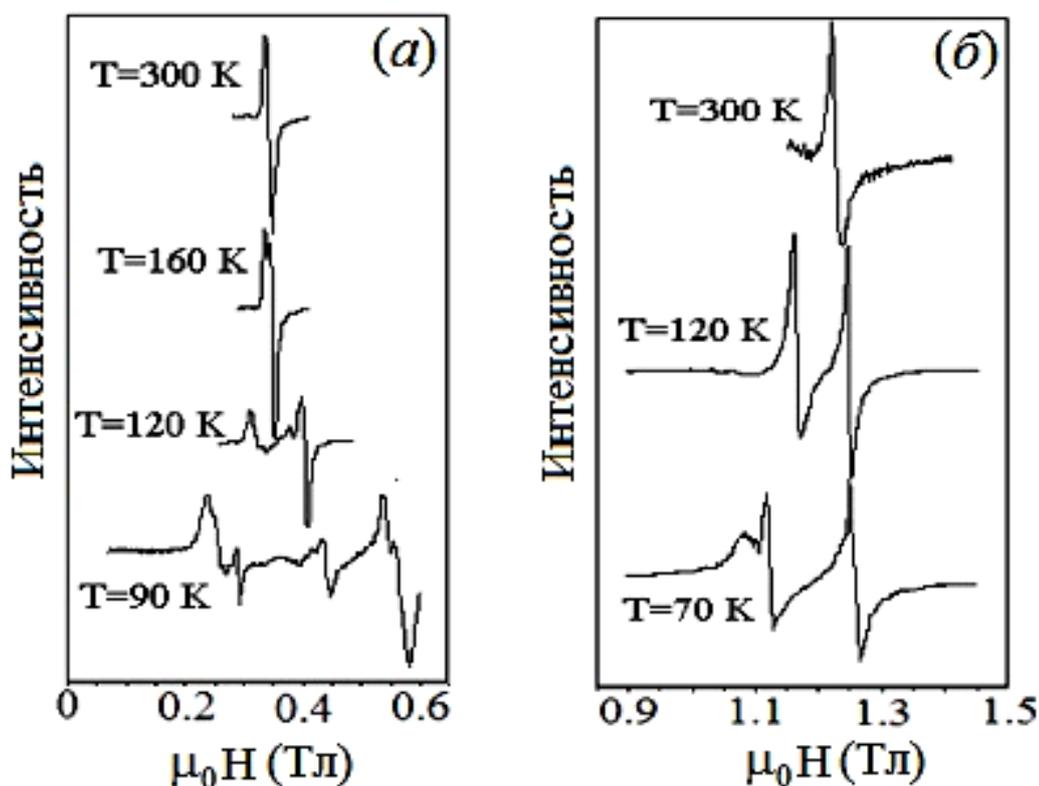


Рис. 3.18. Температурная эволюция спектра ЭПР, полученная для образца $\text{Hg}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Se}$ на частоте: (а) $f_1 = 9.7173$ ГГц; (б) $f_2 = 16.16339$ ГГц.

Этот факт может свидетельствовать об увеличении обменного взаимодействия в магнитной подсистеме РМП. Аналогичное поведение демонстрирует спектр ЭПР в шпинельной структуре HgCr_2Se_4 при возникновении ферромагнитного порядка. Дальнейшее понижение температуры до $T = 70$ К приводит к расщеплению левой линии и уширению правой ($\Delta H_R = 15.6$ мТл) (рис. 3.18 (б)), а затем – к появлению тонкой структуры, которая может быть объяснена взаимодействием уровней иона хрома, по-разному взаимодействующих с магнитным полем. Подобное поведение спектра ЭПР при понижении температуры может служить доказательством усиления локальных магнитных полей, создаваемых спинами соседних ионов при переходе примесной шпинельной фазы HgCr_2Se_4 в ферромагнитное состояние. Заметим, что аналогичная тонкая структура спектра ЭПР наблюдается в чистых соединениях CdCr_2Se_4 вблизи температуры Кюри [136].

Температурные зависимости ширины линий спектра на частоте $f_1 = 9.7173$ ГГц при температурах $T < 120$ К демонстрируют уширение обеих линий (рис. 3.19 (а)). Интенсивности линии ЭПР хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейса при температуре $\theta = 121$ К (рис. 3.19 (б)), что характерно для ферромагнитной шпинели HgCr_2Se_4 с $T_C = 106$ К [137]. При понижении температуры до 120 К величина g -фактора остается постоянной ($g \approx 1.98$, рис. 3.19 (в)), а затем линия раздваивается. Такое поведение g -фактора также характерно для некоторых ферромагнитных шпинелей [138, 139].

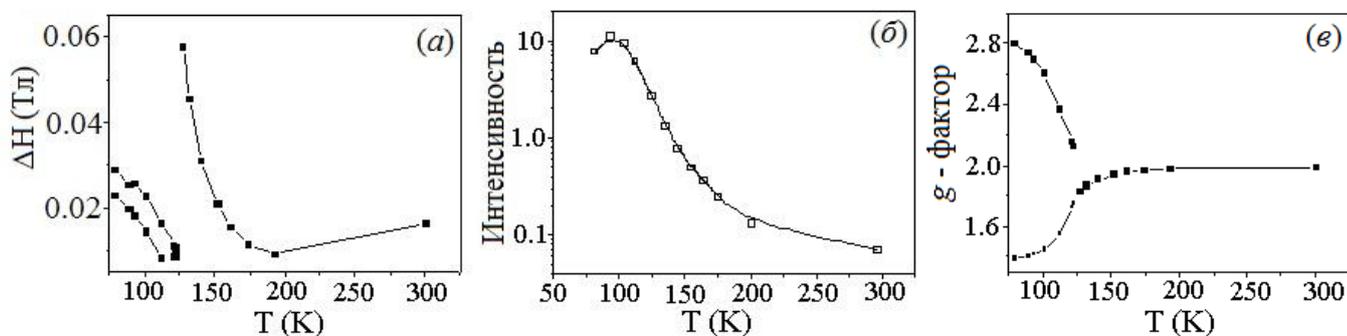


Рис. 3.19. Температурная зависимость характеристик спектра ЭПР для образцов $\text{Hg}_{0.097}\text{Cr}_{0.03}\text{Se}$ на частоте $f_1 = 9.7173$ ГГц: (а) ширина линии ЭПР; (б) интегральная интенсивность спектра ЭПР; (в) величина g -фактора.

Схожесть поведения спектров ЭПР разбавленного магнитного полупроводника $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ и шпинели типа HgCr_2Se_4 не позволяет точно указать, какой тип ионов, Cr^{2+} или Cr^{3+} , и в каком кристаллическом окружении (октаэдрическом как в HgCr_2Se_4 или тетраэдрическом как в $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$) является источником сигнала ЭПР. Для того чтобы определить происхождение сигнала ЭПР и выяснить причины появления тонкой структуры спектра был выполнен анализ электронных уровней ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} в различном кристаллическом окружении, рассчитаны величины g -факторов для соединений $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ и HgCr_2Se_4 .

(б) Анализ электронных свойств ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии

Предположим, что ионы хрома, замещают в HgSe ионы ртути. В этом случае они четырехкратно координированы ионами селена и образуют два типа координационных комплексов: $[\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4^{2-}]^{6-}$ и $[\text{Cr}^{3+}\text{Se}_4^{2-}]^{5-}$ – если хром трехвалентный.

Пусть ион хрома находится в центре правильного тетраэдрического комплекса $[\text{CrSe}_4]$, состоящего из четырех ионов Se^{2-} , которые расположены в углах куба со стороной $a/2$ ($a = 6.0837 \text{ \AA}$ при $x = 0.03$ [127]). Длины связей « $\text{Cr}^{2+} - \text{Se}^{2-}$ » равны 2.63 \AA и совпадают с длинами связей « $\text{Hg}^{2+} - \text{Se}^{2-}$ » в сфалеритной структуре селенида ртути (II). Константа спин-орбитального взаимодействия для Cr^{2+} и Cr^{3+} рассчитывалась по формуле (1.11). Для свободных ионов величины констант спин-орбитального взаимодействия составляют $\xi_{3d}^{\text{Cr}^{2+}} = 246 \text{ см}^{-1}$ при $Z_{\text{eff}} = 4.95$ и $\beta_{\text{Cr}^{2+}} = -0.09$ и $\xi_{3d}^{\text{Cr}^{3+}} = 288 \text{ см}^{-1}$ при $Z_{\text{eff}} = 5.3$ $\beta_{\text{Cr}^{3+}} = -0.09$. Заметим, что значения экспериментальных величин для двухвалентного хрома изменяются в диапазоне $230 \div 256 \text{ см}^{-1}$ [4, 22, 24], а для трехвалентного – $275 \div 296 \text{ см}^{-1}$ [22, 28].

Вначале рассмотрим ион Cr^{2+} . Схема расщепления электронных уровней Cr^{2+} хорошо известна [22] и здесь приводится в качестве иллюстрации расчетов (3.20 (a)). Вкратце напомним, что двухвалентный ион хрома Cr^{2+} , в силу своей электронной конфигурации $3d^4$, может находиться в трех различных спиновых состояниях ($S = 0, 1, 2$). Основной 25-кратно вырожденный высокоспиновый терм 5D расщепля-

ется тетраэдрическим полем ${}^5D \xrightarrow{T_d} T_{2g} + E_g$. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению базисного термина 5T_2 на четыре спиновых триплета, спиновый дублет и немагнитный спиновый синглет (см. рис. 3.20 (а)). Окончательное расщепление уровней достигается в магнитном поле. Общая величина расщепления термина 5T_2 составляет порядка 300 см^{-1} . Таким образом, в температурном интервале от 70 до 300 К будут заселены уровни с 1 по 9 ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) и, следовательно, все разрешенные переходы в этом диапазоне подлежат рассмотрению. Переходы $2 \leftrightarrow 3$, $3 \leftrightarrow 4$ и $5 \leftrightarrow 6$, $6 \leftrightarrow 7$ разрешены правилами отбора, тогда как переходы $2 \leftrightarrow 4$, $5 \leftrightarrow 7$ и $8 \leftrightarrow 9$ запрещены из соображений симметрии. Расчеты g -факторов в зависимости от Z_{eff} , выполненные для разрешенных переходов, показывают (рис. 3.20 (б)), что ни один из переходов не достигает экспериментально наблюдаемого значения g -фактора ($g_{\text{exp}} \sim 1.98$) на всем промежутке изменения Z_{eff} .

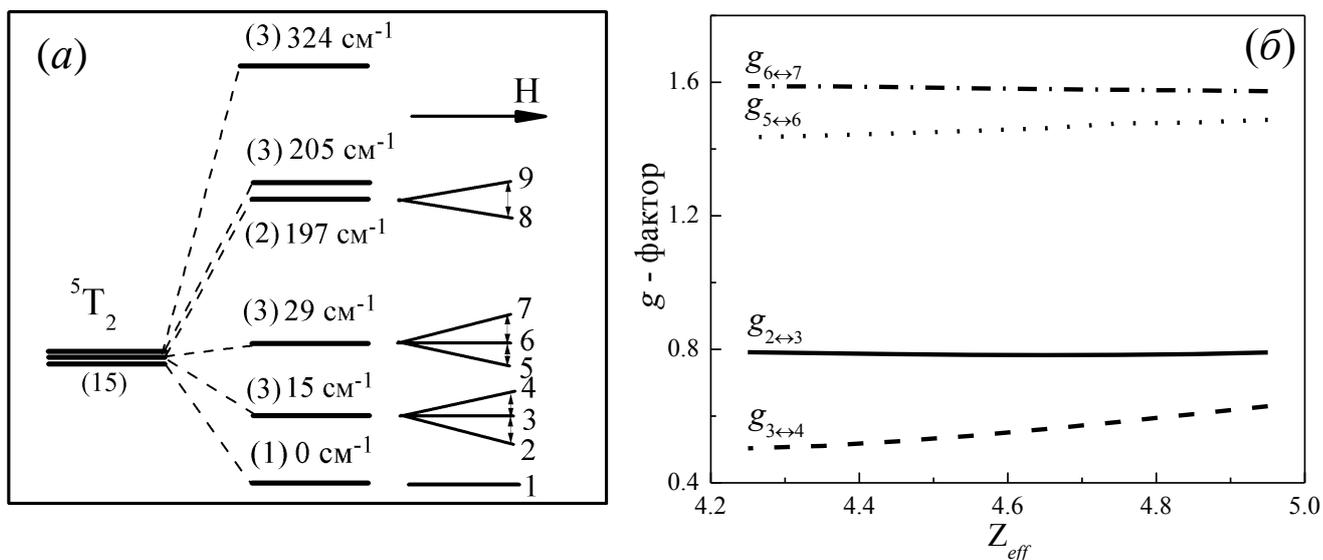


Рис. 3.20. (а) Схема расщепления уровней иона Cr^{2+} , рассчитанная для $Z_{\text{eff}} = 4.95$. (б) Зависимости величин g -факторов от Z_{eff} для разрешенных переходов в правильном тетраэдрическом комплексе $[\text{CrSe}_4]^{6-}$.

Влияние низкосимметричных искажений на поведение электронной подсистемы Cr^{2+} сказывается на появлении дополнительного орбитального расщепления и перестройке уровней внутри кристаллических термов. Учет спин-орбитального

взаимодействия снимает вырождение по спину так, что пяти- и десятикратно вырожденные уровни расщепляются на отдельные синглеты и дублеты, разнесенные по энергии на величины ΔE_{ZFS} (*zero field splitting*), так называемые, расщепления в нулевом магнитном поле. Переходы между расщепленными уровнями дублета запрещены правилами отбора, а возможные переходы между различными синглетными уровнями нарушают соотношение между частотами $f_{1,2}$ и резонансными магнитными полями $H_{1,2}$: $f_1/f_2 = H_1/H_2$. Поскольку в эксперименте одинаковые значения g -фактора получены для двух различных квантов, это автоматически исключает возникновение ΔE_{ZFS} . Следовательно, Cr^{2+} в деформированном тетраэдрическом комплексе можно исключить из дальнейшего рассмотрения, так как он не может служить источником сигнала ЭПР, регистрируемого при температурах ниже 300 К.

Пусть ионы Hg^{2+} в матрице HgSe замещаются ионами трехвалентного хрома. Ион Cr^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^3$, которая предполагает два спиновых состояния ($S = 1/2, 3/2$). Согласно правилу Хунда, в роли основного состояния выступает высокоспиновый терм 4F [22]. Терм 4F расщепляется тетраэдрическим полем на три кристаллических терма, ${}^4F = {}^4A_1 + {}^4T_2 + {}^4T_1$. Спин-орбитальное взаимодействие не затрагивает терм 4A_1 , тогда как триплеты расщепляются на два спиновых квартета и два дублета каждый. На вставке к рис. 3.21 показано расщепление базисного спинового квартета в магнитном поле. Видно, что нижний квартет расщепляется на два квазидублета так, что расстояние между квазидублетами много больше, чем внутри них. Интенсивность переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $3 \leftrightarrow 4$ пренебрежимо мала, т. е. эти переходы являются запрещенными, тогда как переходы $1 \leftrightarrow 3$ и $1 \leftrightarrow 4$, а также $2 \leftrightarrow 3$ и $2 \leftrightarrow 4$ - разрешены. Зависимость $g_{1 \leftrightarrow 4} = f(Z_{eff})$, рассчитанная для перехода $1 \leftrightarrow 4$ представлена на рис. 3.21. Видно, что функция $g_{1 \leftrightarrow 4} = f(Z_{eff})$ резко возрастает с уменьшением Z_{eff} и достигает значения $g_{exp} = 1.9831$ в окрестности точки $Z_{eff} = 4.9$. Тем не менее, ион Cr^{3+} , помещенный в правильный тетраэдр, не может рассматриваться как источник сигнала ЭПР в силу ряда причин. Во-первых, экспериментальная зависимость g -фактора от температуры постоянна в широком интервале темпе-

ратур (рис. 3.19 (е)). Это означает, что структурные искажения, вызванные действием температуры, практически не влияют на величину g -фактора. Следовательно, резкий ход зависимости $g_{1\leftrightarrow 4} = f(Z_{eff})$, который можно интерпретировать, как изменение силы кристаллического поля, противоречит эксперименту. Во-вторых, большое различие между радиусами ионов Hg^{2+} и Cr^{3+} составляет более 30% ($R(Cr^{3+}) = 0.61 \text{ \AA}$, $R(Hg^{2+}) = 0.96 \text{ \AA}$, [31]). Это неизбежно приведет к искажению тетраэдра и, следовательно, рассматривать $(CrSe_4)^{5-}$ как правильный нет оснований.

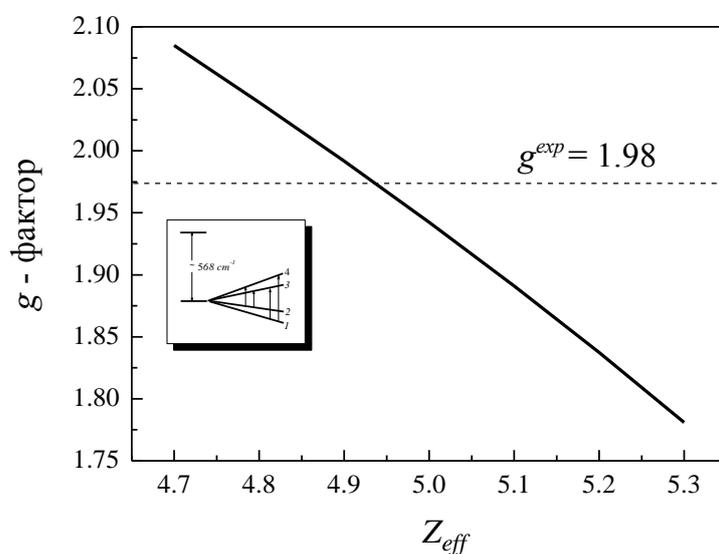


Рис. 3.21. Зависимость величины g -фактора от Z_{eff} для иона Cr^{3+} , помещенного в правильный тетраэдрический комплекс. На вставке показана схема расщепления уровней иона Cr^{3+} , рассчитанная для $Z_{eff} = 5.3$.

Искажения кристаллической решетки, вызванные смещениями ионов [131, 140], являются факторами, активно влияющими на электронный спектр иона (см. п. 2.1). Поскольку разница в ионных радиусах ртути и хрома может инициировать как искажения самого тетраэдрического комплекса, так и смещения ионов хрома из центра тетраэдра (эффект нецентральности или «*off-center displacements*»), необходимо проанализировать возможные искажения координационного комплекса $[CrSe_4]^{5-}$ и их влияние на электронный спектр Cr^{3+} , в частности, на величину g -фактора.

Величину смещений из центра тетраэдра можно оценить по разности между длиной связи «Cr³⁺ – Se²⁻» и суммой ионных радиусов хрома и селена. В соединении HgSe длина связи «Cr³⁺ – Se²⁻» равна 2.63 Å, тогда как $R(\text{Cr}^{3+}) + R(\text{Se}^{2-}) = 2.59 \text{ Å}$ [31]. Разница составляет 0.04 Å и, следовательно, смещение иона хрома вдоль пространственных диагоналей куба $l_{\langle 111 \rangle}^{\text{Cr}^{3+}}$ по направлению к ионам селена не может превышать эту величину.

В п. 2.3.3 уже упоминалось, что эффект нецентральности приводит к понижению симметрии тетраэдра. В случае электронной конфигурации $3d^3$, это проявляется в расщеплении базисного квартета на два дублета, разнесенных на ΔE_{ZFS} (см. вставку на рис. 3.22 (а)). Расстояние между дублетами ΔE_{ZFS} зависит как от Z_{eff} , так и, собственно, от величины смещения иона Cr³⁺ (см. рис. 3.22 (а)). Кроме того, понижение симметрии, вызванное смещением Cr³⁺ вдоль диагонали куба, приводит к тому, что электронные переходы $1 \leftrightarrow 2$ и $3 \leftrightarrow 4$ становятся разрешенными, тогда как электронные переходы $1 \leftrightarrow 3$ и $1 \leftrightarrow 4$ - запрещены. Смещение иона из центра тетраэдра вдоль пространственной диагонали куба приводит к росту ΔE_{ZFS} (рис. 3.22 (а)) и g-фактора, рассчитанного для перехода $1 \leftrightarrow 2$ (рис. 3.22 (б)).

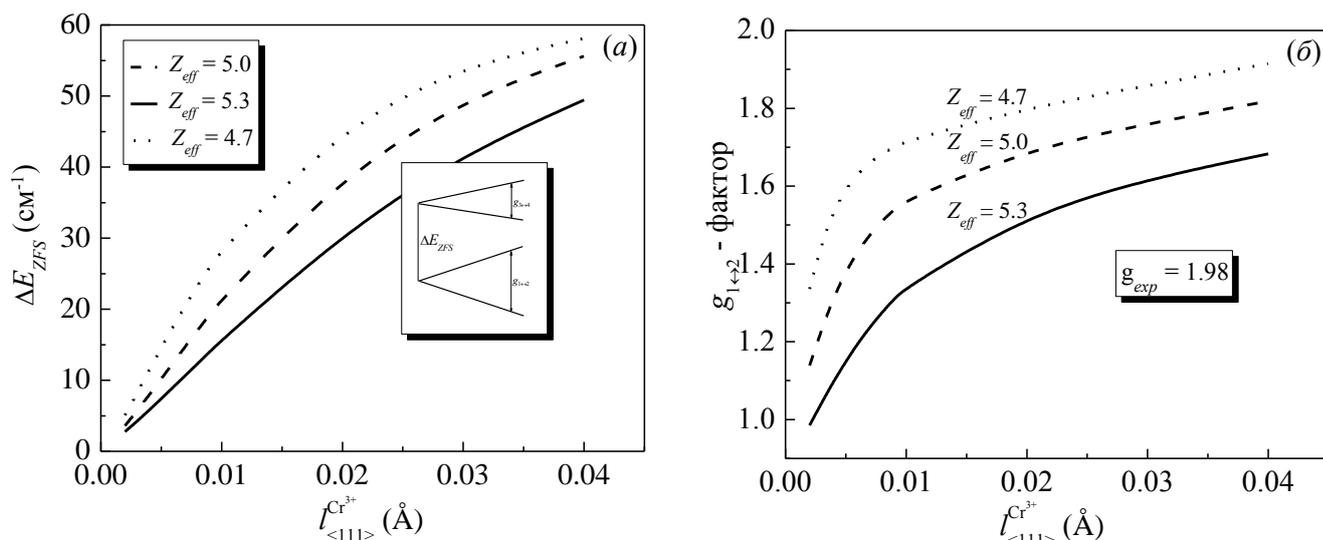


Рис. 3.22. Зависимости (а) ΔE_{ZFS} и (б) величины g-фактора, вычисленного для перехода $1 \leftrightarrow 2$, от смещения иона хрома вдоль пространственной диагонали куба $l_{\langle 111 \rangle}^{\text{Cr}^{3+}}$ при разных Z_{eff} .

Расчеты показывают, что экспериментально наблюдаемые значения g -фактора могут быть достигнуты только в случае аномально сильного эффекта нецентральности ($\geq 0.04 \text{ \AA}$) и малых значений эффективного заряда ядра $Z_{eff} \leq 4.7$, что вряд ли имеет место в реальном соединении. Кроме того, резкий рост ΔE_{ZFS} при небольших смещениях иона хрома не позволяет объяснить существование тонкой структуры спектра ЭПР. Тем не менее, если предположить, что фаза $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, состоящая из сильно искаженных тетраэдрических комплексов $[\text{CrSe}_6]^{5-}$, все-таки является источником сигнала ЭПР, то такой сигнал должен присутствовать в спектрах образцов с любой, пренебрежимо малой концентрацией хрома x . Между тем, это предположение нуждается в экспериментальной проверке. Таким образом, имеются все основания считать, что ион Cr^{3+} , встроенный в тетраэдрический комплекс, не может быть причиной сигнала ЭПР в исследуемом интервале температур.

(в) Электронные свойства ионов Cr^{3+} в кристаллическом поле октаэдрической симметрии

Рассмотрим ситуацию, когда в основной матрице HgSe при допировании ионами Cr^{3+} возникает новая фаза со структурой шпинели HgCr_2Se_4 . Тогда ионы хрома находятся в трехвалентном состоянии и шестикратно координированы. Нормальная шпинель вида HgCr_2Se_4 имеет пространственную группу симметрии $Fd\bar{3}m$ (№227) с $Z=8$ формульными единицами в элементарной ячейке и координатами ионов: $\text{Hg}^{2+} - 8a (1/8, 1/8, 1/8)$, $\text{Cr}^{3+} - 16d (1/2, 1/2, 1/2)$, $\text{Se}^{2+} - 32e (u, u, u)$. Длина связи « $\text{Cr}^{3+} - \text{Se}^{2+}$ » в HgCr_2Se_4 составляет 2.538 \AA и является характерной для шпинельной структуры (рис. 3.23). Размер ячейки равен $a = 10.7418 \text{ \AA}$ [141].

Поскольку позиции ионов селена не фиксированы, шпинельная структура испытывает искажения тригонального типа, которые могут быть описаны линейной комбинацией нормальных координат $Q_{\text{trig}} = (Q_4 \pm Q_5 \pm Q_6) / \sqrt{3}$ (табл. А1 Приложения А). Тригональные искажения характеризуется величиной u . При $u_0 = 0.25$ – октаэдр правильный. При $u \neq 0.25$ ионы Cr^{3+} обладают точечной симметрией D_{3d} , т. е. октаэдр тригонально искажен. Тригональные искажения могут быть выражены в терми-

нах u : $Q_4 = 2(u - 1/4)$, $Q_5 = Q_6 = -2(u - 1/4)$. Например, для в HgCr_2Se_4 при комнатной температуре параметр $u = 0.2647$ [141]. причем при понижении температуры тригональные искажения нарастают [142].

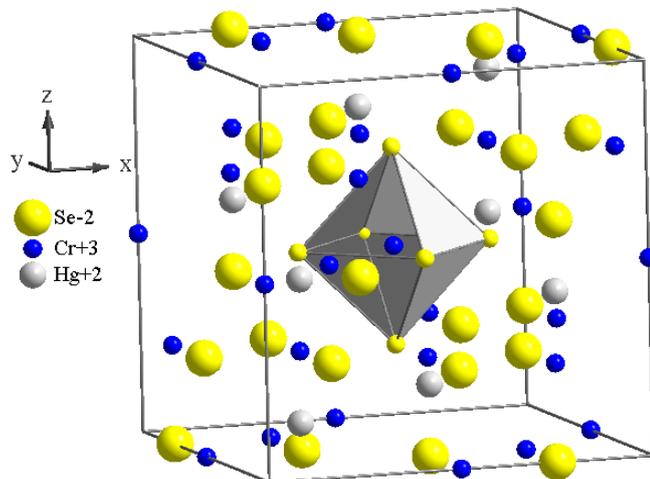


Рис. 3.23. Кристаллическая структура HgCr_2Se_4 [141].

В правильном октаэдрическом комплексе $[\text{CrSe}_6]^{9-}$ основной терм 4F расщепляется так, что орбитальный синглет четырехкратно вырожденный по спину ${}^4A_{2g}$ становится базисным: ${}^4F = {}^4A_{2g} + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$. Заметим, что расстояние до возбужденного триплета на порядок больше, чем для Cr^{3+} в тетраэдрическом поле. Это означает, что возбужденные кристаллические термы не оказывают заметного влияния на поведение базисного квартета, по крайней мере, при комнатных температурах. Магнитное поле снимает вырождение по спину так, что переходы между синглетными уровнями равновероятны (см. вставку на рис. 3.22). При этом величина g -фактора изменяется незначительно от 1.9 и до 1.99 во всем интервале изменения эффективного заряда ядра Z_{eff} , что хорошо согласуется с экспериментальными значениями g -факторов (1.97 – 1.99 для различных типов шпинелей при температуре $T > T_C$), полученными в работах [22, 138, 139]. Однако если учесть, что в кристаллическом поле эффективный заряд ядра свободного иона понижается на 20÷25% (см. п. 1.3.3), то Z_{eff}^{CF} должен находиться в пределах $3.98 \leq Z_{\text{eff}}^{CF} \leq 4.25$. Из рис. 3.24 видно, что значе-

нию $g^{exp} = 1.98$ соответствует несколько заниженное значение $Z_{eff}^{CF} = 3.88$. Это может быть связано с тем, что расчетная модель не учитывает низкосимметричных искажений комплекса.

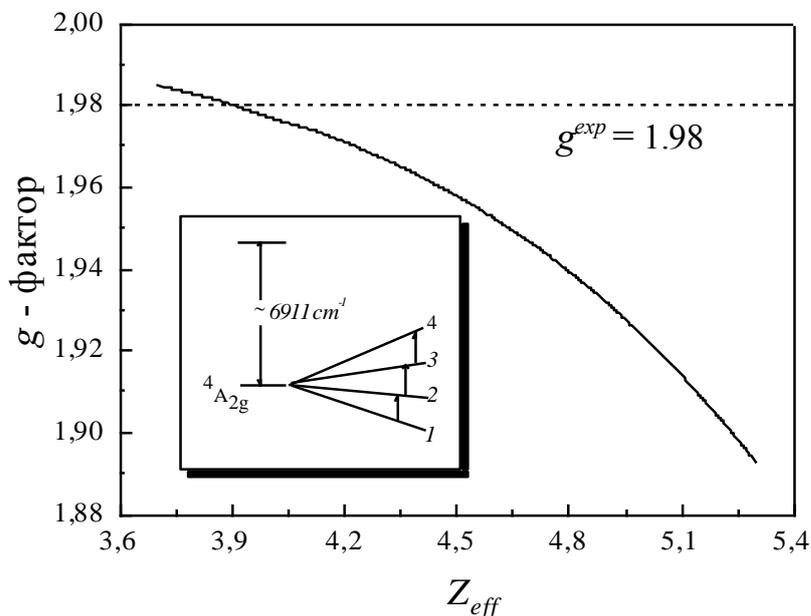


Рис. 3.24. Зависимость g -фактора от Z_{eff} для Cr^{3+} в координационном комплексе $[CrSe_6]^{9-}$. На вставке: схема расщеплений уровней иона Cr^{3+} для $Z_{eff} = 5.3$ [8].

Тригональные искажения октаэдра $[CrSe_6]^{9-}$ определяют сильную анизотропию спектра ЭПР, наличием которой можно объяснить тонкую структуру спектра. Кроме того, формирование тонкой структуры спектра может быть связано с небольшой величиной расщепления ΔE_{ZFS} базисного термина $^4A_{2g}$ на два спиновых дублета. (В октаэдрах величина ΔE_{ZFS} достигает $10 \div 15 \text{ см}^{-1}$ и зависит как от Z_{eff} , так и от степени тригональных искажений u .) Для иллюстрации этого утверждения в тригонально-искаженном октаэдре с параметром $u = 0.255$ были рассчитаны полевые зависимости в трех направлениях магнитного поля (рис. 3.25), так как в действительности не существует способов определения реальной ориентации кластеров шпинельной фазы $HgCr_2Se_4$ в основной матрице $HgSe$. Тем не менее, можно надеяться, что их ориентация не хаотична.

Экспериментальные значения g -фактора могут быть достигнуты с помощью незначительных тригональных искажений, при чем Δu может не превышать $1 \div 2\%$. При этом ΔE_{ZFS} между нижними дублетами не превышает $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$, что приводит к пересечению уровней и указывает на их неэквидистантное расположение даже в небольших магнитных полях (см. рис. 3.25).

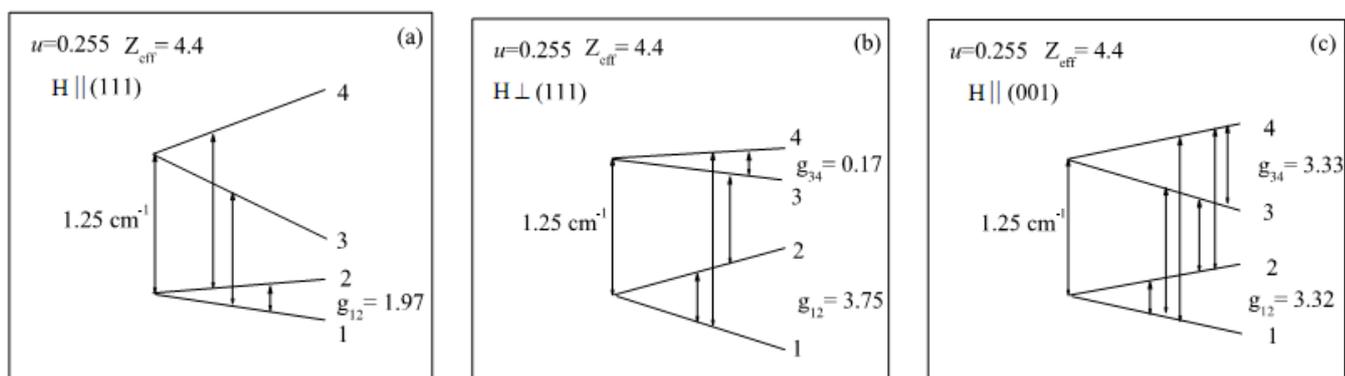


Рис. 3.25. Схемы расщепления уровней иона Cr^{3+} в тригонально-искаженном октаэдре: (a) $\text{H} \parallel (111)$; (b) $\text{H} \perp (111)$; (c) $\text{H} \parallel (001)$. Стрелками обозначены разрешенные переходы: $f_1 = 9.7173 \text{ ГГц} = 0.324 \text{ см}^{-1}$ и $f_2 = 34.16399 \text{ ГГц} = 1.1395 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 3.26 представлены зависимости величин g -факторов от Z_{eff} для двух шпинельных структур с тригональными искажениями $u = 0.2505$ (штрихованная линия) и $u = 0.2510$ (сплошная линия). Величина частоты кванта равна $f_1 = 9.7173 \text{ ГГц} = 0.324 \text{ см}^{-1}$, направление магнитного поля – $\text{H} \parallel (001)$. Видно, что экспериментально наблюдаемые значения g -фактора могут быть достигнуты в октаэдрических структурах с небольшими тригональными искажениями. Причем значения g -фактора, измеренные при температуре $T = 120 \text{ К}$, соответствуют $Z_{\text{eff}} = 4.9$ и $u = 0.2505$. В то же время значения g -фактора, полученные при $T = 90 \text{ К}$, соответствуют меньшему значению эффективного заряда ядра $Z_{\text{eff}} = 4.76$ и большим искажениям $u = 0.2510$. Следовательно, результаты расчета согласуются с предположением о том, что при понижении температуры тригональные искажения нарастают, при этом величина кристаллического поля увеличивается, что выражается в уменьшении эффективного заряда ядра иона хрома Z_{eff} .

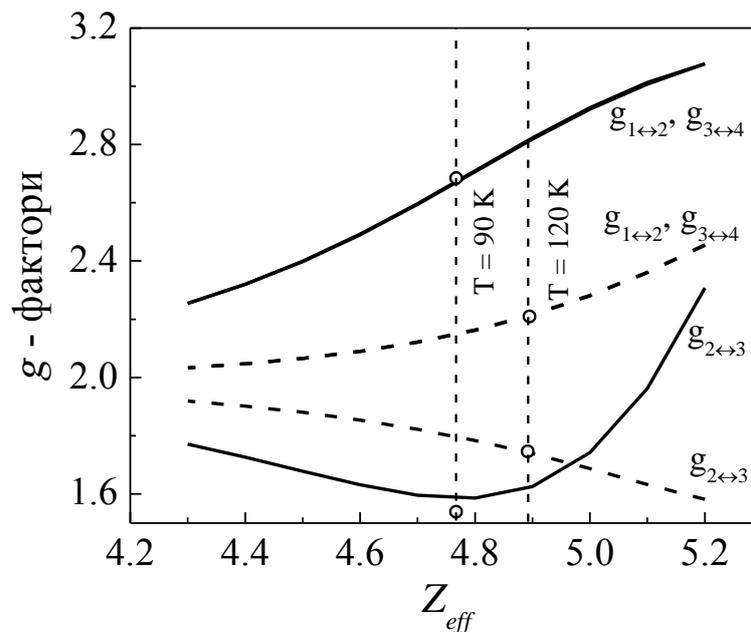


Рис. 3.26. Зависимость величины g -фактора от Z_{eff} для $H \parallel (001)$. Штрихованная линия соответствует шпинельной структуре с $u = 0.2505$, сплошная линия — $u = 0.2510$. Значение g -фактора соответствует разрешенным переходам $1 \leftrightarrow 2$, $3 \leftrightarrow 4$ и $2 \leftrightarrow 3$ для обеих структур. Точками на рисунке обозначены экспериментальные значения g -фактора, измеренные при температурах 120 и 90 К (см. рис. 3.19 (в)).

Таким образом, сценарий возникновения тонкой структуры спектра ЭПР может быть следующим. Если предположить, что октаэдрический комплекс $[\text{CrSe}_6]^{9-}$ в кластере шпинельной фазы HgCr_2Se_4 при комнатной температуре не испытывает искажений ($u_0 = 0.25$), то нижние уровни энергии равноудалены друг от друга, что проявляется в виде одиночной линии в спектре ЭПР с изотропным g -фактором, равным $g \approx 1.98$. При понижении температуры возникают и развиваются тригональные искажения. Это приводит к расщеплению квартета на два дублета и появлению между ними щели ΔE_{ZFS} , которая растет с ростом u . При малых значениях ΔE_{ZFS} переходы становятся не эквивалентными и разрешены как внутри дублетов, так и между ними. В этом случае, спектр ЭПР представляет собой набор линий с различными величинами интенсивностей и ширин, и, следовательно, с различными значениями g -фактора (рис. 3.18 и 3.19). Нарастание тригональных искажений ведет к уменьшению объема комплекса и, следовательно, к увеличению силы кристаллического поля. Последнее приводит к уменьшению Z_{eff} .

3.4.2 Электронные свойства ионов железа в разбавленном магнитном полупроводнике HgSe:Fe

(a) Микроструктурный анализ и спектр ЭПР образцов HgSe:Fe

Выбор железа в качестве магнитного иона для создания однородного полупроводника при высоких концентрациях железа является более удачным, учитывая его хорошую растворимость в матрице HgSe и, следовательно, возможное формирование решетки заряженных доноров [143]. РМП состава HgSe:Fe имеет ряд нетривиальных характеристик в области низких температур [133, 144], в том числе и магнитных [145, 146]. В частности, исследования методом ЭПР в интервале температур 4.2÷50 К в [145] показали, что уширение линии ЭПР обусловлено обменным взаимодействием между электронами зоны проводимости и ионами железа в кристаллической матрице HgSe. В работе [146] диапазон концентраций железа расширен от $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Обнаружено, что для образцов с $N_{\text{Fe}} > 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация электронов достигает насыщения, поскольку донорный уровень $\text{Fe}^{2+/3+}$ становится сравним с уровнем Ферми, а дополнительное легирование не приводит к ионизации встраиваемого железа. При этом ожидается довольно слабая гибридизация состояний железа с зоной проводимости, что следует из малых ширин линий ЭПР (порядка 30 Гс), и что предполагает предельную величину времен жизни состояния Fe^{3+} порядка 10^{-9} секунды. В результате проведенных в работе [146] расчетов и измерений зависимостей амплитуды сигнала ЭПР и концентрации электронов проводимости от концентрации железа было установлено, что оба параметра растут линейно при $N_{\text{Fe}} < 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($T = 20 \text{ К}$), указывая на то, что железо является источником носителей заряда.

Таким образом, соединение HgSe:Fe является полупроводником со смешанной валентностью магнитного иона, что подтверждается результатами экспериментальных исследований осцилляций поперечного магнитосопротивления Шубникова–де Гааза [147]. Существование двух зарядовых состояний ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к сильному обменному взаимодействию зонных электронов и электронов, локализованных на магнитных ионах [133].

Однако наиболее интересным температурным интервалом с точки зрения практического применения является интервал от комнатных температур до азотных, в котором до сих пор исследование свойств HgSe:Fe не проводилось. Поэтому в данной работе исследуются свойства селенида ртути допированного железом $2 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур $77 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ методом ЭПР и модифицированной теории кристаллического поля (МТКП). Выбор концентраций обусловлен аномальными изменениями электрических и магнитных свойств в HgSe:Fe именно в этом диапазоне [148, 149, 150].

Образцы РПМ состава HgSe:Fe имеют вид плоских дисков толщиной $h = 1 \text{ мм}$ и диаметром $d = 8 \text{ мм}$ с ориентацией плоскости диска вдоль кристаллического направления $\langle 111 \rangle$. Детальный микроструктурный анализ показал, что все образцы имеют однородную структуру вне зависимости от концентрации железа. В частности, на рис. 3.27 представлена поверхность образца с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Процентное содержание Hg, Fe и Se в некоторых типичных областях соответствует составу твердого раствора HgSe: Fe (табл. 3.4). Как и в случае HgSe:Cr, наличие углерода в образцах, связано с применением в технологическом процессе роста кристаллов пироэлектрического углеродного покрытия на стенках кювет.

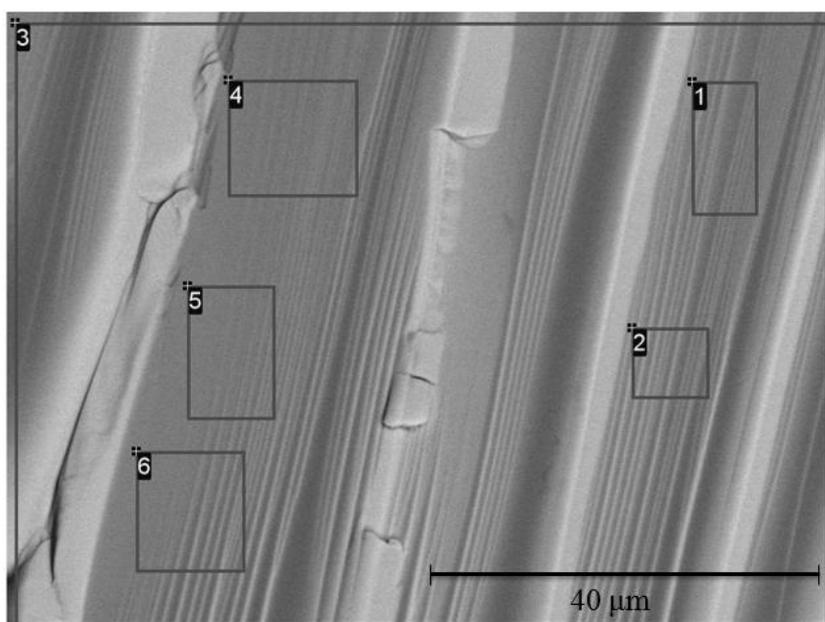


Рис. 3.27. Вид поверхности образца HgSe:Fe с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

На основании результатов микроанализа можно утверждать, что в пределах разрешающей способности микроскопа включений других структурных фаз (типа шпинельной) не наблюдается, поэтому можно сделать вывод о том, что HgSe:Fe представляет собой *твердый раствор замещения*, в котором ионы железа замещают тетраэдрически координированные ионы ртути. Вопрос о валентном состоянии ионов железа будет подробно обсуждаться далее.

Таблица 3.4.

Состав образца HgSe:Fe с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3*}$

Спектр	C	O	Fe	Se	Hg	Итого
1	2.35	0.40	-0.11	24.14	73.22	100.00
2	2.84	0.54	-0.16	24.35	72.43	100.00
3	2.58	0.19	-0.07	23.98	73.31	100.00
4	2.84	0.65	-0.08	24.59	72.00	100.00
Среднее	2.70	0.44	-0.10	24.36	72.60	100.00

*Все результаты даны в весовых %

Спектроскопические исследования образцов РМП HgSe:Fe были выполнены в температурном интервале (80 ÷ 300) К на спектрометре трех сантиметрового диапазона [151]. Измерения показали, что в зависимости от концентрации железа сигнал ЭПР, зарегистрированный при комнатной температуре, изменяется (рис. 3.28 (a)). Видно, что для образцов с концентрацией $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ линия ЭПР имеет ассиметричную форму, тогда как образцы с концентрацией $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ демонстрируют спектр практически симметричной формы. Значения g -факторов, соответствующие первому и второму максимумам на линии ЭПР для концентрации $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, равны $g_1 = 2.1206$ и $g_2 = 2.0522$, соответственно. Для образца с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ g -фактор равен 2.0615. Измерения показали, что ширина линии ЭПР зависит как от концентрации, так и от температуры (рис. 3.28 (b), 3.28 (c)). Температурные зависимости $\Delta H(T)$ для образцов с концентрациями $N_{\text{Fe}} < 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ имеют

характерный максимум в точке T_0 , положение которого сдвигается в сторону меньших температур при увеличении концентрации железа. В образцах с концентрациями $N_{\text{Fe}} > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, максимум исчезает, а линия ЭПР при температурах ниже 200 К начинает резко сужаться.

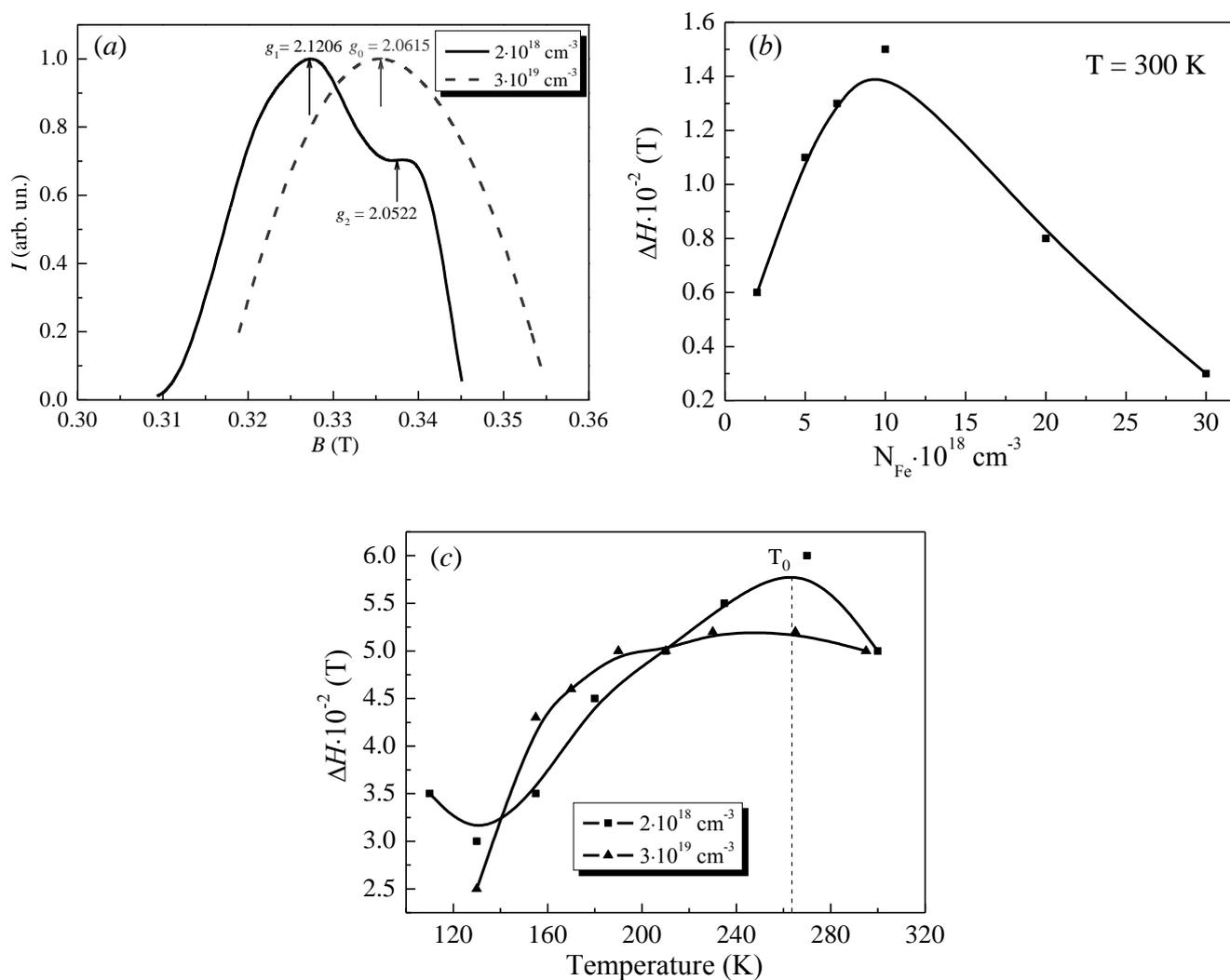


Рис. 3.28. (a) Спектры ЭПР, полученные для образцов HgSe:Fe с минимальной ($N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и максимальной ($N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрациями железа при $T = 300 \text{ К}$; (b) концентрационная зависимость ширины линии ЭПР при $T = 300 \text{ К}$; (c) температурная зависимости ширины линии ЭПР, измеренные при минимальной ($N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и максимальной ($N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) концентрациях железа.

В свою очередь, величина g -фактора также является функцией температуры и концентрации примеси в образцах (рис. 3.29). Видно, что небольшой разброс значе-

ний g -фактора при температуре $T \approx 300$ К, увеличивается при понижении температуры. Кроме того, существует некоторая критическая концентрация $N_{\text{Fe}} \approx 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3.29 (a)). Если считать, в соответствии с выводами авторов работ [145, 146], что причиной сигнала ЭПР являются ионы Fe^{3+} , то можно выполнить разложение спектров на рис. 3.28 на пять отдельных линий, соответствующих пяти возможным переходам между уровнями базисного термина 6S (рис. 3.29 (b)). Зависимости $g_{i \leftrightarrow j}(N_{\text{Fe}})$ для различных переходов носят немонотонный характер. В частности, g -факторы для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $2 \leftrightarrow 3$ достигают максимальных значений для образцов с концентрацией железа ($0.7 \cdot 10^{18} \leq N_{\text{Fe}} \leq 1 \cdot 10^{19}$) см^{-3} , и принимают минимальные значения для концентрации $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Все остальные переходы демонстрируют единственный минимум для концентраций в диапазоне ($1 \cdot 10^{19} \leq N_{\text{Fe}} \leq 2 \cdot 10^{19}$) см^{-3} . Возможные причины такого поведения спектров ЭПР будут обсуждены ниже.

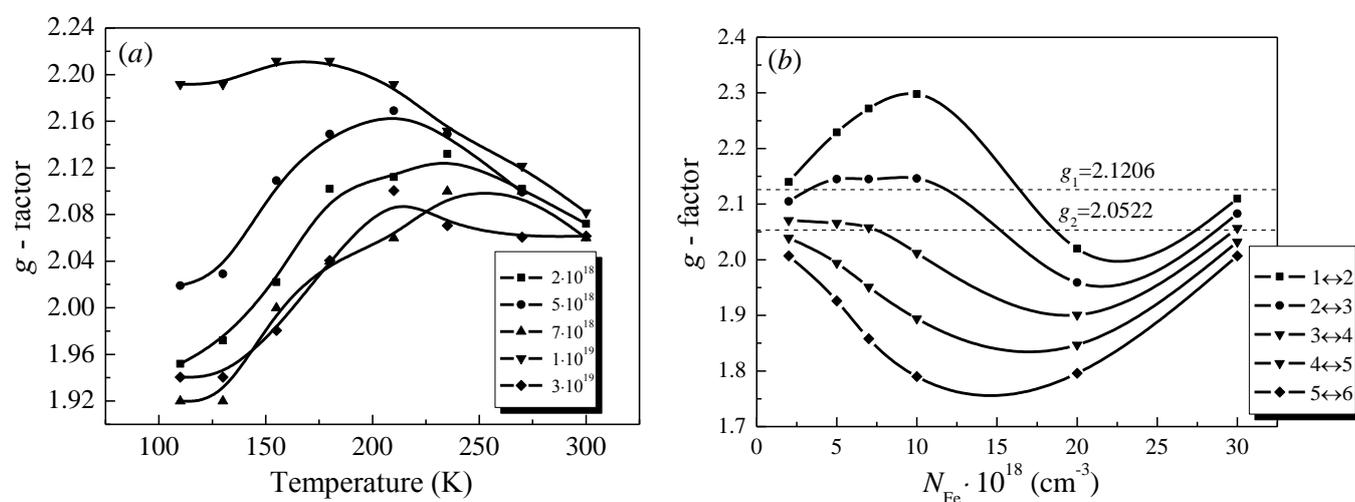


Рис. 3.29. (a) Температурная зависимость величин g -факторов, отвечающих первому максимуму на спектре ЭПР в образцах с разной концентрацией железа. (b) Зависимости g -факторов для переходов между уровнями термина 6S , полученные при разложении спектров ЭПР для образцов с различными концентрациями железа. Пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения g -факторов, отвечающие максимумам интенсивности на спектре ЭПР образца с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

(б) Расчет электронных спектров в HgSe:Fe

Изучение вопроса о происхождении и особенностях спектра ЭПР начнем с обсуждения валентного состояния иона железа в селениде ртути. В силу результатов микроструктурного анализа будем считать, что ионы железа, замещая ионы ртути, попадают в кристаллическое поле тетраэдрической симметрии, образованное ионами Se^{2-} . В этом случае, его степень окисления должна быть равна -2. Вследствие гибридизации орбитальных состояний часть ионов Fe^{2+} отдают один электрон в зону проводимости $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$. Делокализованные электроны туннелируют в объеме образца, частично восстанавливая первоначальное состояние железа $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Время жизни ионов Fe^{3+} составляет порядка $\tau \approx 10^{-10}$ с, что вполне достаточно для возникновения системы со смешанной валентностью $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [145, 146]. В связи с этим, имеет смысл исследовать электронные спектры ионов железа, находящихся в тетраэдрическом окружении в обоих валентных состояниях.

Исследуемый координационный комплекс состоит из иона железа в одном из валентных состояний $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и четырех ионов Se^{2-} , расположенных в углах куба со стороной $a/2$ ($a = 6.0400 \text{ \AA}$). Длины связей «Fe – Se» в правильном тетраэдре равны расстояниям «Hg – Se» в сфалеритной структуре селенида ртути и составляют 2.6154 \AA .

Предположим, что источником сигнала ЭПР является ион Fe^{2+} . Расщепление основного термина 5D иона Fe^{2+} в поле тетраэдрической симметрии представлено на рис. 3.30 (а). Видно, что спин-орбитальное взаимодействие между $3d$ -электронами расщепляет терм 5E на два триплета, дублет и два немагнитных спиновых синглета. В отсутствие магнитного поля общее расщепление термина 5E для $Z_{\text{eff}} = 6.25$ [8] и длин связей 2.6154 \AA в правильном тетраэдре достигает 80 см^{-1} , поэтому в температурном интервале $70 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ следует рассматривать разрешенные переходы между всеми уровнями термина 5E за исключением маловероятного перехода между уровнями 5 и 6. Внешнее магнитное поле снимает оставшееся вырождение по спину. На рис. 3.30 (б) показаны зависимости эффективных значений g -факторов, рассчитанных для указанных переходов от Z_{eff} . Очевидно, что во всем рассматриваемом

диапазоне ($5.2 \leq Z_{eff} \leq 8$) ни один из переходов не достигает экспериментально наблюдаемых значений g -факторов ($g_1 = 2.1206$ и $g_2 = 2.0522$). Если все же предположить, что источником спектра ЭПР являются ионы Fe^{2+} , то следует ожидать появления четырех линий в высокополевой области – $B > 0.4321$ Тл.

Между тем, в силу теоремы Яна-Теллера, высокосимметричная конфигурация ядер является неустойчивой относительно искажений, понижающих симметрию кристаллического поля и, во многих случаях, приводящих к существенной перестройке электронных уровней. Такими искажениями могут выступать как всевозможные деформации лигандного остова, так и эффект нецентральности. Зачастую оба вида искажений реализуются в растворах замещения.

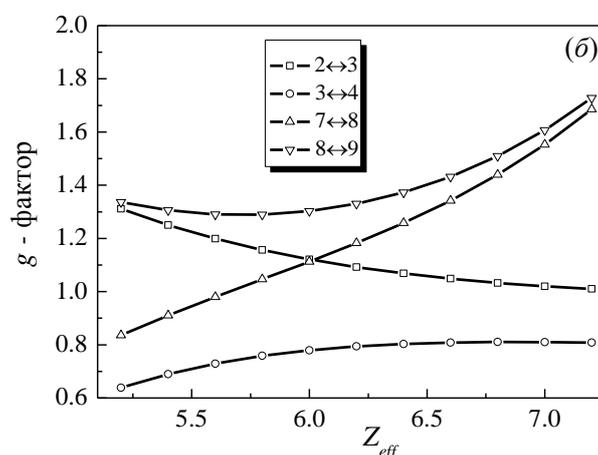
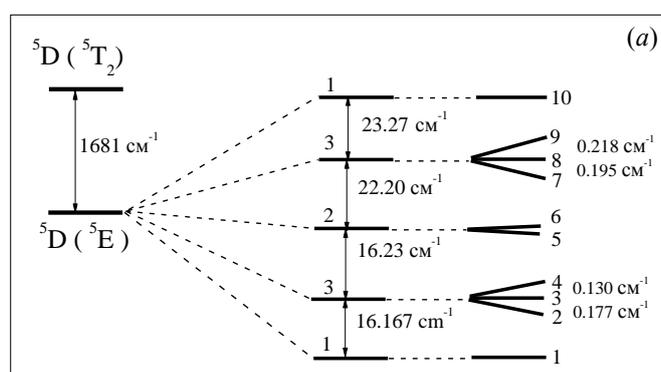


Рис. 3.30. (а) Расщепление уровней иона Fe^{2+} помещенного в правильный тетраэдрический комплексе $[FeSe_4]^{6-}$, рассчитанное для $Z_{eff} = 6.25$. (б) Зависимость величин g -факторов от Z_{eff} для разрешенных переходов.

В случае $HgSe:Fe$ разница между ионными радиусами Hg^{2+} и Fe^{2+} составляет более 30% ($R(Fe^{2+}) = 0.63 \text{ \AA}$, $R(Hg^{2+}) = 0.96 \text{ \AA}$). Однако, разница между длиной связи « $Hg^{2+} - Se^{2-}$ » в селениде ртути (2.6154 \AA) и суммой ионных радиусов Fe^{2+} и Se^{2-} (2.61 \AA), такова, что смещения Fe^{2+} из центра симметрии тетраэдра не возможны или пренебрежимо малы. Что касается смещений лигандов Ян-Теллеровского типа, то они, в совокупности со спин-орбитальным взаимодействием, полностью снимают вырождение кристаллического терма 5E . Группа из первых пяти синглетов находит-

ся в диапазоне $0 \leq \Delta E \leq 50 \text{ см}^{-1}$. Оставшиеся пять уровней энергии лежат в области $\Delta E > 1400 \text{ см}^{-1}$ и не могут быть измерены методом ЭПР. Переход между уровнями нижнего квазидублета разрешен, но сигнал должен был бы наблюдаться в более высоком магнитном поле. Следовательно, можно считать доказанным, что в исследуемом РПМ состава HgSe:Fe ионы железа в двухвалентном состоянии не являются источником сигнала ЭПР.

Предположим далее, что спектр ЭПР, наблюдаемый в разбавленном магнитном полупроводнике HgSe:Fe, получен от иона железа в трехвалентном состоянии. Электронная конфигурация иона Fe^{3+} сформирована пятью электронами на внешней оболочке и, следовательно, предполагает наличие трех спиновых состояний с $S = 5/2, 3/2, 1/2$. В соответствии с правилами Хунда основным термом выступает высокоспиновый терм 6S , а расстояние до ближайшего возбужденного уровня составляет около 25000 см^{-1} . Во внешнем магнитном поле шестикратно вырожденный терм 6S расщепляется на шесть равноудаленных синглетов, так что спектр ЭПР представляет собой одиночную линию с $g \approx 2$.

В процессе ионизации $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ ионный радиус железа уменьшается и становится практически на 50% меньше радиуса двухвалентной ртути ($R(\text{Fe}^{3+}) = 0.49 \text{ \AA}$, $R(\text{Hg}^{2+}) = 0.96 \text{ \AA}$ [31]). Это означает, что ион Fe^{3+} может смещаться из центра тетраэдра к ионам селена в пределах 0.15 \AA . При этом состояние иона Fe^{3+} будет четырехкратно вырождено, так как в тетраэдре существуют четыре оси третьего порядка (например, $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ и $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$). Вследствие этого, в магнитном поле, направленном вдоль оси $\langle 111 \rangle$, возникают две неэквивалентные кристаллографические позиции Fe^{3+} , сигналы от которых, при небольших концентрациях железа, должны различаться по интенсивности в соотношении 3:1. Кроме того, разница в радиусах допанта и замещаемого иона может привести к искажениям Ян-Теллеровского типа, которые описываются нормальной координатой Q_3 . При деформации Q_3 -типа возможны три ориентации искаженного координационного комплекса с одинаковой энергией. Для направления магнитного поля $\langle 111 \rangle$ все позиции иона Fe^{3+} магнитно-эквивалентны. Линейная комбинация возможных смеще-

ний иона железа к лиганду и Ян-Теллеровских искажений приводит к тому, что реализуются три неэквивалентных кристаллографических позиции иона железа с соотношением интенсивностей 1:1:2.

В работе исследованы оба упомянутых случая по отдельности, а также результат их совместного действия на взаимное расположений электронных уровней Fe^{3+} . Было обнаружено, что все виды искажений в нулевом поле расщепляют терм 6S на три дублета с $S_z = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$ в соотношении $\Delta E_{ZFS}^{(1)} / \Delta E_{ZFS}^{(2)} = 2:1$. Поскольку расщепления между дублетами в нулевом магнитном поле $\Delta E_{ZFS}^{(1)}$ и $\Delta E_{ZFS}^{(2)}$ много меньше расщепления дублетов в интервале магнитных полей $0.31 \text{ Тл} < B < 0.35 \text{ Тл}$, последовательность расщепленных уровней терма 6S для всех рассматриваемых деформаций остается неизменной. Учитывая то, что все переходы разрешены, в спектре ЭПР при низких температурах и небольших концентрациях железа должны были бы наблюдаться пять отдельных линий. Однако при комнатных температурах тепловые колебания ($kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$) значительно превышают расщепление в нулевом магнитном поле $kT \gg \Delta E_{ZFS}^{(1)} + \Delta E_{ZFS}^{(2)}$, что должно приводить к уширению линий и слиянию их в одну, характеризуемую некоторым усредненным значением эффективного g -фактора. Действительно, если усреднить значения g -факторов, измеренных при $T = 300 \text{ К}$ для образцов с различным содержанием железа (см. рис. 3.29 (a)), то полученная величина $\langle g_{\text{exp}} \rangle = 2.0724$ находится в хорошем соответствии со средним значением $\langle g_{\text{teor}} \rangle = 2.0694$, полученным для линий в разложении спектров ЭПР для образцов с концентрацией железа $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 3.29 (b)). Эти предварительные выводы хорошо согласуются с экспериментом, если не брать в расчет кратность позиции иона железа, связанную с деформацией комплекса. Между тем, на спектре ЭПР, полученном для образца с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, имеется еще одна интенсивная линия, характеризуемой величиной $g_1 = 2.1206$. Ее существование можно объяснить тем, что при смещениях железа (или их комбинации с Ян-Теллеровскими искажениями тетраэдра) в магнитном поле формируются две (в совокупности с Ян-Теллеровскими искажениями - три) неэквивалентные кристаллографические позиции иона Fe^{3+} . Сигналы от этих позиций, при небольших концен-

трациях железа, должны иметь различные интенсивности и быть смещены относительно друг друга на величину $\Delta E/g\mu_B$. Для проверки этого предположения, мы рассчитали зависимости величин g -факторов от смещений железа к ионам селена в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, от Ян-Теллеровских искажений Q_3 -типа, а также от их линейной комбинации для всех разрешенных переходов (рис. 3.31).

Очевидно, что экспериментальное значение $g_2 = 2.0522$ (рис. 3.29 (a)) может быть получено как сигнал от координационного комплекса $[\text{FeSe}_4]^{5-}$ с ионом Fe^{3+} , смещенным из центра тетраэдра вдоль оси $\langle 111 \rangle$ (рис. 3.31 (a)). Такие сигналы дают переходы $+3/2 \leftrightarrow +5/2$ и $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ при смещении иона железа к иону селена на 0.08 \AA и 0.14 \AA , соответственно. Сигналы от координационных комплексов $[\text{FeSe}_4]^{5-}$ с ионами Fe^{3+} , смещенными из центра тетраэдра вдоль оси $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ должны регистрироваться от перехода $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ при смещениях более чем 0.17 \AA , что в условиях данной задачи является нефизичным. Заметим также, что линию ЭПР, характеризуемую величиной $g_1 = 2.1206$ и вызванную переходом $+3/2 \leftrightarrow +5/2$, дают ионы железа, смещенные на 0.16 \AA вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Данная величина также выходит за рамки оценочных величин смещений. Таким образом, для описания наблюдаемого спектра ЭПР нужно предположить, что смещения ионов железа в координационных комплексах различны по величине, т. е. предложенная модель требует уточнения.

Моделирование влияния искажений Ян-Теллеровского типа на величины g -факторов показало, что ни один из переходов между уровнями терма 6S не дает экспериментально наблюдаемые величины g -факторов (рис. 3.31 (b)). Однако совместное действие искажений Ян-Теллеровского типа и эффекта нецентральности на спектр иона железа позволяет объяснить форму спектра ЭПР, измеренного при температуре 300 K на образце с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рис. 3.31 (c) видно, что экспериментальное значение $g_2 = 2.0522$ может давать ион железа, находящийся в искаженном тетраэдре ($\sqrt{6} \cdot Q_3/8 = 0.112 \text{ \AA}$) и смещенный на $\approx 0.06 \text{ \AA}$ к иону селена в направлении $\langle -1-11 \rangle$ (переход $5/2 \leftrightarrow 3/2$). Более интенсивную линию с $g_1 = 2.1206$ дает ион железа, расположенный в таком же искаженном комплексе, но смещенный вдоль оси $\langle 111 \rangle$, а также ионы, занимающие еще две аналогичные позиции.

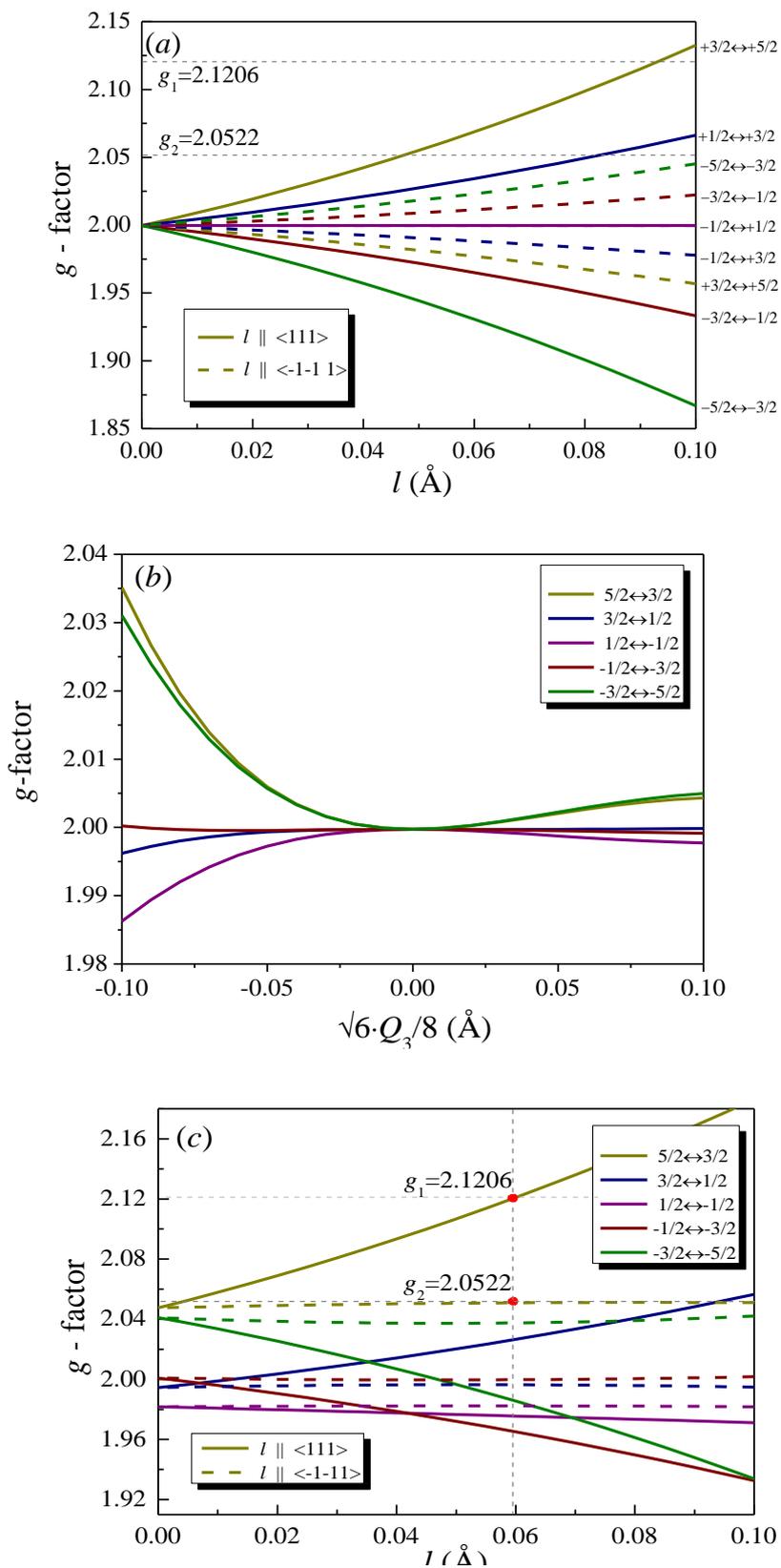


Рис. 3.31. (a) Зависимость g -фактора от смещения иона Fe^{3+} ; (b) зависимость g -фактора от величины искажений Ян-Теллеровского типа Q_3 ; (c) зависимость g -фактора от смещения иона Fe^{3+} из центра тетраэдра при заданной величине $\sqrt{6} \cdot Q_3 / 8 = -0.112$ Å. Все графики построены при $Z_{\text{eff}} = 6.6$.

В заключении заметим, что при увеличении концентрации железа дополнительная линия в спектре ЭПР исчезает. Можно предположить, что возрастающее кулоновское взаимодействие между ионами железа в этом случае будет приводить к подавлению эффекта нецентральности, тогда как искажения лигандного окружения Ян-Теллеровского типа, скорее всего, будут сохраняться. Действительно, при подавлении эффекта нецентральности все три позиции ионов Fe^{3+} становятся магнитно-эквивалентными, в результате чего в спектре ЭПР должна исчезнуть одна из линий, а значение g -фактора оставшейся линии должно стремиться к $g \approx 2$. Однако, в образце с концентрацией $N_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – $g_0 = 2.0615$ (рис. 3.28 (a)), что свидетельствует о том, что низкосимметричная компонента кристаллического поля Ян-Теллеровского типа сохраняется (см. рис. 3.31 (b)).

(в) Модель формирования упорядоченной решетки заряженных доноров

В результате проведенного моделирования спектров ЭПР можно заключить, что основным источником сигнала в РМП состава HgSe: Fe являются ионы Fe^{3+} . Ионы трехвалентного железа имеют малый радиус и поэтому могут легко диффундировать в объеме родительской матрицы. Вследствие этого, следует ожидать, что при понижении температуры и достаточно высокой концентрации примесных ионов экранированное кулоновское взаимодействие между ними будет способствовать образованию упорядоченной решетки заряженных доноров [143]. Это приведет к подавлению эффекта нецентральности, но сохранению деформации координационного комплекса Ян-Теллеровского типа. Кроме того, логично предположить, что максимум ширины линии ЭПР при изменении температуры для различных концентраций железа объясняется возникновением упорядоченной решетки заряженных допантов (рис. 3.28 (b)).

3.5 Выводы к разделу 3

1. Предложена новая схема интерпретации спектров ЭПР, в основе которой лежит модифицированная теория кристаллического поля. Методика применима для любых классов соединений, которые могут выступать объектами исследования

методом ЭПР. В частности, методика позволяет рассчитывать электронные уровни примесных ионов в разбавленных магнитных полупроводниках, координационных полимерах, молекулярных магнетиках, органических изоляторах, допированных магнитными ионами, фотохромных материалах.

2. На примерах сложных оксидов $ZnAl_2O_4$, $LiGa_5O_8$ и $ZnWO_4$, допированных ионами двухвалентной меди, изучено влияние низкосимметричных искажений первой координационной сферы на формирование рельефа адиабатического потенциала иона Cu^{2+} . Обнаружено, что адиабатические потенциалы иона Cu^{2+} в нормальной $ZnAl_2O_4$ и обращенной $LiGa_5O_8$ шпинелях проявляют многоминимумность. Адиабатический потенциал иона Cu^{2+} в $ZnWO_4$ – одноминимумный. Определены типы смещений и их величины, приводящие к наблюдаемым особенностям спектра ЭПР. Для нормальной шпинели $ZnAl_2O_4$ определена высота барьера адиабатического потенциала, разделяющего соседние минимумы.
3. Рассмотрены два представителя семейства РМП типа $A_{II}B_{VI}$ – $HgSe:Cr$ и $HgSe:Fe$ с различной концентрацией примесных ионов. Исследовано влияние искажений родительской матрицы $HgSe$ на форму спектров ЭПР. Показано, что в РПМ состава $HgSe:Cr$ реализуется сценарий магнитного упорядочения, связанный с кластеризацией, тогда как в $HgSe:Fe$ – формируется упорядоченная решетка заряженных доноров.

Основные научные результаты, представленные в разделе 3, опубликованы в работах [116, 135, 152, 153].

РАЗДЕЛ 4

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ОРБИТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ $3d$ -ИОНОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

4.1 Роль орбитальных состояний в формировании магнитоупорядоченных структур

В начале прошлого века, после появления серии классических работ Э. Шредингера, В. Гейзенберга, П. Дирака и др., стало понятно, что правильно интерпретировать магнитные явления можно лишь в рамках квантово-механического подхода, в основе которого лежат понятия орбитального и спинового моментов электронов. Это было ярко продемонстрировано в работе [154] В. Гайтлера и Ф. Лондона на примере молекулы водорода в 1927 г. Было показано, что в соответствии с принципом Паули энергия двухэлектронной системы зависит от ориентации спинов и степени перекрывания их электронных облаков (орбиталей). В. Гейзенберг в 1928 г. [155] применил их результаты для описания ферромагнетизма модельного непроводящего кристалла, состоящего из атомов с одним s -электроном вне замкнутых электронных оболочек. Разность энергий, отвечающих состояниям с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов, определяет, так называемую, обменную энергию. В 1929 г. П. Дирак показал, что обменное взаимодействие имеет квантово-механическую природу и предложил модельный гамильтониан, содержащий скалярное произведение операторов спинов взаимодействующих электронов [156]. В 1932 г. Дж. Ван Флек обобщил Дираковскую форму записи обменного гамильтониана на случай многоэлектронных атомов в молекулах и кристаллах, в основном состоянии которых в первом порядке теории возмущений средний орбитальный момент «заморожен» или, другими словами, равен нулю $\langle L \rangle \approx 0$. Обменный гамильтониан (4.1) называют Гейзенберговским или, более точно, гамильтонианом Гейзенберга-Дирака-Ван Флека:

$$H = -2\sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j \quad (4.1)$$

В современной теории магнетизма принято считать, что обменный гамильтониан (4.1), несмотря на ограничения к его применимости, приближённо описывает часть энергетического спектра магнитоупорядоченного кристалла, непосредственно примыкающую к основному состоянию, и позволяет решать качественно, а в некоторых случаях и количественно, многие задачи магнетизма. Основным достоинством обменного гамильтониана (4.1) является возможность оперировать *волновыми функциями* в виде произведений одночастичных спиновых функций вместо антисимметричных волновых функций в виде детерминантов Слэттера. Кроме того, в рамках конкретной задачи обменные константы J_{ij} могут быть найдены из эксперимента либо рассчитаны теоретически. В случае прямого обмена константы (в общем случае - интегралы) J_{ij} определяются путем прямого перекрывания электронных облаков (орбиталей) взаимодействующих магнитных ионов, тогда как непрямой обмен реализуется за счёт какой-либо промежуточной подсистемы и проявляется в более высоких порядках теории возмущений по сравнению с прямым обменом. В непроводящих кристаллах реализуется, так называемый, суперобмен, при котором обменное взаимодействие между магнитными ионами осуществляется посредством промежуточной системы. В магнитных диэлектриках суперобмен осуществляется через диамагнитные ионы (лиганды), в полупроводниках и металлах – через электроны проводимости.

Знаки обменных констант характеризуют тип магнитного упорядочения и определяются заселенностью перекрывающихся орбиталей ионов, участвующих в химической связи и, собственно, геометрией связи «металл-лиганд-металл». Полуэмпирические правила, определяющие величину и знак эффективного обменного интеграла были сформулированы Гуденафом и Канамори 1959 г. [157, 158] и кратко формулируются следующим образом:

1. Химическая связь, возникающая в результате перекрывания p -орбитали аниона и d -орбиталей катионов, носит антиферромагнитный (АФМ) характер, если обе d -орбитали катионов заселены наполовину (рис. 4.1 (а)).
2. Химическая связь, возникающая в результате перекрывания p -орбитали аниона и d -орбиталей катионов, носит ферромагнитный (ФМ) характер, если d -

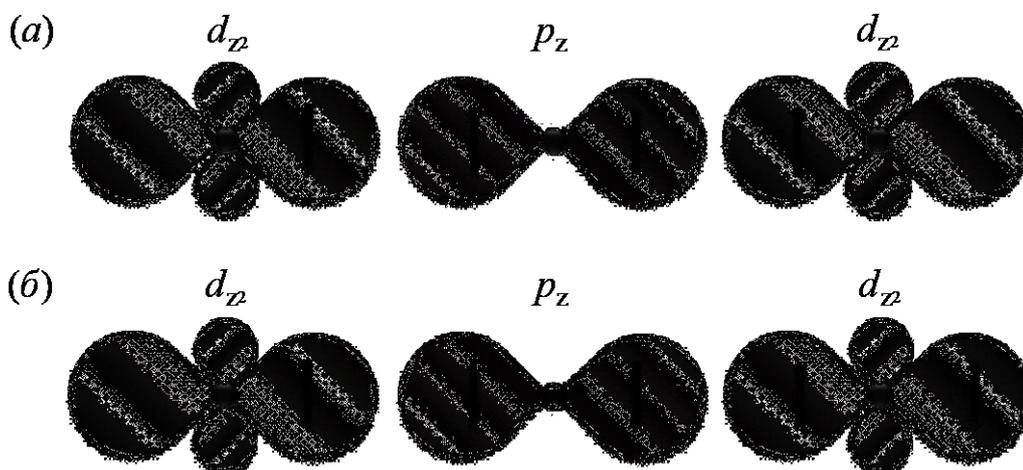
орбиталь одного из катионов заселена наполовину, тогда как d -орбиталь второго заселена полностью (рис. 4.1(б)).

3. Если p -орбиталь промежуточного аниона перекрывает своими обоими лепестками две пустые d -орбитали катионов, то взаимодействие магнитных ионов также антиферромагнитно.
4. В случае, когда одна из d -орбиталей катиона вакантна, а другая заполнена полностью либо наполовину, могут реализоваться оба вида магнитного упорядочения, но более предпочтительным является ферромагнитное.

В соответствии с этими правилами, наиболее сильной химической связью «металл–лиганд» в октаэдрических комплексах является σ -связь между d_{z^2} -орбиталями металла и p_z -орбиталью лиганда. В этом случае, реализуется АФМ упорядочение, причем величина суперобмена пропорциональна степени ковалентности связи «металл–лиганд» (рис. 4.1 (а)).

В сложных комплексных соединениях связи «металл–лиганд–металл», как правило, неколлинеарны и взаимодействие d_{z^2} -орбиталей с p_z -состояниями пропорционально косинусу угла неколлинеарности θ . В результате обменная константа пропорциональна величине $J \sim (\alpha + \cos\theta)^2$ (рис. 4.1 (в)).

В том случае, если связывающие орбитали магнитных ионов в координационном комплексе имеют разную симметрию, например d_{z^2} и d_{xz} , химическая связь через лиганд будет существенно слабее.



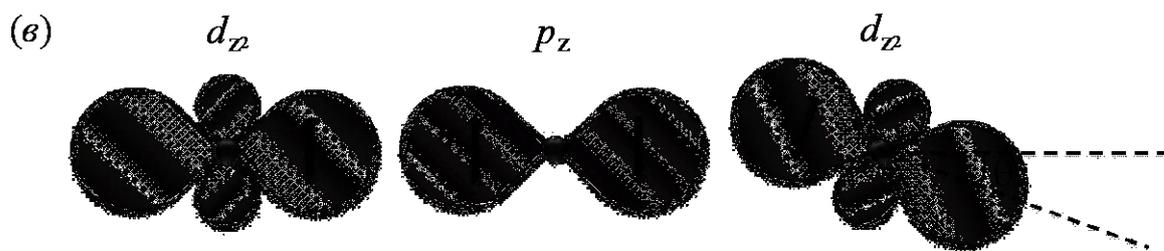


Рис. 4.1. Иллюстрации к правилам Гуденафа-Канамори-Андерсена.

В простых случаях правила Гуденафа-Канамори-Андерсена позволяют правильно предсказать характер обмена между взаимодействующими магнитными ионами. Ситуация усложняется если: (1) возникает конкуренция между прямым обменом и суперобменом; (2) угол между катионами и анионом отклоняется от 180° ; (3) заселенность орбиталей не постоянна; (4) становится существенным фактор спин-орбитального взаимодействия. Другими словами, существует большое количество факторов, влияющих на формирование магнитоупорядоченного состояния в непроводящем кристалле, наиболее важным из которых является геометрическая структура координационного комплекса, в котором располагается магнитный ион.

Целью раздела 4 является исследование орбитального состояния многоэлектронного $3d^n$ -иона и роль орбитального упорядочения в формировании магнитной структуры кристалла методом МТКП. В частности, в п. 4.2 рассмотрены орбитальные состояния $3d^6$ -иона в различных спиновых состояниях, помещенного в модельный тетраэдрический комплекс, а также исследовано влияние искажений комплекса на формирование орбитального состояния. В п. 4.3 изучены решеточные и орбитальные флуктуации, приводящие к спин-Пайерлсовскому состоянию, в соединении $TiPO_4$. В п. 4.4 изучен магнитоэлектрический эффект в ферромагнитном соединении Cu_2OSeO_3 . В п. 4.5 представлено исследование влияния локальной геометрии ионов V^{4+} в α - and β - $TeVO_4$ на их магнитные свойства. В п. 4.6

Эксперименты по Рамановскому рассеянию света и исследованию магнитной восприимчивости выполнены сотрудниками Физико-технического института низких температур им. Б. И. Веркина (г. Харьков, Украина) д. ф.-м. н. В. П. Гнездиловым и А. Афансьевым.

4.2 Влияние деформации координационного комплекса на орбитальное состояние $3d$ -иона

Напомним (см. п. 1.2.1), что для расчета собственных значений оператора $\hat{V} = \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{SO} + \hat{V}_{CF}$ используется полный ортонормированный набор антисимметричных функций атомного гамильтониана $\Psi(SLJM_J)$, отвечающих электронной конфигурации $nl^{n'}$. Функций $\Psi(SLJM_J)$ представляют собой линейные комбинации многоэлектронных детерминантных функций Слэттера $\Phi(1, 2, \dots, n')$ (цифрами обозначены одноэлектронные волновые функции $\psi_i(nl m_l m_s)$ для каждого nl -электрона). В качестве одноэлектронных волновых функций рассматриваются водородоподобные функции с эффективным параметром $a = Z_{eff}/n a_0$ [159]. Зная $\Psi(SLJM_J)$, можно рассчитать распределение электронной плотности в пространстве координационного комплекса для любого уровня энергии ε_i ($i = 1, 2, \dots, C_{2l}^{n'}$) используя стандартную формулу:

$$\rho_{\varepsilon_i}(\vec{r}) = |\Psi_i(SLJM_J)|^2 \quad (4.2)$$

Поскольку электронная плотность (4.2) является функцией радиус-вектора \vec{r} , то для ее визуализации объем координационного комплекса необходимо разбить на отдельные области и, в узлах полученной трехмерной сетки, рассчитать $\rho_{\varepsilon_i}(\vec{r})$. Кроме того, функция (4.2) параметрически зависит от эффективного заряда ядра Z_{eff} парамагнитного иона и структуры координационного комплекса.

Рассмотрим модельные координационные комплексы октаэдрической, пирамидальной и тетраэдрической симметрий с $3d^6$ -ионом в качестве иона-комплексобразователя. Положим эффективный заряд ядра равным $Z_{eff} = 6.5$, заряды лигандов – $q_{lig} = -2$, длины связей « $3d^6$ -ион – лиганд» – 2 Å, 1.95 Å и 1.7 Å, соответственно. Электронная плотность $\rho_{\varepsilon_i}(\vec{r})$ на рис. 4.2 показана зеленым цветом. Красные шары отмечают положения лигандов, синий – положение иона-комплексобразователя.

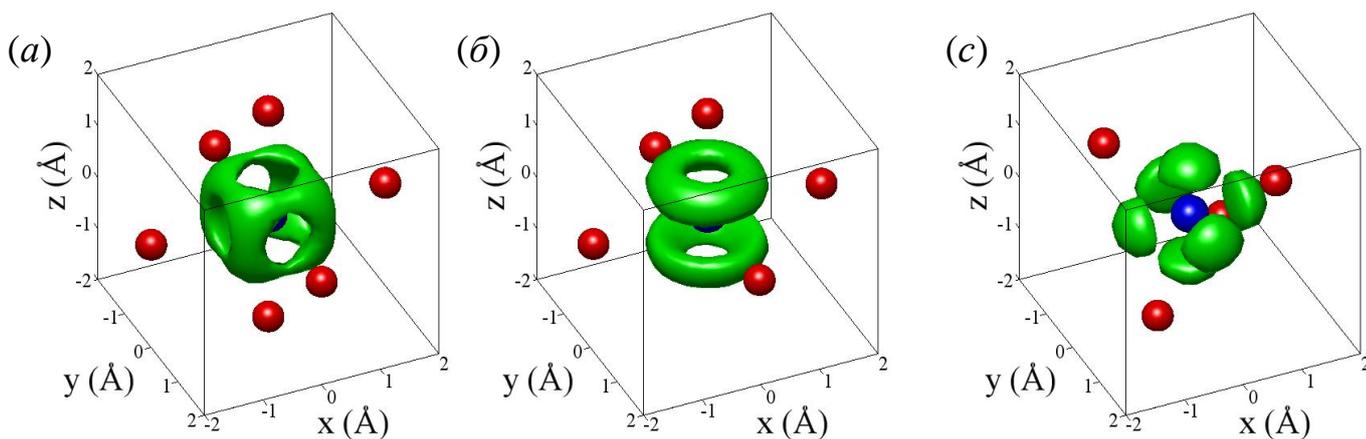


Рис. 4.2. Распределение электронной плотности $3d^6$ -иона в пространстве координационных комплексов: (а) октаэдрического; (б) пирамидального; (с) тетраэдрического.

Очевидно, что распределение электронной плотности отражает симметрию комплекса, а максимумы плотности располагаются в областях между лигандами. Отметим также, что при заданных параметрах комплексов электронная подсистема $3d^6$ -иона в точке $Z_{eff} = 6.5$ находится в высокоспиновом состоянии. Это означает, что наибольший вклад в волновую функцию, отвечающую основному уровню энергии, вносят состояния с высоким спином. Для того чтобы продемонстрировать это наглядно, выразим одноэлектронные функции $\psi_i(m_i)$ для $3d$ -электронов через линейные комбинации из набора d -функций $\{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}$:

$$\begin{aligned} \varphi(1) &= \frac{\sqrt{2}}{2}(d_{xz} - id_{yz}), & \varphi(-1) &= \frac{\sqrt{2}}{2}(d_{xz} + id_{yz}), \\ \varphi(2) &= \frac{\sqrt{2}}{2}(d_{x^2-y^2} + id_{xy}), & \varphi(-2) &= \frac{\sqrt{2}}{2}(d_{x^2-y^2} - id_{xy}), & \varphi(0) &= d_{z^2}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Преобразовывая собственные функции кристаллических термов $\Psi(SLJM_J) = \sum_{i=1}^{C'_{2l}} a_i \Phi_i$, где $\sum_{i=1}^{C'_{2l}} a_i^2 = 1$ к виду $\Psi(SLJM_J) = \sum_{i=1}^{C'_{2l}} b_i \Phi'_i$, где $\sum_{i=1}^{C'_{2l}} b_i^2 = 1$, получим выражение для собственной функции, в котором многоэлектронные состояния заполнены привычными d -функциями. Анализируя вес различных детерминантов Слэттера Φ'_i , входящих в состав базисной функции, можно предсказать формирова-

ние того или иного орбитального состояния. Например, в рассматриваемых случаях, базисные волновые функции выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\Psi_{oct}^{HS} &= 0.298 \cdot \psi(d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.298 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + \dots \\ \Psi_{pyr}^{HS} &= 0.337 \cdot \psi(d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.337 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + \\ &+ 0.161 \cdot \psi(d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}) + 0.161 \cdot \psi(d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{tet}^{HS} &= 0.249 \cdot \psi(d_{yz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}, d_{z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.249 \cdot \psi(d_{yz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}, d_{z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots\end{aligned}$$

Заметим, что распределение электронной плотности (рис. 4.2) формируется всей совокупностью детерминантных функций, соответствующих заданной электронной конфигурации и описывающих рассматриваемый кристаллический терм, однако основное влияние оказывают функции с максимальным весом. В данном случае, максимальным весом обладают состояния, заполнение которых отвечает правилам Хунда. В октаэдре и пирамиде состояния t_{2g} -симметрии $\{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$ заполнены полностью или наполовину, состояния e_g -симметрии $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$ – всегда частично. Напротив, в тетраэдрическом комплексе в первую очередь заполняются состояния, отвечающие e_g -симметрии.

Важно отметить, что орбитальное состояние иона-комплексобразователя формируется как под действием искажений, сопровождающихся изменением спинового состояния, так и под действием искажений при неизменном спиновом состоянии. Далее рассмотрены оба случая.

Пусть октаэдрический комплекс $[MO_6]$, состоящий из ионов кислорода с зарядами $q = -2$ и $3d^6$ -иона (например, Fe^{2+} , Co^{3+}), подвергается действию Ян-Теллеровских искажений обоих типов: $Q_2 = 0.48 \text{ \AA}$ и $Q_3 = 0.52 \text{ \AA}$ (см. табл. А1 приложения А). Зададим значения эффективного заряда ядра так, чтобы $3d^6$ -ион находился в трех разных спиновых состояниях. Например, в точке $Z_{eff} = 5.5$ $3d^6$ -ион находится в состоянии со спином $S = 0$, в точке $Z_{eff} = 6.2$ – в состоянии со спином $S = 1$, в точке $Z_{eff} = 7.0$ – со спином $S = 2$ (см. рис. 2.6 (в), рис. 2.7 (в)). В этих точках распределения электронной плотности $3d^6$ -иона выглядят так, как показано на рис. 4.3.

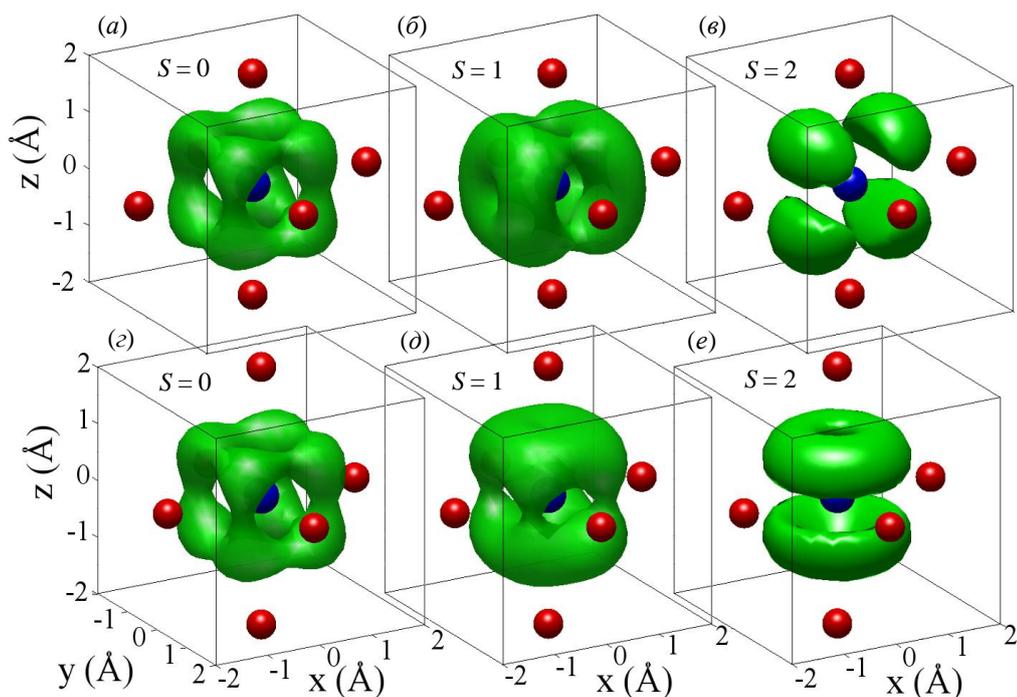


Рис. 4.3. Распределение электронной плотности $3d^6$ -иона в искаженном октаэдрическом комплексе в различном спиновом состоянии: (а) $Q_2 = 0.48 \text{ \AA}$, $Z_{eff} = 5.5$; (б) $Q_2 = 0.48 \text{ \AA}$, $Z_{eff} = 6.2$; (в) $Q_2 = 0.48 \text{ \AA}$, $Z_{eff} = 7.0$; (г) $Q_3 = 0.52 \text{ \AA}$, $Z_{eff} = 5.5$; (д) $Q_3 = 0.52 \text{ \AA}$, $Z_{eff} = 6.2$; (е) $Q_3 = 0.52 \text{ \AA}$, $Z_{eff} = 7.0$.

Искажения координационного комплекса при неизменном спиновом состоянии системы также перестраивают орбитальное состояние иона-комплексобразователя. Для иллюстрации этого утверждения рассмотрен эффект орбитальной перестройки электронной плотности $3d^6$ -иона, обусловленный Ян-Теллеровскими искажениями пирамидального комплекса ($Q_4/2 = 0.4 \text{ \AA}$, см. табл. А2 приложения А). Пусть $3d^6$ -ион расположен в центре базовой плоскости пирамиды, а ионы кислорода занимают позиции с координатами $(\pm 1.95 \text{ \AA}; 0)$ и $(0; \pm 1.95 \text{ \AA})$. Под действием искажений Q_4 -типа лиганды смещаются в точки с координатами $(\pm 1.55 \text{ \AA}; 0)$ и $(0; \pm 2.35 \text{ \AA})$. Если эффективный заряд ядра равен $Z_{eff} = 5.7$, то основное состояние $3d^6$ -иона отвечает состоянию с промежуточным спином во всем диапазоне искажений (рис. 2.17 (в)). На рис. 4.4 показано распределение электронной плотности, которое реализуется в базовой плоскости правильной ($Q_4 = 0$) и искаженной ($Q_4/2 = 0.4 \text{ \AA}$) пирамид. Видно, что карты электронной плотности принципиально различаются. В правильной пирамиде (рис. 4.4 (а)) наблюдается совершенно симметричная картина с четырьмя эк-

вивалентными максимумами электронной плотности, тогда как в искаженной пирамиде (рис. 4.4 (б)) реализуются только два симметричных, но более интенсивных, максимума в противоположных направлениях удлиненной диагонали ромба (ось y). Если провести аналогию с одноэлектронными d -функциями, то подобное искажение привело бы к замене исходной базисной функции, которая, в общем случае, представляет собой линейную комбинацию вырожденных d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей на d_{z^2} , как наиболее предпочтительную при данной симметрии. Поскольку в расчетах мы оперируем многоэлектронными функциями, то реальная картина намного сложнее и не так наглядна, как в одноэлектронном случае.

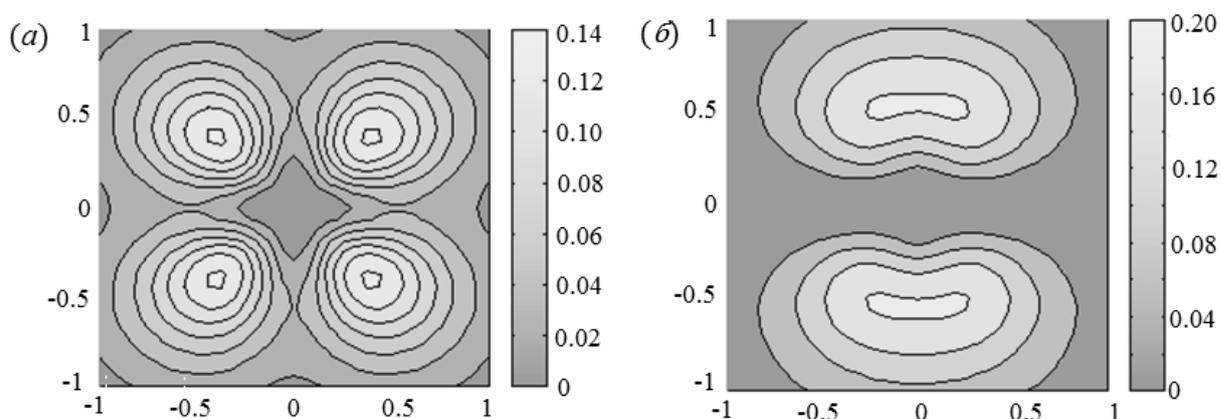


Рис. 4.4. Распределение электронной плотности $3d^6$ -иона в базовой плоскости пирамиды для $Z_{eff} = 5.7$: (а) – правильный пирамидальный комплекс; (б) искаженный пирамидальный комплекс $Q_4/2 = 0.4 \text{ \AA}$. Цветовая шкала отражает электронную плотность в долях электрона.

Ранее (см. п. 2.1, 2.2.4, 2.4) упоминалось, что причиной деформации кристаллической структуры могут быть внешнее гидростатическое или внутреннее химическое давление, а также температурные флуктуации. Последний случай наиболее интересен, так как инициирует возникновение однородных деформаций структуры, развитие уже имеющихся низкосимметричных искажений, а также появление дополнительных искажений. Примером такой системы могут служить соединения кубических кобальтитов с перовскитоподобной структурой $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$). Под действием температуры оба соединения демонстрируют спиновые переходы типа $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$, возникающие в результате нарастания искажений различной симметрии

(см. рис. 2.8). В обоих случаях распределение электронной плотности также испытывает перестройку, что приводит к переориентации орбитального состояния. На рис. 4.5 показана эволюция электронной плотности соединения LaCoO_3 (рис. 4.5 (a), (б), (в)) и GdCoO_3 (рис. 4.5 (з), (д), (е)). Видно, что в одинаковом спиновом состоянии (HS) ионы Co^{3+} имеют совершенно разное орбитальное состояние, что объясняется разной деформацией координационных комплексов: при практически равных искажениях типа Q_1 и Q_6 соединение LaCoO_3 подвергается искажениям Ян-Теллеровского (Q_2 и Q_3) и тригонального типов (Q_4 и Q_5).

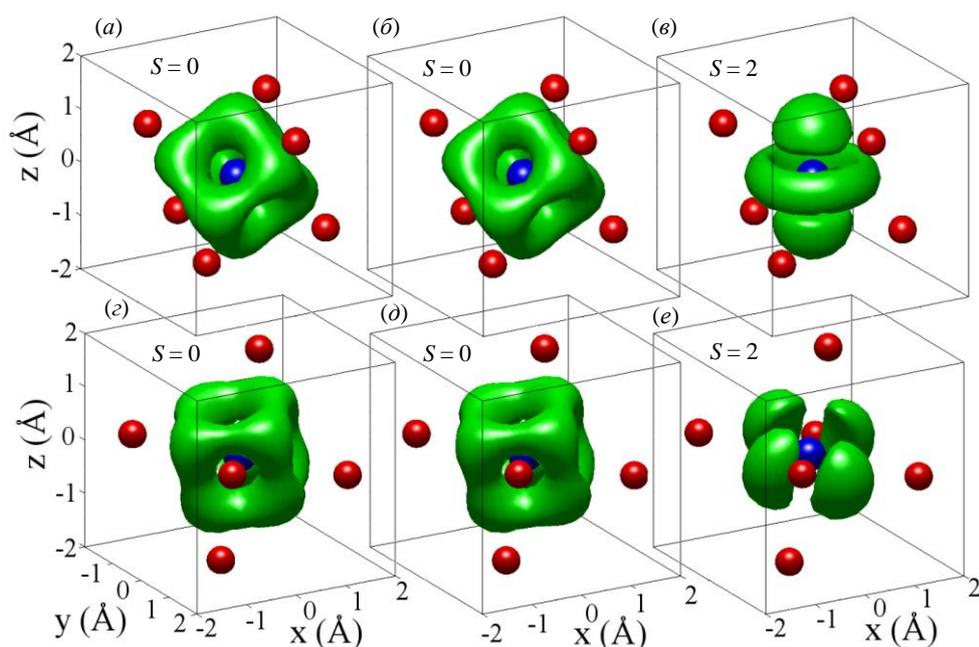


Рис. 4.5. Распределение электронной плотности иона Co^{3+} в октаэдрических комплексах соединений $R\text{CoO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Gd}$) при разных температурах: (a) LaCoO_3 , $T = 20$ К; (б) LaCoO_3 , $T = 500$ К; (в) LaCoO_3 , $T = 600$ К; (з) GdCoO_3 , $T = 133$ К; (д) GdCoO_3 , $T = 573$ К; (е) GdCoO_3 , $T = 773$ К.

В заключение еще раз подчеркнем, реальное распределение электронной плотности многоэлектронной функции является намного более сложным, чем у одноэлектронных функций. Тем не менее, основываясь на визуализированной картине электронной плотности и явном виде собственных функций парамагнитного иона можно, пользуясь правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена, прогнозировать упорядочение магнитной системы.

4.3 Решеточные и орбитальные флуктуации в TiPO_4

Соединения со спиновыми цепочками и сильным спин-решеточным взаимодействием являются хорошими материалами для спектроскопического исследования квантовых кооперативных явлений, обусловленных взаимодействием электронных и решеточных степеней свободы [160, 161, 162]. Вместо дальнедействующего магнитного порядка магнитоупругое взаимодействие может индуцировать кооперативное изменение решеточных и магнитных степеней свободы путем понижения общей энергии системы [163]. В результате знакопеременных структурных искажений возникает, так называемый, спин-Пайерлсовский (SP) переход, который приводит к формированию связанных пар магнитных ионов с синглетным основным состоянием пары и со спиновой щелью между основным синглетным и возбужденным триплетным состояниями. Экспериментально это проявляется в возникновении сравнительно слабых сверхструктурных рефлексов, обусловленных удвоением элементарной ячейки, а также в виде особенности на кривой магнитной восприимчивости, связанной с образованием щели между немагнитным основным состоянием и энергетически более высоким магнитным триплетным возбуждением. Переходы между хорошо определенными синглетными и триплетными состояниями димеризованной фазы и спионными возбуждениями в однородном состоянии можно наблюдать при изменении температуры или конкуренции магнитных взаимодействий. Подобные эффекты впервые наблюдались в первом неорганическом спин-Пайерлсовском соединении CuGeO_3 [164]. Позже, в работах [165, 166, 167], эффект димеризации наблюдался в соединениях TiOX ($X = \text{Br}, \text{Cl}$). Совсем недавно спин-Пайерлсовский переход был обнаружен при $T_{SP} = 74$ К в антиферромагнитной квази-одномерной системе TiPO_4 [168] со спином $s = 1/2$.

Соединение TiPO_4 при комнатной температуре кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой симметрии C_{2cm} (№63) с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке $Z = 4$ (рис. 4.6). Видно, что основной структурной единицей TiPO_4 являются координационные октаэдры $[\text{TiO}_6]$ с трехвалентным титаном в качестве иона-комплексообразователя, связанные ребрами

базовой плоскости и формирующие цепочки, вытянутые вдоль кристаллографической оси c . Ионы Ti^{3+} имеют электронную конфигурацию $3d^1$ и спин $s = 1/2$. Температурные измерения магнитной восприимчивости [168] выявили доминирующее антиферромагнитное взаимодействие между ближайшими ионами Ti^{3+} с обменной константой $J_{nn} = 965$ К, а также обменное взаимодействие между следующими за ближайшими соседями $J_{nmm} = 1.4$ К и межцепочечное взаимодействие $J_{ic} = 20$ К. Учитывая соотношение между обменными константами, можно считать, что данная система является квазиодномерной.

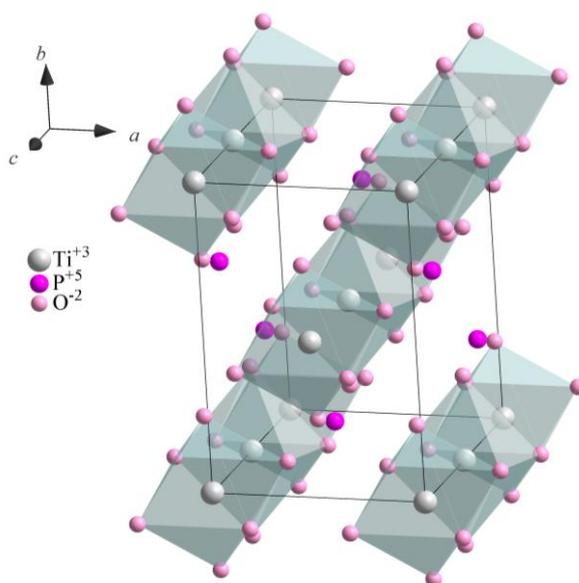


Рис. 4.6. Элементарная ячейка соединения TiPO_4 в высокотемпературной фазе.

Результаты эксперимента по неупругому Рамановскому рассеянию света в TiPO_4 продемонстрировали выраженные аномалии фононных частот и магнитного рассеяния, а также позволили получить величину АФМ внутрицепочечного обменного взаимодействия в низкотемпературной спин-Пайерлсовской фазе – $J_{nn} = 620$ К. Оказалось, что эта величина в 1.5 раза меньше, чем в высокотемпературной фазе ($J_{nn} = 965$ К). Последнее обстоятельство заставляет предположить, что SP фазовый переход первого рода сопровождается орбитальной переориентацией ионов Ti^{3+} , которая приводит к изменению величины суперобмена в соответствии с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена. Отметим, что полуэмпирические расчеты, приведенные ниже, подтверждают это предположение.

При понижении температуры TiPO_4 претерпевает два фазовых перехода при $T^* = 111$ К и $T_{SP} = 74$ К. Первый переход связан с переходом от однородного антиферромагнитного состояния к несоразмерной димеризованной спиновой цепочке, второй – со спин-Пайерлсовской нестабильностью и понижением группы симметрии соединения $Cmcm \rightarrow Pmmn$. Оценка спиновой щели для димеризованной (несоразмерной) фазы, полученная путем подгонки температурной зависимости магнитной восприимчивости, дала величину $\Delta = 830$ (425) К [168]. Между тем, исследования кристаллической структуры соединения методом неупругого рассеяния нейтронов [169] не выявили очевидных доказательств структурного перехода при понижении температуры. Это может свидетельствовать о малой величине искажений, находящихся за пределами чувствительности эксперимента. Данное наблюдение подчеркивает очевидное противоречие между малостью искажений и достаточно высокой температурой спин-Пайерлсовского перехода, которая подразумевает сильное спин-решеточное взаимодействие. Кроме того, следует отметить сильное отклонение отношения $2\Delta/T_{SP}$ от стандартного значения, предсказываемого теорией Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), что указывает на другие немагнитоупругие вклады в механизм спин-Пайерлсовского перехода в TiPO_4 .

Исследования фононных спектров методом неупругого Рамановского рассеяния света показали, что в окрестности 3430 cm^{-1} (рис. 4.7) наблюдается сигнал высокой интенсивности, возникновение которого нельзя соотнести с фононными колебаниями либо с процессом магнитного рассеяния. Тем не менее, можно предположить данная линия является проявлением перехода между кристаллическими термами и связана с орбитальной перестройкой электронной структуры соединения, индуцированной спин-Пайерлсовской нестабильностью.

Чтобы изучить эффект необычной перестройки орбитальной системы в TiPO_4 , были построены энергетические диаграммы (рис. 4.8). Для расчетов использованы кристаллографические данные, полученные при 295 К (высокотемпературная фаза) и 100 К (низкотемпературная фаза) [168]. Диапазон изменения эффективного заряда ядра - $2 \leq Z_{eff}^{\text{Ti}^{3+}} \leq 4$, где максимальное значение есть величина эффективного заряда

ядра для свободного иона $Z_{eff}^{Ti^{3+}} = 4$ [8]. Учитывая то, что лиганды – ионы двухвалентного кислорода, - заряды лигандов равны $q^{O^{2-}} = -2$. Константа спин орбитального взаимодействия зависит от Z_{eff} (1.11) и для свободного иона Ti^{3+} равна $\xi^{Ti^{3+}} = 120 \text{ cm}^{-1}$.

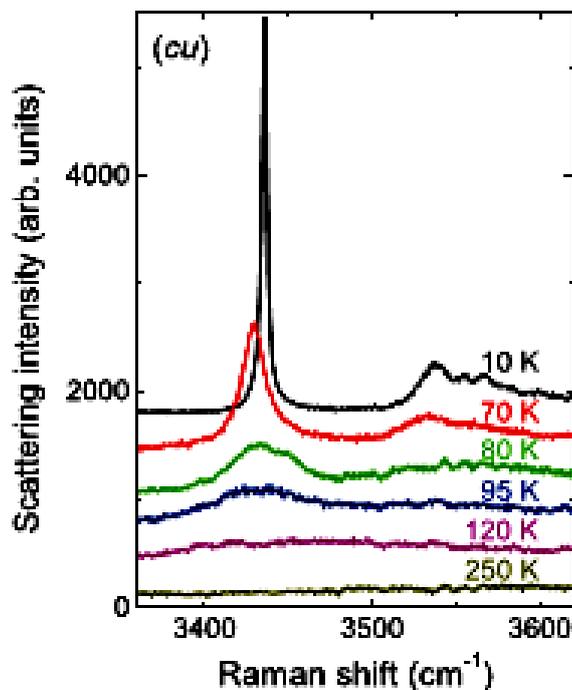


Рис. 4.7. Высокоэнергетическая мода в спектре Рамановского рассеяния света 3430 cm^{-1} , полученная при различных температурах в *ci*-поляризации.

На энергетической диаграмме, рассчитанной для кристаллографических данных [168] при 295 К (рис. 4.8), показаны основной и первый возбужденный кристаллические уровни энергии иона Ti^{3+} . Горизонтальной пунктирной линией отмечена экспериментально найденная величина первого возбужденного уровня энергии ($E^{exp} = 3430 \text{ cm}^{-1}$). Очевидно, что точка $Z_{eff}^* = 3.68$ представляет собой критическую величину, в окрестности которой первый возбужденный уровень практически совпадает с основным, так что можно ожидать смешивания орбитальных состояний. Действительно, на рис. 4.9 представлен анализ волновых функций в терминах *d*-функций, отвечающих основному и первому возбужденному уровням энергии. Видно, что в интервале значений $Z_{eff} > Z_{eff}^*$, орбитальное состояние основного уровня

представляет собой линейную комбинацию волновых функций $d_{z^2-x^2}$ и d_{z^2} . Напротив, в интервале $Z_{eff} < Z_{eff}^*$, основное орбитальное состояние состоит преимущественно из d_{xy} -функций. В то же время, первый возбужденный уровень демонстрирует прямо противоположную тенденцию, что свидетельствует об изменении орбитального состояния в окрестности точки $Z_{eff}^* = 3.68$.

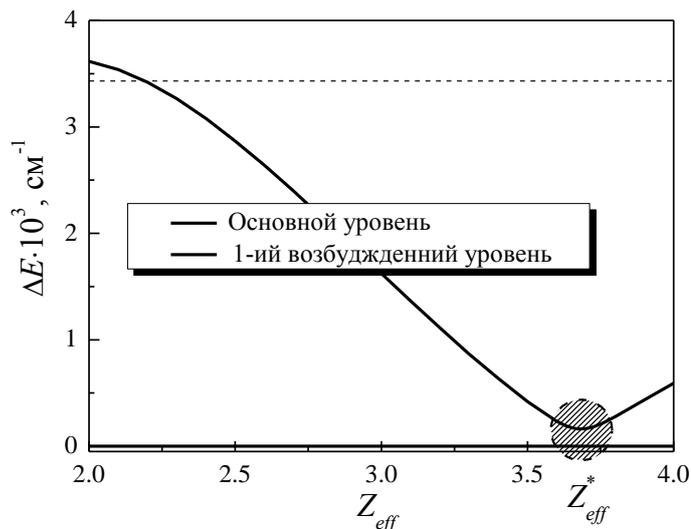


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма $\Delta E = f(Z_{eff})$, рассчитанная для основного и первого возбужденного уровней энергии Ti^{3+} .

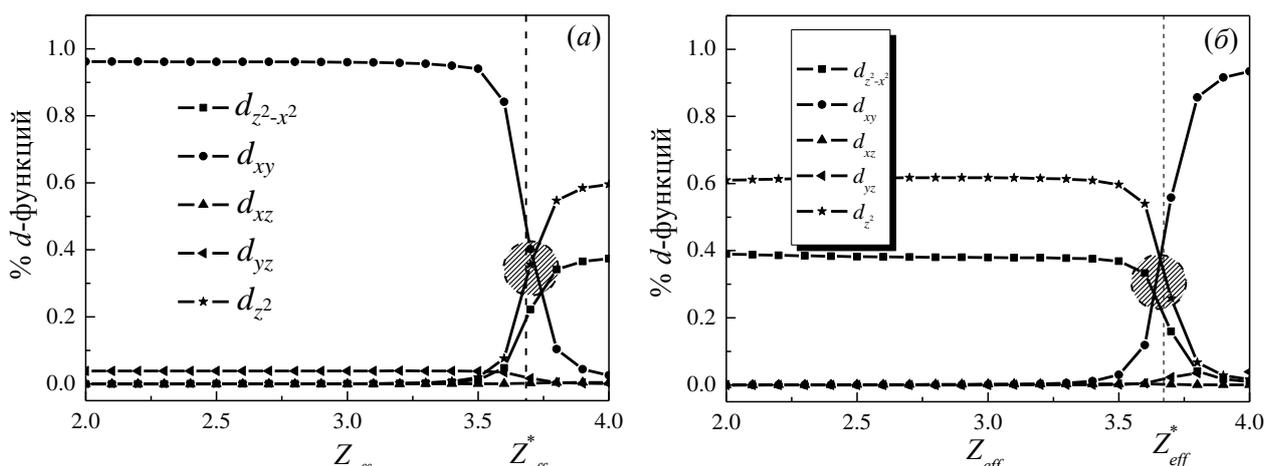


Рис. 4.9. Анализ состава волновых функций, отвечающих основному (а) и первому возбужденному (б) уровням энергии. Критическая точка - $Z_{eff}^* = 3.68$. При расчетах использована система координат кристалла.

Процесс димеризации был промоделирован с помощью смещения иона Ti^{3+} в октаэдре вдоль цепочки димеров. На рис. 4.10 показано поведение первого возбужденного уровня в зависимости от величины смещения иона титана ($\delta_{Ti} = (0, -0.019, 0.1) \text{ \AA}$; $(0, -0.038, 0.2) \text{ \AA}$; $(0, -0.057, 0.3) \text{ \AA}$). Видно, что точка случайного вырождения исчезает уже при смещении Ti^{3+} на $\delta_{Ti} = 0.12 \text{ \AA}$ (т. е. $Z_{eff}^* \rightarrow 4$). Анализ орбитальных состояний свидетельствует о том, что после димеризации основным состоянием остается d_{xy} -функция. Учитывая то, что Z_{eff} в кристаллическом поле понижается по сравнению с его величиной для свободного иона, такое состояние может быть реализовано даже при минимальной величине смещения δ_{Ti} .

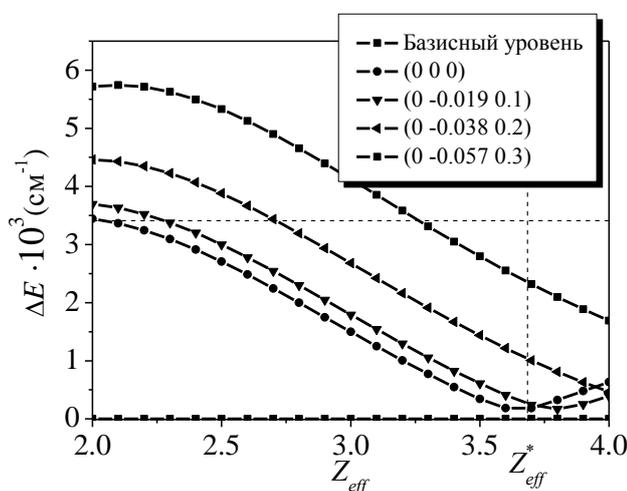


Рис. 4.10. Эволюция первого возбужденного кристаллического уровня в зависимости от смещения иона Ti^{3+} вдоль оси димеризации. В круглых скобках отмечены декартовы координаты иона Ti^{3+} .

Распределение электронной плотности, реализующееся при изменении эффективного заряда ядра, показано на рис. 4.11. При $Z_{eff} > Z_{eff}^*$ (рис. 4.11 (а)) электронное состояние может быть приближенно описано волновой функцией $d_{z^2-x^2}$, у которой две пары лепестков направлены вдоль осей a и c . Экспериментальным подтверждением этому факту могут служить рентгеноструктурные исследования монокристалла $TiPO_4$ в высокотемпературной фазе между 295 К и 90 К [168]. На рис. 4.11 (б) представлено распределение электронной плотности для основного орбитального состояния в спин-Пейерлсовской фазе. Установлением нового орбитального порядка

d_{xy} -типа может объяснить необычное удлинение параметров решетки в направлениях a и b при понижении температуры, которое наиболее сильно проявляется между температурами T^* и T_{SP} и прекращается ниже T_{SP} [168].

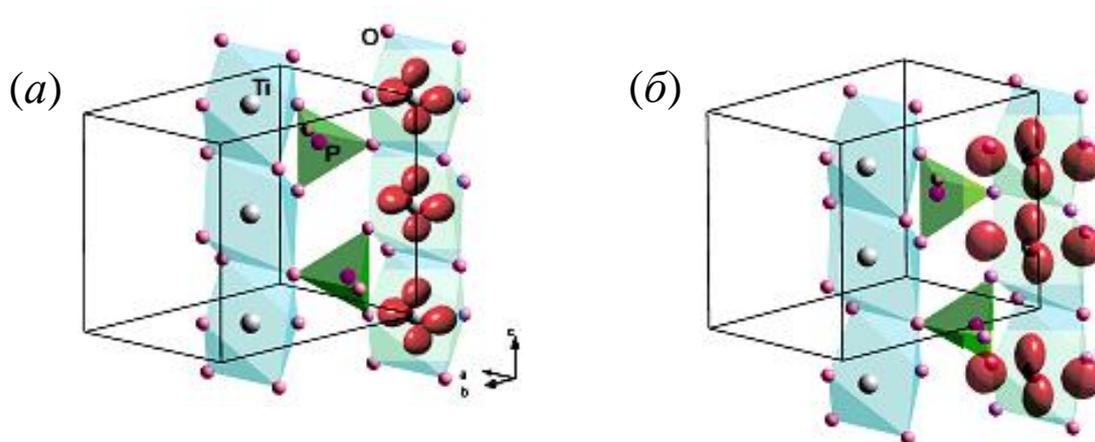


Рис. 4.11. (а) Орбитальное упорядочение в высокотемпературной фазе $T > T^*$. (б) Орбитальное упорядочение в спин-Пайерлсовской фазе $T < T_{SP}$.

Кроме того, случайное вырождение кристаллических уровней имеет динамический аспект. Зависимость адиабатического потенциала от смещения ионов Ti^{3+} вдоль цепочки димеров, рассчитанная при $Z_{eff} > Z_{eff}^*$, имеет минимум, когда ион находится в центре октаэдра. В точке вырождения электронных уровней $Z_{eff} = Z_{eff}^*$ минимум исчезает. Когда же величина эффективного заряда ядра титана становится меньше Z_{eff}^* , адиабатический потенциал становится двухямным, причем второй минимум отвечает смещенному положению иона Ti^{3+} из центра октаэдра. При этом вырождение электронных уровней исчезает. Иными словами, случайное вырождение орбитальных состояний является причиной Ян-Теллеровской неустойчивости, которая, с одной стороны, может индуцировать коллективные Ян-Теллеровские искажения с равномерным распределением ионов Ti^{3+} , с другой стороны, привести к смещениям ионов Ti^{3+} , сопровождающимся димеризацией магнитной подсистемы соединения $TiPO_4$. В первом случае реализуется сценарий стандартного кооперативного эффекта Яна-Теллера, в результате которого все ионы титана смещаются из центра октаэдра вдоль оси c , сохраняя эквидистантность. Наличие же магнитуруго-

го взаимодействия может привести к реализации второго сценария. В этом случае снижение энергии достигается за счет того, что магнитная подсистема, действуя против Кулоновского отталкивания, нарушает эквидистантность, образуя из ионов титана немагнитные димеры. Эксперимент по Рамановскому рассеянию света показывает, что реализуется второй вариант.

Таким образом, взаимодействие орбитальной и магнитной подсистем, а также орбитальная нестабильность усиливают вероятность реализации SP-перехода значительно повышая его температуру T_{SP} , которая оказывается гораздо выше, чем ожидалось при чисто магнитоупругом механизме. Аномальное возрастание спиновой щели между основным синглетным и возбужденным триплетным состояниями объясняется дополнительными, немагнитоупругими, вкладами в ее формирование – обменным взаимодействием и переориентацией орбитального состояния.

4.4 Магнитоэлектрический эффект в ферримагнитном Cu_2OSeO_3

В сложном оксиде меди Cu_2OSeO_3 при температуре $T_C = 60$ К реализуется ферримагнитное упорядочение и наблюдается линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект, не сопровождающийся спонтанными искажениями кристаллической структуры ниже T_C [170, 171]. Последнее обстоятельство вызывает массу вопросов, так как считается, что МЭ проявляется в изменении диэлектрической постоянной при температуре магнитного упорядочения или в магнитном поле и сопровождается структурным и магнитным фазовым переходами [172, 173]. Интерес к магнитоэлектрикам возобновился сравнительно недавно в связи с обнаружением большого числа мультиферроиков нового типа [174, 175]. Однако, несмотря на большое число теоретических и экспериментальных работ, посвященных проблеме мультиферроичности, в настоящее время не существует сколько-нибудь внятной модели, объясняющей физическую природу наблюдаемой зависимости диэлектрической константы от спиновой структуры соединения и приложенного магнитного поля [176].

При комнатной температуре соединение Cu_2OSeO_3 кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой симметрии $P2_13$ [171, 177, 178]. В пара-

магнитной фазе данная пространственная группа не допускает электрической поляризации, тогда как в магнитоупорядоченном состоянии разрешается линейный магнитоэлектрический эффект. Исследования структуры Cu_2OSeO_3 методами рентгеновской и нейтронной порошковой дифракций [171] не обнаружили заметных структурных искажений в магнитоупорядоченном состоянии, т. е. образец остается кубическим вплоть до 10 К, а МЭ эффект в Cu_2OSeO_3 не связан с искажениями кристаллической решетки соединения в ниже T_C . Альтернативным механизмом, ответственным за возникновения магнитоэлектричества, принято считать редко реализующийся в природе «электронный механизм», связанный с перестройкой электронной подсистемы кристалла под действием температуры [179]. Для выяснения природы МЭ эффекта в соединении Cu_2OSeO_3 выполнен симметричный анализ возможных магнитоупорядоченных структур, методом МТКП исследована локальная анизотропия ионов меди.

4.4.1 Структурные и магнитные особенности Cu_2OSeO_3

В элементарной ячейке Cu_2OSeO_3 содержится восемь формульных единиц ($Z = 8$) [171-178], при этом ионы Cu^{2+} расположены в позициях двух типов (рис. 4.2): ионы Cu(I) с позиционной симметрией C_3 – в позициях $4a$ (голубые полиэдры), ионы Cu(II) – в позиции общего типа $12b$ (желтые полиэдры). Топология магнитных связей определяется практически неискаженными тригональными бипирамидами $[\text{Cu(I)O}_5]$ и сильно искаженными квадратными пирамидами $[\text{Cu(II)O}_5]$ (рис. 4.12). Структура Cu_2OSeO_3 характеризуется тем, что практически все углы связей Cu–O–Cu близки к 90° . что, в соответствие с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена, обуславливает ферромагнитное взаимодействие [180, 181]. Кроме того, пары связей Cu–O–Cu являются сильно асимметричными, либо уединенными, обеспечивая возникновение сильного взаимодействия Дзялошинского-Мория.

Не смотря на существование 16 подрешеток, магнитные взаимодействия в Cu_2OSeO_3 (в приближении ближайших соседей) могут быть описаны с помощью четырех обменных интегралов: двух – между ионами Cu(I)–Cu(II) и двух – между ио-

нами Cu(II)–Cu(II). Обменное взаимодействие между ближайшими ионами Cu(I)–Cu(I) пренебрежимо мало.

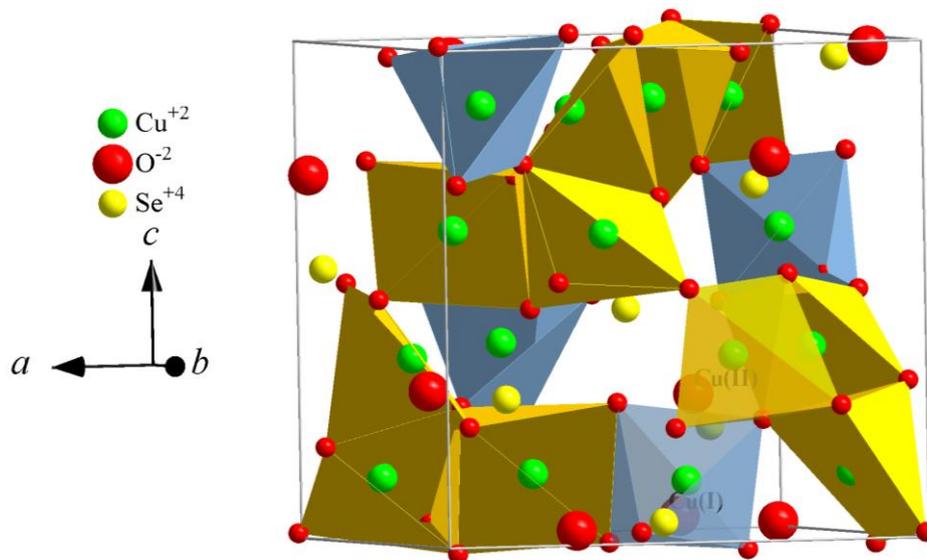


Рис. 4.12. Элементарная ячейка соединения Cu_2OSeO_3 [182].

Детальное исследование расстояний и углов кристаллической структуры Cu_2OSeO_3 показало, что между ионами меди существуют следующие типы обменных интегралов:

- (1) $J_F^{(I,II)} - \{\text{Cu(I)}-(\text{O1}+\text{O3})-\text{Cu(II)}\}$ с общей длиной связи 3.049 \AA ;
- (2) $J_{AF}^{(I,II)} - \{\text{Cu(I)}-\text{O2}-\text{Cu(II)}\}$ с длиной связи 3.304 \AA ;
- (3) $J_F^{(II,II)} - \{\text{Cu(II)}-(\text{O2}+\text{O4})-\text{Cu(II)}\}$ с длиной связи 3.054 \AA ;
- (4) $J_{AF}^{(II,II)} - \{\text{Cu(II)}-\text{O1}-\text{Cu(II)}\}$ с длиной связи 3.226 \AA .

Здесь ФМ обмен $J_F < 0$, АФМ обмен $J_{AFM} > 0$. Заметим, что в настоящее время не существует соглашения о величине критического угла в цепочке Cu–O–Cu, при котором магнитный обмен изменяет знак [180 – 183]. Следовательно, предположение о том, что обменное взаимодействие между парой ионов Cu(I)–Cu(II) (3.049 \AA) является ферромагнитным, должно быть подтверждено дальнейшими расчетами.

Для анализа симметрии магнитных степеней свободы мы ввели линейные комбинации спинов \vec{s}_α подрешетки Cu(I) и спинов $\vec{s}_\alpha^{(i)}$ подрешеток Cu(II), где $\alpha = 1 \div 4$, а индекс $i = 1, 2, 3$ нумерует три группы по 4 иона Cu(II) (рис. 4.12).

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{(I)} &= (\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \vec{s}_4)/4; & \vec{F}^{(i)} &= (\vec{s}_1^{(i)} + \vec{s}_2^{(i)} + \vec{s}_3^{(i)} + \vec{s}_4^{(i)})/4; \\
\vec{L}_1 &= (\vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_3 - \vec{s}_4)/4; & L_1^{(i)} &= (\vec{s}_1^{(i)} + \vec{s}_2^{(i)} - \vec{s}_3^{(i)} - \vec{s}_4^{(i)})/4; \\
\vec{L}_2 &= (\vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{s}_3 - \vec{s}_4)/4; & L_2^{(i)} &= (\vec{s}_1^{(i)} - \vec{s}_2^{(i)} + \vec{s}_3^{(i)} - \vec{s}_4^{(i)})/4; \\
\vec{L}_3 &= (\vec{s}_1 - \vec{s}_2 - \vec{s}_3 + \vec{s}_4)/4; & L_3^{(i)} &= (\vec{s}_1^{(i)} - \vec{s}_2^{(i)} - \vec{s}_3^{(i)} + \vec{s}_4^{(i)})/4; \\
\vec{F}_{(II)} &= \vec{F}^{(1)} + \vec{F}^{(2)} + \vec{F}^{(3)}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Здесь $\vec{F}_{(I)}$ и $\vec{F}_{(II)}$ - векторы ферромагнетизма подрешеток Cu(I) и Cu(II). В случае магнитного перехода второго рода возможные магнитные структуры могут быть классифицированы с помощью НП группы симметрии кристалла в парамагнитной фазе. Базисные функции НП составлены из декартовых компонент векторов (4.4) (табл. Б1 приложения Б).

На основании данных табл. Б2 обменная часть магнитного гамильтониана в приближении ближайших соседей имеет вид:

$$\begin{aligned}
H &= 4 \cdot \left\{ (J_F^{(I,II)} + J_{AF}^{(I,II)}) \left[\vec{F}_{(I)} \cdot \vec{F}_{(II)} + L_3 \cdot L_3^{(2)} + L_2 \cdot L_2^{(3)} + L_1 \cdot L_1^{(1)} \right] + \right. \\
&+ (J_F^{(I,II)} - J_{AF}^{(I,II)}) \left[L_3 \cdot (L_3^{(1)} + L_3^{(3)}) + L_2 \cdot (L_2^{(2)} + L_2^{(1)}) + L_1 \cdot (L_1^{(3)} + L_1^{(2)}) \right] + \\
&+ (J_F^{(II,II)} + J_{AF}^{(II,II)}) \left[(F^{(1)} \cdot F^{(3)} + F^{(2)} \cdot F^{(3)} + F^{(1)} \cdot F^{(2)}) + L_3^{(1)} \cdot L_3^{(3)} + L_2^{(2)} \cdot L_2^{(1)} + L_1^{(3)} \cdot L_1^{(2)} \right] + \\
&\left. + (-J_F^{(II,II)} + J_{AF}^{(II,II)}) \left[L_3^{(2)} \cdot (L_3^{(1)} + L_3^{(3)}) + L_2^{(3)} \cdot (L_2^{(2)} + L_2^{(1)}) + L_1^{(1)} \cdot (L_1^{(3)} + L_1^{(2)}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Из гамильтониана (4.5) следует, что ферромагнитное упорядочение в соединении Cu_2OSeO_3 возникает при выполнении условия:

$$J_F^{(II,II)} + J_{AF}^{(II,II)} - J_F^{(I,II)} - J_{AF}^{(I,II)} < 0 \tag{4.6}$$

Топология магнитных связей определяет некоторые особенности главного обменного магнитного вклада в диэлектрическую константу. Если ферромагнитное состояние является основным, то оно должно содержать две конкурирующие части, возникающие благодаря инвариантам $\vec{F}_{(I)} \cdot \vec{F}_{(II)}$ и $\vec{F}_{(II)}^2$. Вероятно, эта конкуренция может служить объяснением необычной температурной зависимости диэлектрической восприимчивости Cu_2OSeO_3 ниже T_C (см. рис. 6а в [171]).

4.4.2 Локальная магнитная анизотропия в Cu_2OSeO_3

В Cu_2OSeO_3 кислородное окружение каждой Cu–Cu магнитной связи допускает взаимодействие Дзялошинского-Мория. Стандартная оценка величины взаимодействия Дзялошинского-Мория ($D \sim (\Delta g/g)J$, где $\Delta g = g - g_0$, $g_0 = 2$ - величина g-фактора для свободного электрона, J - величина обменной константы) показала, что наиболее сильное отклонение величины g-фактора возникает в сильно искаженных квадратных пирамидах $[\text{Cu}(\text{II})\text{O}_5]$. В ФМ фазе с векторами ферромагнетизма $\vec{F}_{(I)}$ и $\vec{F}_{(II)}$, направленными вдоль оси (111) (см. рис. 5b в [171]) почти все компоненты всех типов векторов антиферромагнетизма $\vec{L}_1, \vec{L}_2, \vec{L}_3$ индуцируются с помощью взаимодействия Дзялошинского-Мория. Соответствующие инварианты в гамильтониане могут быть легко получены с помощью табл. Б1. Только две операции симметрии, 3_{111} и 3_{111}^{-1} , сохраняются в результате магнитного упорядочения (унитарная подгруппа магнитной группы – R_3 [171]). При этом позиции ионов меди Cu(I) и Cu(II) разбиваются на два и четыре независимых множества, соответственно. Например, имеется два набора позиций Cu(I): первый набор содержит только один ион меди, второй – три иона. Можно показать, что трехкомпонентные параметры порядка, соответствующие различным наборам, имеют различные величины максимального магнитного момента, приводящие к появлению взаимодействия Дзялошинского-Мория. Благодаря последнему обстоятельству, а также вследствие подгибов спинов за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория в Cu_2OSeO_3 чистый ферромагнитный момент подавляется, что реально наблюдается в работе [171].

Для проверки выводов симметричного анализа методом МТКП исследована локальная магнитная анизотропия для четырехкратной Cu(I) и двенадцатикратной Cu(II) позиций ионов меди. Используя кристаллографические данные соединения Cu_2OSeO_3 [182], рассчитаны значения \hat{g} -тензора, и диагонализированного \hat{g} -тензора, а также компоненты векторов, определяющих направления главных осей. Расчеты выполнены для $Z_{eff}^{\text{Cu}^{2+}} = 7.0$, что составляет примерно 15% от $Z_{eff}^{\text{Cu}^{2+}} = 8.2$ для свободного иона меди. В соответствии с результатами анализа кристаллографической

структуры Cu_2OSeO_3 , координационный комплекс $[\text{Cu(I)}\text{O}_5]$ менее искажен, чем $[\text{Cu(II)}\text{O}_5]$. Диагональные компоненты $\hat{g}^{(I)}$ -тензора, рассчитанного для подсистемы ионов Cu(I) , равны друг другу, т. е. $g_{\mu\mu}^{(I)} = 2.1352$, а наличие недиагональных составляющих определяет анизотропию магнитного момента Cu(I) . Недиagonальные компоненты равны по модулю, но различаются по знаку для разных позиций ионов Cu(I) – $|g_{\mu\nu}^{(I)}| = 0.0694$, где $\mu, \nu = x, y, z$. Компоненты диагонализированного \hat{g} -тензора для всех четырех ионов Cu(I) , в свою очередь, равны $\tilde{g}_{xx}^{(I)} = 1.9963$ и $\tilde{g}_{yy}^{(I)} = \tilde{g}_{zz}^{(I)} = 2.2046$. Поскольку две последние компоненты равны, то определить направление (в данном случае, директор) вектора намагниченности не возможно без дополнительного исследования константы анизотропии 4-го порядка.

Проекции магнитного момента подсистемы Cu(I) имеют вид:

$$\begin{cases} M_x^{(I)} = g_{xx}^{(I)}F_x + g_{xy}^{(I)}L_{1y} + g_{xz}^{(I)}L_{2z}; \\ M_y^{(I)} = g_{yx}^{(I)}L_{1x} + g_{yy}^{(I)}F_y + g_{yz}^{(I)}L_{3z}; \\ M_z^{(I)} = g_{zx}^{(I)}L_{2x} + g_{zy}^{(I)}L_{3y} + g_{zz}^{(I)}F_z. \end{cases} \quad (4.7)$$

Заметим, что векторы слабого антиферромагнетизма всегда вносят вклад в магнитный момент при отличных от нуля недиагональных компонентах \hat{g} -тензора.

Комплекс $[\text{Cu(II)}\text{O}_5]$ имеет более низкую симметрию, так что все диагональные значения $\hat{g}^{(II)}$ -тензора различны: $g_{xx}^{(II)} = 2.1414$, $g_{yy}^{(II)} = 2.2220$, $g_{zz}^{(II)} = 2.0352$. Что касается недиагональных компонент, то между ними выполняются следующие соотношения: $|g_{xy}^{(II)}| = |g_{yx}^{(II)}| = 0.1416$, $|g_{xz}^{(II)}| = |g_{zx}^{(II)}| = 0.0116$, $|g_{yz}^{(II)}| = |g_{zy}^{(II)}| = 0.0308$.

Компоненты диагонализированного \hat{g} -тензора равны: $\tilde{g}_{xx}^{(II)} = 2.3323$, $\tilde{g}_{yy}^{(II)} = 2.0238$, $\tilde{g}_{zz}^{(II)} = 2.0425$.

Проекции магнитного момента подсистемы Cu(II) представляют собой сумму диагональных элементов соответствующего произведения двух матриц, а именно:

$$\begin{aligned}
M_x^{(\text{II})} &= \text{Sp} \left\{ \hat{g}^{(\text{II})} \cdot \begin{pmatrix} F_x^{(3)} & L_{2z}^{(2)} & L_{1y}^{(1)} \\ L_{1y}^{(3)} & F_x^{(2)} & L_{2z}^{(1)} \\ L_{2z}^{(3)} & L_{1y}^{(2)} & F_x^{(1)} \end{pmatrix} \right\}, \\
M_y^{(\text{II})} &= \text{Sp} \left\{ \hat{g}^{(\text{II})} \cdot \begin{pmatrix} F_y^{(1)} & L_{1x}^{(3)} & L_{3z}^{(2)} \\ L_{3z}^{(1)} & F_y^{(3)} & L_{1x}^{(2)} \\ L_{1x}^{(1)} & L_{3z}^{(3)} & F_y^{(2)} \end{pmatrix} \right\}, \\
M_z^{(\text{II})} &= \text{Sp} \left\{ \hat{g}^{(\text{II})} \cdot \begin{pmatrix} F_z^{(2)} & L_{3y}^{(1)} & L_{2x}^{(3)} \\ L_{2x}^{(2)} & F_z^{(1)} & L_{3y}^{(3)} \\ L_{3y}^{(2)} & L_{2x}^{(1)} & F_z^{(3)} \end{pmatrix} \right\}, \text{ где } \hat{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Используя табл. Б1, можно показать, что при преобразованиях операций симметрии пространственной группы $P2_13$ парамагнитной фазы компоненты магнитных моментов (4.7) и (4.8) преобразуются друг через друга. т. е. в соответствии с кубической симметрией реализуют представление T .

$$T \Rightarrow \begin{cases} M_x^{(1)} \\ M_y^{(1)} \\ M_z^{(1)} \end{cases}; \begin{cases} M_x^{(\text{II})} \\ M_y^{(\text{II})} \\ M_z^{(\text{II})} \end{cases};$$

Заметим, что неординарным результатом является обнаружение достаточно большой величины недиагональной компоненты $g_{xy}^{(\text{II})}$. Как известно, при возбуждении обменных мод магнитного резонанса многоподрешеточных магнетиков с максимальной амплитуду имеют неосновные вектора структуры. В случае ферримагнитного состояния основным является вектор \vec{F} , а неосновными – векторы антиферромагнетизма \vec{L} . Векторы \vec{L} -типа определяют магнитный момент только при наличии недиагональных компонент \hat{g} -тензора. Поэтому величина этих компонент определяет интенсивность поглощения магнитного резонанса на обменных модах. Недавнее обнаружение такого резонанса в Cu_2OSeO_3 [184] говорит о правильности полученного ответа.

4.5 Влияние локальной геометрии ионов V^{4+} в α - и β - $TeVO_4$ на их магнитные свойства

Благодаря низкой размерности и выраженным квантовым флуктуациям квантовые одномерные спиновые системы демонстрируют богатую фазовую диаграмму и необычные магнитные свойства, а также являются удобными модельными объектами для проверки различных теоретических концепций и приближений.

В реальных соединениях низкоразмерное магнитное поведение, как правило, является следствием больших различий между величинами и знаками внутрицепочечных и междоузельных обменных взаимодействий. В настоящее время накоплен большой объем информации о свойствах основных и возбужденных состояний квантовых цепочек со спином $1/2$ как при АФМ взаимодействии [185] между ближайшими соседями ($J_{NN} > 0$), так и АФМ взаимодействии со следующими за ближайшими соседями ($J_{NNN} > 0$). Сравнительно меньше известно о низкоразмерных системах с ферромагнитным (ФМ) NN взаимодействием и антиферромагнитным NNN взаимодействиями ($J_{NN} < 0$ и $J_{NNN} > 0$) [186]. В этой связи представляет интерес одномерная спиновая система $TeVO_4$, демонстрирующая сильные спиновые флуктуации. В $TeVO_4$ магнитными центрами являются ионы V^{4+} с электронной конфигурацией $3d^1$ и спином $s = 1/2$.

Оксиды ванадия занимают особое место среди модельных квантовых систем с одномерным упорядочением спинов благодаря способности ионов ванадия к различному окислению и, следовательно, к формированию разнообразных координационных комплексов (октаэдрических, тетраэдрических, а также пирамидальных тригональных и квадратных). В соответствие с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена, знаки и величины обменных констант зависят от геометрии спиновых обменных путей [157, 158]. Наибольшим является суперобменное взаимодействие между ближайшими (NN) соседями в цепочке ванадиевых комплексов, связанных вершинами. Линейные или почти линейные связи $V-O-V$ вдоль спиновой цепочки приводят к большому АФМ взаимодействию. В координационных комплексах, связанных ребрами взаимодействие между ближайшими соседями на порядок меньше,

чем в вышеупомянутых цепочках с вершинной связью. Их знак и абсолютная величина весьма чувствительна к углу связи V–O–V и расстояния V–O.

Взаимодействие между следующими за ближайшими (NNN) соседями в комплексах, связанных вершинами, имеет значительно меньшую величину, чем NN взаимодействие и им обычно пренебрегают. В случае комплексов, связанных ребрами, NNN взаимодействие (V–O–O–V) является АФМ и, несмотря на малую величину, имеет выраженный эффект на физические свойства соединения, поскольку сопоставимо с NN взаимодействием. Наконец, заметим, что при низких температурах становятся актуальными и другие виды взаимодействий (например, достаточно сильное межцепочечное или спин-фононное взаимодействие), переводящие систему в другие магнитные фазы.

4.5.1 Структурные и магнитные характеристики соединений α - и β -TeVO₄

Соединение TeVO₄ предоставляет уникальную возможность для изучения магнитных свойств одномерных спиновых цепочек, поскольку имеет две моноклинные модификации, α - и β -TeVO₄, с пространственной группой симметрии $P2_1/c$ (№14, $Z = 4$), но с разной геометрией спиновых обменов (рис. 4.13). Параметры решетки при комнатной температуре для α -TeVO₄ равны – $a = 5.099 \text{ \AA}$, $b = 4.93 \text{ \AA}$, $c = 12.672 \text{ \AA}$, $\beta = 105.85^\circ$ [187], для β -TeVO₄ – $a = 4.379 \text{ \AA}$, $b = 13.502 \text{ \AA}$, $c = 5.446 \text{ \AA}$, $\beta = 91.72^\circ$ [188]. Структура α -TeVO₄ состоит из зигзагообразных цепочек $[\text{VO}_4]_n^{4n-}$, вытянутых вдоль оси b и сформированных из искаженных октаэдрических комплексов $[\text{VO}_6]$, соединенных ребрами. Кристаллическая структура β -TeVO₄ также состоит из зигзагообразных цепочек, вытянутых вдоль оси c . Цепочки сформированы из слабо искаженных квадратных пирамидальных комплексов $[\text{VO}_5]$, соединенных ионами кислорода, расположенными в основаниях пирамид. При этом вершины квадратных пирамид в чередующихся цепочках расположены ниже и выше плоскости bc . В обеих структурах пары катионов Te^{4+} расположены между цепочками и способствуют их разделению в магнитном отношении.

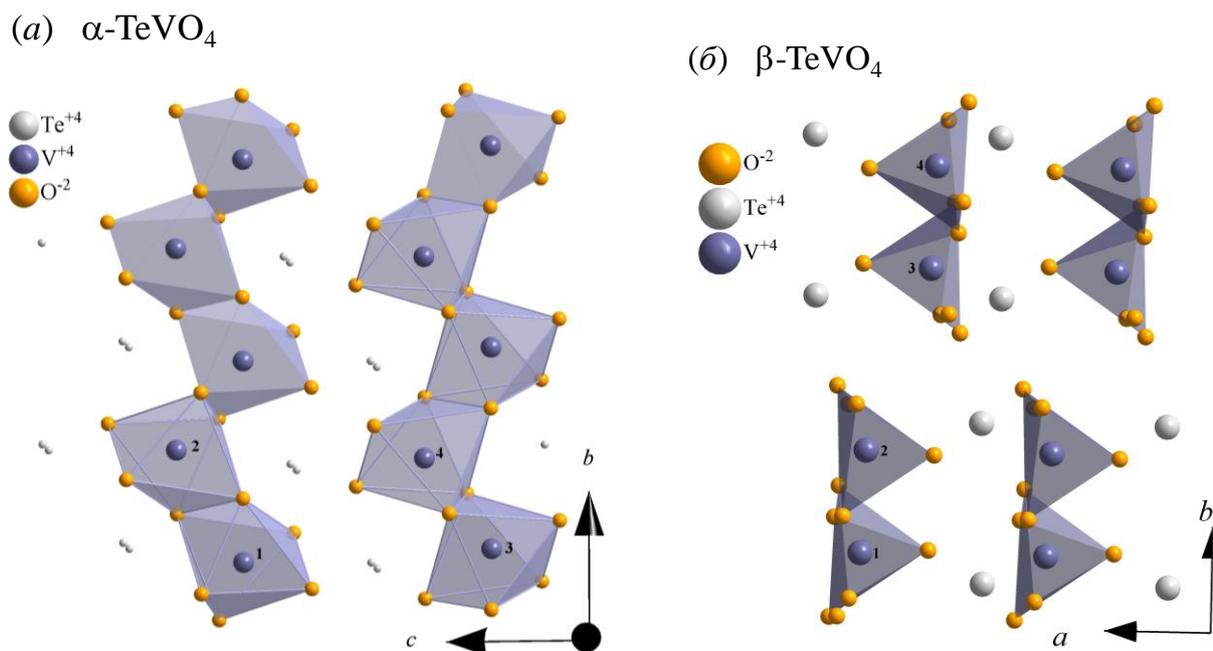


Рис. 4.13. Проекция фрагментов кристаллографических структур (а) α - и (б) β -TeVO₄. Цифрами от 1 до 4 пронумерованы ионы ванадия.

В работах [181, 189,] проанализирована зависимость магнитных взаимодействий от величины угла M–O–M. В частности, в [181] показано, что угол, при котором ФМ взаимодействие достигает максимума, составляет приблизительно 97°. Между тем критический угол, при котором изменяется знак обменной константы и ФМ упорядочение сменяется АФМ упорядочением, равен 104°. Анализ длин и углов химических связей в α -TeVO₄ позволяет считать, что обменные константы между ближайшими соседями имеют различные значения и, возможно, знаки, что обусловлено различием длин связей между ионами ванадия V–V и углов V–O–V. Кроме того, при формировании магнитных свойств соединения α -TeVO₄ может играть важную роль суперобменное взаимодействие в цепочке V–O–O–V.

В соединении β -TeVO₄ угол между ионами V–O–V составляет 133.7°, что довольно далеко от критической величины 104°. Следовательно, можно ожидать, что взаимодействие между ионами ванадия, является АФМ. Вдобавок, заметим, что два рядом стоящих внутрицепочечных фрагмента кристаллической структуры (V_n –O– V_{n+1} и V_{n-1} –O– V_n) расположены в различных плоскостях, что создает необходимые предпосылки для возникновения взаимодействия Дзялошинского-Мория (ДМ).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости подтверждают наличие магнитных фазовых переходов ФМ \leftrightarrow АФМ в соединениях α - и β -TeVO₄ (рис. 4.14). Основной особенностью кривых $\chi(T)$ является наличие максимумов в точках $T_{\alpha\text{-TeVO}_4}^{\max} = 18.3$ К и $T_{\beta\text{-TeVO}_4}^{\max} = 14.4$ К (температура, при которой $d\chi/dT = 0$). Подгонка кривых с помощью закона Кюри-Вейсса в области высоких температур позволяет определить константу Кюри и температуру Кюри-Вейсса. Для магнитного поля, приложенного вдоль оси b в α -TeVO₄: $C = 0.344$ emu K mol⁻¹ и $\Theta_{\text{CW}} = +25.6$ К. Для магнитного поля, приложенного в плоскости ac : $C = 0.346$ emu K mol⁻¹ и $\Theta_{\text{CW}} = +24.8$ К. В соединении β -TeVO₄ подгонка дает: $C = 0.362$ emu K mol⁻¹, $\Theta_{\text{CW}} = +1.7$ К ($H \parallel c$), $C = 0.361$ emu K mol⁻¹, $\Theta_{\text{CW}} = +1.6$ К ($H \parallel a$) и $C = 0.385$ emu K mol⁻¹, $\Theta_{\text{CW}} = +4.4$ К ($H \parallel b$). Положительная величина температуры Кюри-Вейсса указывает на преимущественные спин-спиновые ферромагнитные корреляции при высоких температурах вплоть до T^* (см. рис. 4.14 (б)). Ниже T^* возникают изменения обменного взаимодействия между ионами ванадия вдоль зигзагообразной цепочки. В работах [183, 190] было обнаружено, что для α -TeVO₄ – $T_{\alpha\text{-TeVO}_4}^* = 85$ К, а для β -TeVO₄ – $T_{\beta\text{-TeVO}_4}^* = 150$ К.

При низких температурах кривые магнитной восприимчивости в точках $T_C^{\alpha\text{-TeVO}_4} = 16.13$ К and $T_C^{\beta\text{-TeVO}_4} = 4.65$ К демонстрируют особенности, которые можно интерпретировать как точки магнитных фазовых переходов в магнитоупорядоченную фазу. Эти особенности кривых $\chi(T)$ выглядят более наглядно на температурных зависимостях $d\chi/dT$ (см. рис. 4.14 (б)). Вдобавок, зависимость $d\chi/dT$ для β -TeVO₄ демонстрирует два дополнительных пика в точках 2.26 К и 3.28 К, что может объясняться дальнейшей модификацией магнитоупорядоченной фазы [190].

Фазовый переход ФМ \leftrightarrow АФМ, который возникает в окрестности точки T^* , является наиболее интригующей особенностью соединений α - и β -TeVO₄. В α -TeVO₄ переход можно объяснить температурно-зависимой конкуренцией между ФМ и АФМ обменными взаимодействиями, возникающими вдоль цепочки и реализующимися благодаря двум (короткой и длинной) типам магнитных связей NN-типа [183]. Такое объяснение не годится для β -TeVO₄, в котором реализуется только один

обменный путь. Однако, в соответствии с правилами Гуденафа–Канамори–Андерсена, фазовый переход ФМ \leftrightarrow АФМ может быть инициирован орбитальной перестройкой в системе. В связи с этим, можно предположить, что источником орбитальной нестабильности в β -TeVO₄ может быть удлинение anomalously короткой длины связи между ионом ванадия и апексным кислородом V–O_{ап} в пирамидальном комплексе [VO₅].

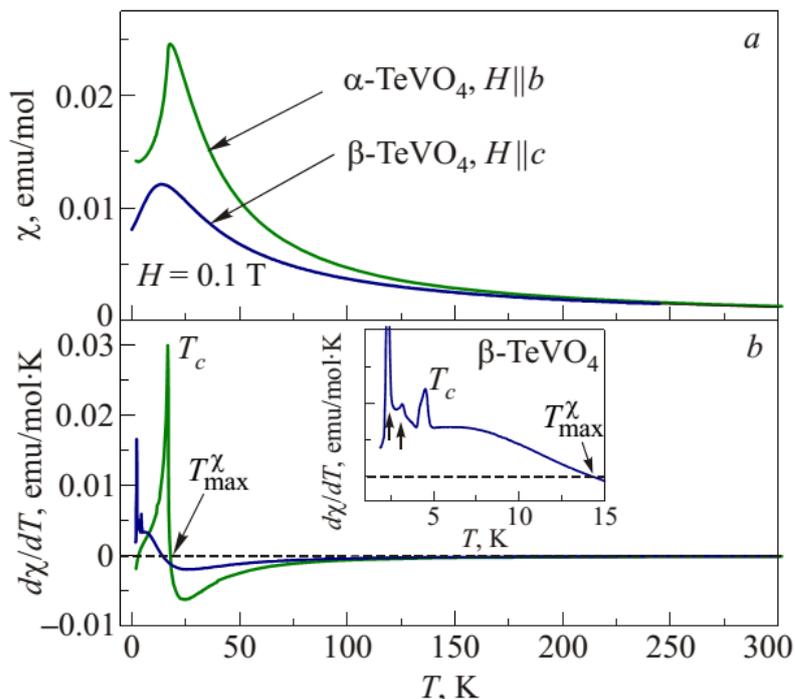


Рис. 4.14. (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости α - и β -TeVO₄, измеренные в магнитном поле $H = 0.1$ Тл, приложенном вдоль направлений расположения цепочек. (б) Температурные зависимости $d\chi/dT$. Острые пики указывают на магнитные фазовые переходы в точках $T_c = 16$ К (α -TeVO₄) и $T_c = 4.6$ К (β -TeVO₄). На вставке показана низкотемпературная часть $d\chi/dT$ для β -TeVO₄.

Действительно, используя модифицированную теорию кристаллического поля и кристаллографические данные [188], было обнаружено, что любое смещение иона ванадия δ_V , обусловленное понижением температуры, приводит к удлинению связи V–O_{ап}, изменению угла V–O–V, а также принципиально изменяет его орбитальное состояние. В работе рассмотрены три варианта смещений: (I) смещения ионов V⁴⁺ вдоль оси a от апексного кислорода к базовой плоскости пирамиды; (II) смещения

ионов V^{4+} по направлению друг к другу в плоскости bc ; (III) линейная комбинация обоих типов смещений.

Анализ волновой функции основного состояния иона V^{4+} для случая (I) представлен на рис. 4.15. Хорошо видно, что постепенное смещение иона ванадия по направлению к базовой плоскости пирамиды приводит к переориентации орбитального облака из плоскости bc к плоскости ab , причем величина $Z_{eff}^{V^{4+}}$ влияет на орбитальное состояние только для малых смещений ($\delta_V < 0.025 \text{ \AA}$).

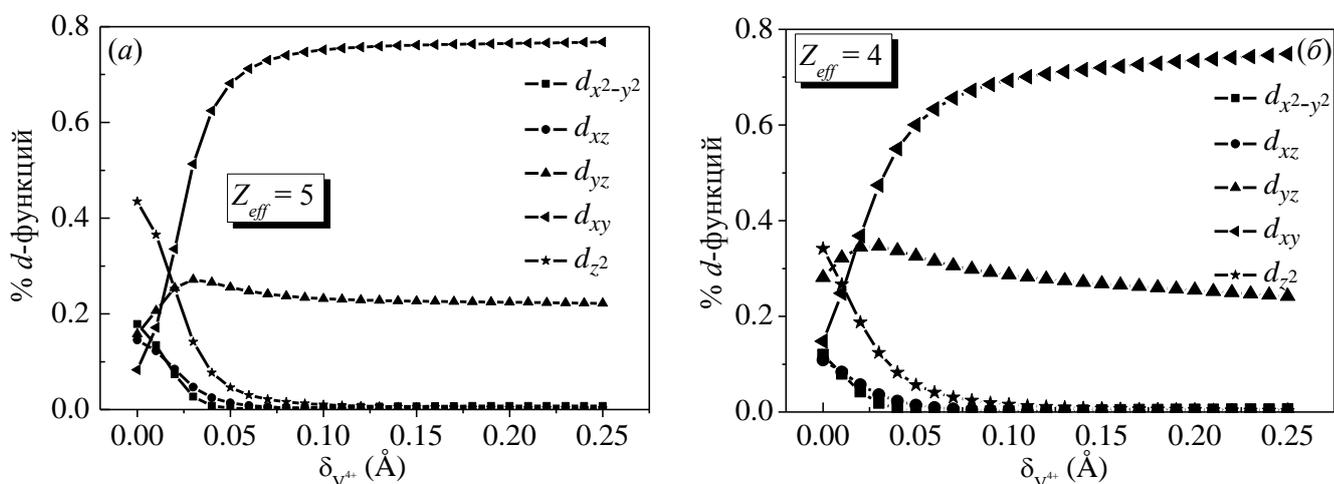


Рис. 4.15. Состав волновой функции основного состояния иона V^{4+} при смещении иона ванадия δ_V : (а) $Z_{eff}^{V^{4+}} = 5.0$; (б) $Z_{eff}^{V^{4+}} = 4.0$.

Парное (противофазное) смещение ионов ванадия (случай II) моделирует возможный процесс димеризации. В этом случае орбитальная система ионов ванадия по сравнению с состоянием $\Psi(\delta = 0)$ (см. рис. 4.15) в условия комнатной температуры [188] преобразуется следующим образом:

$$\Psi_{V(1)} = 0.33 \cdot d_{yz} + 0.29 \cdot d_{x^2-y^2} + 0.27 \cdot d_{z^2} + \dots,$$

$$\Psi_{V(2)} = 0.43 \cdot d_{xz} + 0.28 \cdot d_{x^2-y^2} + 0.17 \cdot d_{yz} + 0.12 \cdot d_{z^2} + \dots$$

Другими словами, первоначальное состояние d_{z^2} трансформируется в d_{yz} и d_{xz} для V(1) и V(2), соответственно.

Линейная комбинация смещений (случай III), не изменяя ответа принципиально, несколько усложняет функции, описывающие орбитальное состояние системы.

Таким образом, расчеты подтверждают предположение об орбитальной перестройке, сопровождающей фазовый переход ФМ \leftrightarrow АФМ в β -TeVO₄. Действительно, при высоких (комнатных) температурах ($\Psi_{\delta=0}$), преимущественное орбитальное состояние d_{z^2} , будучи перпендикулярным к длине связи V–O_{ap}, имеет незначительное перекрытие с p -орбиталями кислородного иона в цепочке V–O–V. Последнее обстоятельство обеспечивает слабое ферромагнитное внутрицепочечное взаимодействие. Понижение температуры, приводящее к смещению иона ванадия, перестраивает орбитальную систему обоих ионов V⁴⁺. Учитывая то, что функции t_{2g} имеют значительно большее перекрытие с p -орбиталями кислородного иона, устанавливается либо упорядочение АФМ типа, либо начинается процесс димеризации.

Заметим, что для анализа орбитального состояния необходимо знать величину эффективного заряда ядра иона ванадия $Z_{eff}^{V^{4+}}$, который является основным параметром МТКП. Теория становится самосогласованной, если эта величина восстановлена независимо (см. п. 1.3.4). Для этого можно воспользоваться результатами работы [191], в которой авторами в рамках J_1 – J_2 -модели выполнена оценка величин эффективных g -факторов: $g_{a,c}^{exp} = 1.99$, $g_b^{exp} = 2.07$. Расчет компонент g -тензора методом МТКП показал, что в отсутствие смещения проекция магнитного момента иона ванадия на плоскость ab практически совпадает с диагональю, а проекция на ось c растет с уменьшением эффективного заряда ядра. Например, при $Z_{eff} = 5$ и $Z_{eff} = 4$ g -тензоры имеют вид:

$$\hat{g}_{V^{4+}} \Big|_{Z_{eff}=5} = \begin{pmatrix} 1.55 & 0 & 0 \\ 0 & 1.86 & 0 \\ 0 & 0 & 1.93 \end{pmatrix}, \quad \hat{g}_{V^{4+}} \Big|_{Z_{eff}=4} = \begin{pmatrix} 1.77 & 0 & 0 \\ 0 & 1.98 & 0 \\ 0 & 0 & 1.95 \end{pmatrix}.$$

Соответствующие направления главных осей $\hat{g}_{V^{4+}}$ -тензоров:

$$Z_{eff} = 5: a' = (0.23, -0.16, 0.96), b' = (-0.75, 0.61, 0.28), c' = (0.63, 0.78, -0.02);$$

$$Z_{eff} = 4: a' = (0.32, -0.14, 0.94), b' = (-0.71, -0.69, 0.14), c' = (0.62, 0.71, 0.32).$$

Смещение иона ванадия на величину 0.2 \AA не изменяет симметрии комплекса, но несколько изменяет локальную анизотропию магнитного момента иона V^{4+} . В этом случае, при $Z_{eff} = 5$ и $Z_{eff} = 4$ g -тензоры имеют вид:

$$\hat{g}_{V^{4+}} \Big|_{Z_{eff}=5} = \begin{pmatrix} 1.85 & 0 & 0 \\ 0 & 1.89 & 0 \\ 0 & 0 & 1.99 \end{pmatrix}, \quad \hat{g}_{V^{4+}} \Big|_{Z_{eff}=4} = \begin{pmatrix} 1.93 & 0 & 0 \\ 0 & 1.95 & 0 \\ 0 & 0 & 1.99 \end{pmatrix}.$$

Соответствующие направления главных осей $\hat{g}_{V^{4+}}$ -тензоров:

$$Z_{eff} = 5: a' = (-0.37, 0.19, -0.91), b' = (0.93, 0.05, -0.36), c' = (0.02, 0.98, 0.20);$$

$$Z_{eff} = 4: a' = (-0.56, 0.27, -0.78), b' = (0.82, 0.05, -0.56), c' = (0.11, 0.96, 0.25).$$

Сравнивая приведенные расчеты и экспериментальные значения g -факторов ($g_{a,c}^{exp} = 1.99$, $g_b^{exp} = 2.07$) можно считать, что величина эффективного заряда ядра иона ванадия в кристаллической матрице $\beta\text{-TeVO}_4$ приблизительно равна $Z_{eff} = 4$, т. е. на $\approx 20\%$ меньше, чем Z_{eff} для свободного иона. Кроме того, изменение компонент $\hat{g}_{V^{4+}}$ -тензоров и направления магнитного момента при смещении иона ванадия свидетельствует об изменении величины взаимодействия Дзялошинского-Мория. При $Z_{eff} = 4$ оценка дает величину $D \sim \Delta g/g \approx 0.01$ в комплексе без смещения ($\delta = 0$) и $D \sim \Delta g/g \approx 0.005$ при условии, что ион ванадия смещен на $\delta = 0.2 \text{ \AA}$.

Смещения ионов ванадия, моделирующие процесс димеризации, дают следующие значения компонент g -тензоров:

$$\hat{g}_{V(1)^{4+}} \Big|_{Z_{eff}=4} = \begin{pmatrix} 1.91 & 0 & 0 \\ 0 & 1.98 & 0 \\ 0 & 0 & 2.00 \end{pmatrix}, \quad \hat{g}_{V(2)^{4+}} \Big|_{Z_{eff}=4} = \begin{pmatrix} 1.88 & 0 & 0 \\ 0 & 1.98 & 0 \\ 0 & 0 & 2.00 \end{pmatrix}.$$

В этом случае тоже можно считать, что $Z_{eff} \approx 4$. При этом симметрия g -тензоров больше соответствует экспериментальным данным [191]. Таким образом,

предположение о том, что в β -TeVO₄ реализуется переход в димеризованное состояние имеет право на существование.

Что касается соединения α -TeVO₄, то данных относительно величин эффективных g -факторов для иона ванадия в настоящее время не существует. Однако можно предположить, что величина эффективного заряда ядра иона V⁴⁺ меньше или равна $Z_{eff} \leq 4$. В этом случае локальная симметрия ориентирует магнитный момент в плоскости ac с небольшим отклонением в сторону оси b , причем с уменьшением Z_{eff} это отклонение исчезает, проекция на ось a уменьшается, а на ось c – растет. Величина компоненты g -тензора, отвечающей этому направлению, в интервале значений $3.5 \leq Z_{eff} \leq 5$ изменяется в пределах $1.99 \geq Z_{eff} \geq 1.97$. Для объяснения особенности на кривой магнитной восприимчивости (рис. 4.14) в окрестности точки $T_C = 16$ К можно предположить, что при понижении температуры в цепочке координационных октаэдров [VO₆] возникают смещения ионов, приводящие к изменению угла и длины связи V–O–V. Например, смещения ионов ванадия V(1) и V(2) по направлению друг к другу не только изменяют угол связи V(1)–O–V(2), но и изменяет расстояния между ближайшими ионами ванадия. В отличие от β -TeVO₄, моделирование этого процесса показало, что ни направление магнитного момента иона ванадия, ни величина компоненты g -тензора, отвечающей этому направлению, не изменяется при его смещении вдоль линии связи V–V. Кроме того, отметим, что подобное смещение не приводит к изменению распределения электронной плотности в объеме октаэдра. Таким образом, на формирование магнитных свойств соединения α -TeVO₄ скорее всего существенное влияние оказывает обменное взаимодействие NNN типа.

4.5.2 Симметричный анализ возможных типов дальнедействующего магнитного упорядочения

Для выполнения симметричного анализа возможных магнитоупорядоченных структур в соединениях α - и β -TeVO₄, воспользуемся подходом Bertaut, разработанным в работе [192], а также Изюмовым и Найшем в [193]. Обе кристаллографические модификации соединения TeVO₄ принадлежат одной и той же группе симмет-

рии $P2_1/c$. Четыре иона ванадия V^{4+} располагаются в $4e$ позициях с координатами: (1) $[0.68, 0.16, 0.66]$, (2) $[0.68, 0.34, 0.16]$, (3) $[0.32, 0.66, 0.84]$ и (4) $[0.32, 0.84, 0.34]$. Вводя магнитные моды как линейные комбинации спиновых подрешеток S_γ , где индексы γ нумеруют различные подрешетки, получим:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4 = \vec{m}_1 + \vec{m}_2, & \vec{L}_1 &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4 = \vec{m}_1 - \vec{m}_2 \\ \vec{L}_2 &= \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4 = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, & \vec{L}_3 &= \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4 = \vec{l}_1 - \vec{l}_2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь $\vec{l}_1 = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$ и $\vec{l}_2 = \vec{S}_3 - \vec{S}_4$ векторы АФМ, $\vec{m}_1 = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ и $\vec{m}_2 = \vec{S}_3 + \vec{S}_4$ - векторы ФМ соседних цепочек или намагниченность подрешеток в соседних цепочках. Вектор \vec{F} - вектор ферромагнетизма кристалла, вектор \vec{L}_1 определяет различие ФМ векторов в соседних цепочках, векторы \vec{L}_2 и \vec{L}_3 - представляют межцепочечное АФМ взаимодействие. Возможные магнитные структуры можно классифицировать с помощью НП пространственной группы $P2_1/c$ в парамагнитной фазе. Результаты симметричного анализа представлены в табл.4.4. Базисные векторы магнитных структур, а также перестановочная симметрия магнитных мод представлены для α - и β -модификаций отдельно.

Таблица 4.4.

Симметрия магнитных мод в α - и β -TeVO₄

$C_{2h}(2/m)$	1	2_y	I	m_y	α -TeVO ₄		β -TeVO ₄	
A_g	1	1	1	1	L_{1x}, F_y, L_{1z}	\vec{F}	L_{3x}, F_y, L_{3z}	\vec{F}
A_u	1	1	-1	-1	L_{2x}, L_{3y}, L_{2z}	\vec{L}_3	L_{1x}, L_{2y}, L_{1z}	\vec{L}_2
B_g	1	-1	1	-1	F_x, L_{1y}, F_z	\vec{L}_1	F_x, L_{3y}, F_z	\vec{L}_3
B_u	1	-1	-1	1	L_{3x}, L_{2y}, L_{3z}	\vec{L}_2	L_{2x}, L_{1y}, L_{2z}	\vec{L}_1

Очевидно, что различные наборы магнитных мод, соответствующие одинаковым неприводимым представлениям, обусловлены различной топологией магнитных цепочек в соединениях α - и β -TeVO₄. Из табл. 4.4 следует, что в соединении α -

TeVO_4 компоненты векторов \vec{L}_2 , \vec{L}_3 и вектора ферромагнетизма \vec{F} преобразуются по разным НП. Это означает, что слабый ферромагнетизм не совместим с АФМ упорядочением в соседних цепочках $\alpha\text{-TeVO}_4$. Детальный анализ обменных путей показывает, что внутри цепочки отсутствует взаимодействие Дзялошинского-Мория. Для АФМ состояния, описываемого вектором \vec{L}_1 и ненулевыми ФМ моментами \vec{m} на соседних цепочках, слабый ферромагнетизм должен появиться только благодаря межцепочечному взаимодействию. Заметим, что зигзагообразная геометрия в $\alpha\text{-TeVO}_4$ обуславливает сильную асимметрию и фрустрированность межцепочечного взаимодействия вдоль оси c .

Напротив, в $\beta\text{-TeVO}_4$ внутрицепочечное обменное взаимодействие однозначно является антиферромагнитным при низких температурах. Следовательно, только компоненты векторов \vec{L}_2 и \vec{L}_3 могут рассматриваться как параметры порядка для возможного магнитного упорядочения. Другой отличительной чертой является присутствие взаимодействия Дзялошинского-Мория с ДМ вектором, расположенным в плоскости ac . Из табл. 4.4 следует, что все компоненты вектора \vec{L}_3 генерируют слабый ферромагнетизм. Тем не менее, при низких температурах остаточная намагниченность экспериментально не наблюдается [190]. Таким образом, можно сделать вывод, что в соединении $\beta\text{-TeVO}_4$ сохраняется только АФМ упорядочение \vec{L}_2 -типа. Этот тип АФМ упорядочения предполагает наличие ФМ межцепочечного взаимодействия, существование которого, кроме того, подтверждается экспериментально [190]. Добавим, что анизотропия g -фактора с $g_b > g_a, g_c$, а также анизотропия магнитной восприимчивости подтверждают (см. [190]), что АФМ параметром порядка является компонента L_{2y} . Согласно табл. 4.4, этот тип упорядочения сопровождается слабыми АФМ компонентами L_{1x} и L_{1z} . Соответствующий вклад внутрицепочечного взаимодействия ДМ имеет вид:

$$H_{\text{DM}} = D_x \left[(L_{2y}L_{1z} - L_{2z}L_{1y}) + (L_{3y}F_z - L_{3z}F_y) \right] + D_z \left[(L_{2x}L_{1y} - L_{2y}L_{1x}) + (L_{3x}F_y - L_{3y}F_x) \right].$$

Здесь D_x и D_z - компоненты вектора Дзялошинского-Мория.

4.6 Исследование магнитной анизотропии в квазидвумерной спиновой квантовой системе $\text{SrBaCu}_2(\text{BO}_3)_2$

Антиферромагнетик состава $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ является идеальным квазидвумерным квантовым объектом, к которому применима модель Шастри-Сазерленда [194] с гамильтонианом $H = J \sum_{NN} S_i S_j + J' \sum_{NNN} S_i S_j$, где суммирование ведется по ближайшим (NN) и следующими за ближайшими (NNN) соседям. Основное состояние в двумерной модели Шастри-Сазерленда представляет собой прямое произведение синглетных состояний двух ближайших димеров, причем отношение обменного взаимодействия между димерами J' к внутридимерному J находится вблизи 0.7. Экспериментально обнаружено, что в $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ основное состояние ортогонально расположенных и взаимодействующих между собой спиновых димеров является синглетным и отделено от возбужденного бездисперсионного триплетного состояния спиновой щелью $\Delta = 30$ К [195]. Несмотря на успешность модели Шастри-Сазерленда в описании основного димеризованного состояния и спиновой щели в $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, имеется ряд отклонений, не укладывающихся в рамки модели. В частности, эксперименты по электронному спиновому резонансу [196] показывают, что существуют многочастичные триплетные связанные состояния, а также расщепление в нулевом магнитном поле, которые невозможно объяснить в рамках модели Шастри-Сазерленда. Между тем, расщепление триплетов можно объяснить, если принять во внимание наличие взаимодействия Дзялошинского-Мория.

Соединение $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (рис. 4.16 (a)). При понижении температуры в окрестности точки $T_s = 395$ К происходит структурный фазовый переход, сопровождающийся понижением симметрии: в высокотемпературной (ВТ) фазе элементарная ячейка соединения отвечает пространственной группе $I4/mst$ (№140), в низкотемпературной (НТ) – $I-42m$ (№121). Атомы стронция – фиксированы и занимают позиции $2a$ и $2c$ в высокотемпературной и низкотемпературной фазах, соответственно. Позиции остальных ионов (Cu, Ba, O1 и O2) – не фиксированы и могут изменяться под действием температуры. Ионы меди, четырехкратно координированные ионами кислорода, размещены в плоскостях ab .

Медьсодержащие плоскости разделены слоями стронция, что обуславливает квазидвумерную структуру соединения. При понижении температуры пары ионов меди, расположенные в рядом лежащих плоскостях, смещаются противофазно, образуя магнитный тетрамер Cu(1)–Cu(2)–Cu(3)–Cu(4) (рис. 4.16 (б)). Соотношение между обменными константами в $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ также изменяется с понижением температуры. В НТ фазе $J_1'' \neq J_2''$ и $J \neq J'$. Учитывая симметрию комплексов $[\text{CuO}_4]$, суперобмен между ближайшими (NN) ионами меди осуществляется через ионы кислорода Cu–O–Cu двумя путями (отмечены темно-красным и зеленым цветом на рис. 4.16 (а)). В ВТ фазе оба пути эквивалентны и определяются длиной связи Cu–O (1.92 Å) и углом Cu–O–Cu (98.4°). В НТ фазе возникают искажения плоскости координационного комплекса, что нарушает эквивалентность обменных путей и создает предпосылки для возникновения взаимодействия Дзялошинского-Мория.

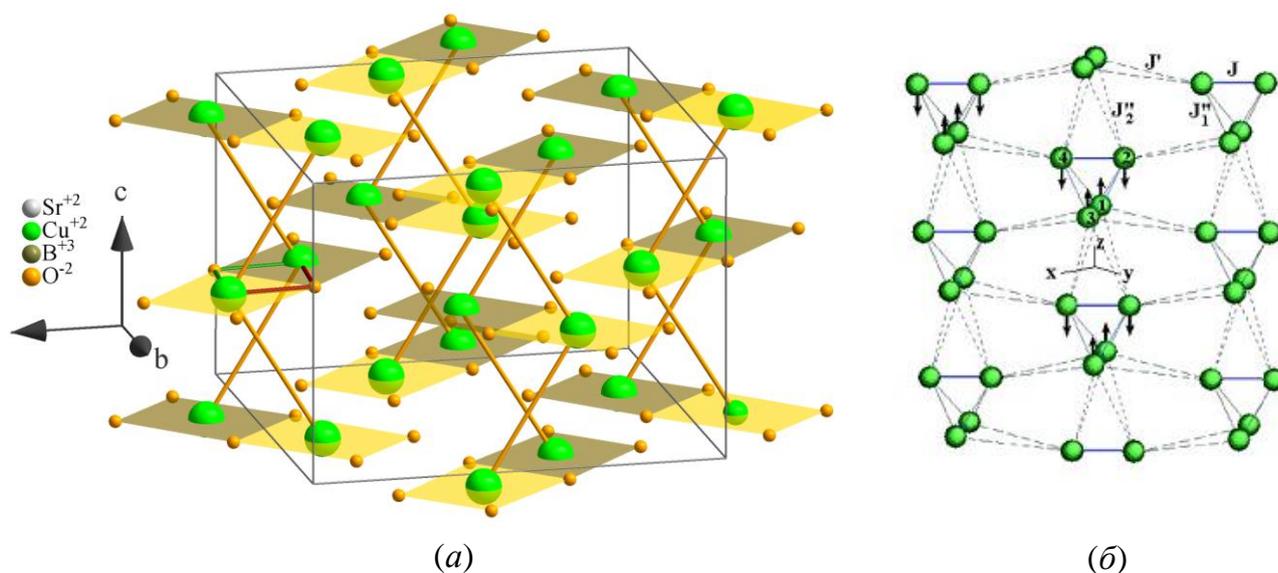


Рис. 4.16. (а) Элементарная ячейка соединения $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$. Цветом отмечены координационные комплексы $[\text{CuO}_4]$. (б) Смещения ионов меди в НТ фазе, вызывающие образование магнитного тетрамера.

Обычно взаимодействие Дзялошинского-Мория вводится в форме $\vec{D}_{ii+1} \cdot [\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}]$, где вектор ДМ задается выражением:

$$\vec{D}_{ii+1} = \sum_j D_{O_j} \cdot [\vec{n}_{iO_j} \times \vec{n}_{O_j i+1}], \quad (4.10)$$

где \vec{n}_{iO_j} и $\vec{n}_{O_j i+1}$ – пространственные векторы, связывающие ионы меди с мостиковыми ионами кислорода O_j . В выражении (4.10) суммирование проводится по всем ионам кислорода, участвующим в обменном взаимодействии между ближайшими магнитными ионами в позициях i и $i+1$. Если связи между ионами меди и кислородом симметричны, то соответствующие ДМ векторы, в соответствии с формулой (4.10), будут иметь одинаковые величины, но разные знаки, и, следовательно, компенсируют друг друга. Такая ситуация реализуется в $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ при высоких температурах. В низкотемпературном диапазоне $T < T_s$ геометрия обменных путей асимметрична, что приводит к возникновению двух некомпенсированных векторов Дзялошинского-Мория.

Анализ симметрии $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, выполненный на основе кристаллографических данных соединения в НТ фазе [197], показал, что тензоры обменного внутримерного (между ионами Cu(1) и Cu(3)) и междимерного (между ионами Cu(1) и Cu(2)) взаимодействий имеют вид:

$$J_{13}^{ij} = \begin{pmatrix} J_{13}^{xx} & d_{13}^z & D_{13}^y \\ d_{13}^z & J_{13}^{yy} & -D_{13}^x \\ -D_{13}^y & -D_{13}^x & J_{13}^{zz} \end{pmatrix}, \quad J_{12}^{ij} = \begin{pmatrix} J_{12}^{xx} & D_{12}^z & D_{12}^y \\ -D_{12}^z & J_{12}^{yy} & d_{12}^x \\ -D_{12}^y & d_{12}^x & J_{12}^{zz} \end{pmatrix},$$

где d_{ij} и D_{ij} – компоненты симметричного и антисимметричного анизотропного (ДМ) взаимодействия, соответственно.

В ВТ фазе компоненты симметричного d_{13}^z и антисимметричного D_{12}^z анизотропных взаимодействий отличны от нуля и оценены следующим образом: $d_{13}^z = (\Delta g/g)^2 \cdot J_{13} = 1.3 \text{ К}$ [196, 198]. Появление компонент D_{13}^x и D_{13}^y в НТ фазе обусловлено искажением плоскости ab , в которой располагаются комплексы $[\text{CuO}_4]$. Учитывая то, что при 100 К угол между плоскостью ab и обменным путем Cu–O–Cu составляет $\varphi = 3.5^\circ$, D_{13}^x и D_{13}^y можно оценить как $D_{13}^{x,y} = \sin \varphi \cdot (\Delta g/g) \cdot J_{13} = 0.63 \text{ К}$. Оценки ненулевых компонент d_{12}^x и D_{12}^y , которые появляются в НТ фазе, выполнена не была из-за сложной топологии обменных путей между димерами.

Для того чтобы определить направление магнитного момента иона Cu^{2+} в координационном комплексе $[\text{CuO}_4]$, методом МТКП выполнен расчет величин g -факторов и восстановлены компоненты g -тензора. Расчеты показали, что в высокотемпературной фазе отсутствуют недиагональные компоненты $g_{xz} = g_{zx}$ и $g_{yz} = g_{zy}$, а максимальной компоненте тензора g_{diag} отвечает вектор $\nu = (0 \ 0 \ 1)$, т. е. локальная анизотропия ориентирует магнитный момент иона Cu^{2+} строго в направлении оси c .

$$g_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{BT}} = \begin{pmatrix} 2.0210 & -0.0025 & 0 \\ -0.0025 & 2.0210 & 0 \\ 0 & 0 & 2.2886 \end{pmatrix}, \quad g_{diag} = \begin{pmatrix} 2.0185 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0235 & 0 \\ 0 & 0 & 2.2886 \end{pmatrix}.$$

В низкотемпературной фазе все недиагональные компоненты отличны от нуля, а максимальной компоненте тензора g_{diag} отвечает вектор $\nu = (-0.07 \ -0.07 \ 0.99)$, т. е. магнитный момент немного отклоняется от оси c в плоскость ab .

$$g_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{HT}} = \begin{pmatrix} 2.0225 & 0.0038 & -0.0185 \\ 0.0038 & 2.0225 & -0.0185 \\ -0.0185 & -0.0185 & 2.2948 \end{pmatrix}, \quad g_{diag} = \begin{pmatrix} 2.0238 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0187 & 0 \\ 0 & 0 & 2.2973 \end{pmatrix}.$$

Волновая функция основного состояния не изменяется при понижении температуры, т. е. структурный переход не приводит к орбитальной переориентации.

$$\Psi_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{BT}} = 0.74 \cdot d_{z^2} + 0.25 \cdot d_{x^2-y^2} + \dots$$

$$\Psi_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{HT}} = 0.73 \cdot d_{z^2} + 0.24 \cdot d_{x^2-y^2} + \dots$$

В заключение отметим, что расчеты проводились при $Z_{eff}^{\text{Cu}^{2+}} = 6.8$. Эта величина определялась путем сравнения расчетных и экспериментальных величин g -факторов, полученных в результате магниторезонансных исследований: $g_a = 2.050$, $g_c = 2.285$ [196]. Очевидно, что при $Z_{eff}^{\text{Cu}^{2+}} = 6.8$ диагональные компоненты $g_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{BT, HT}}$ -тензоров хорошо согласуются с экспериментальными данными.

4.7 Выводы к разделу 4

1. Продемонстрирована возможность исследования орбитальной подсистемы парамагнитного иона с помощью расчетной методики МТКП. Показано, что изменение эффективного заряда ядра парамагнитного иона приводит к перестройке орбитальной подсистемы, что, в отдельных случаях, обуславливает изменение магнитного упорядочения в соединении.
2. Показано, что малые смещения ионов переходных металлов в β -TeVO₄ и TiPO₄ приводят к перестройке орбитальной подсистемы.
3. Используя результаты симметричного анализа, расчетов g -факторов и восстановления структуры g -тензоров в соединениях CuO₂SeO₃, α -TeVO₄, β -TeVO₄ и Sr_{1-x}VaxCu₂(BO₃)₂ проведена оценка взаимодействия Дзялошинского-Мория.
4. Впервые показано, что в TiPO₄ существует новый дополнительный механизм спин-Пайерлсовского перехода, при котором в процесс димеризации дает вклад не только магнитострикция, но и орбитальная подсистема, что приводит к повышению температуры перехода.

Основные научные результаты, представленные в разделе 4, опубликованы в работах [199, 200, 201, 202, 203]

РАЗДЕЛ 5

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИПНИКТИДАХ $RFeAsO$

5.1 Магнитные свойства редкоземельных ионов R^{3+} в железосодержащих оксипниктидах $RFeAsO$

Новый класс некупратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $RFeAsO_{1-x}F_x$ (R – редкоземельные элементы) [204, 205, 206, 207, 208, 209], синтезированных в начале 2008 г., принципиально отличается от хорошо известных семейств ВТСП наличием в их составе магнитных ионов железа. Это обстоятельство делает соединения 1111, как их вскоре стали называть, уникальными с точки зрения физической природы возникновения сверхпроводимости [210], поскольку считалось, что сверхпроводимость и магнетизм – конкурирующие явления. Соединения 1111 имеют квазидвумерную кристаллическую структуру (см., например, рис. 5.3 для $LaFeAsO$), образованную чередующимися слоями RO и $FeAs$, что предопределяет сильную анизотропию сверхпроводящих и магнитных свойств образцов. Понижение температуры либо увеличение внешнего давления индуцируют серию структурных и магнитных фазовых переходов. Деформация кристаллической структуры, магнитное упорядочение или, напротив, подавление магнитного порядка, а также возникновение сверхпроводящего состояния разделены по температуре, однако, несомненно, коррелируют между собой [211, 212].

Интересно отметить, что магнитные характеристики соединений 1111 во многом определяются особенностями локальной или «одноионной» магнитной анизотропии редкоземельного элемента, а также характером взаимодействия двух магнитных систем различной природы: редкоземельной подсистемы, образованной локализованными $4f$ -электронами, и «железной» подсистемы с зонными $3d$ -электронами. В настоящее время вопрос о взаимодействии редкоземельной и железной магнитных подсистем в соединениях 1111 до конца не выяснен и требует тщательного исследования анизотропных свойств обеих подсистем, поскольку оказыва-

ет влияние на транспортные свойства соединений. Например, двукратное повышение температуры сверхпроводящего перехода, возникающее при замене иона La на ионы Ce, Pr, Nd и др., обычно объясняют структурным эффектом, вызванным разницей в радиусах иона La и ионов замещения и приводящим к существенному изменению длин связей между ионами железа и окружающими его ионами мышьяка [213]. Однако, можно предположить, что этот эффект обязан сильному анизотропному взаимодействию между редкоземельной и железной подсистемами. Поскольку редкоземельная магнитная подсистема, как правило, сильно анизотропна, а константы анизотропного обмена между железной и редкоземельной подсистемами достаточно велики [211], то можно ожидать, что флуктуации магнитного момента ионов железа будут разрешены в одном направлении и подавлены в другом. Отметим, что задача о взаимодействии между редкоземельными элементами и ионами переходных металлов неоднократно ставилась в физике магнетизма вообще [214] и в физике купратных высокотемпературных сверхпроводников R_2CuO_4 [215] в частности.

В разделе 5 решение этой задачи построено следующим образом: в п. 5.2 на основе симметричного анализа исследованы особенности магнитного упорядочения в железосодержащей и редкоземельной подсистемах, а также представлен анализ симметрии магнитного взаимодействия между ними; в п. 5.3 на примере $CeFeAsO$ методом МТКП изучена анизотропия иона Ce^{3+} , обусловленная кристаллическим окружением, а также учтено влияния железосодержащей магнитной подсистемы на магнитные свойства Ce^{3+} -ионов.

5.2 Исследование магнитного упорядочения в редкоземельной и железосодержащей магнитных подсистемах и их взаимодействия в $RFeAsO$

Упорядочение железосодержащей магнитной подсистемы в $RFeAsO$ возникает приблизительно на 10÷20 К ниже точки структурного перехода от тетрагональной фазы к орторомбической с пространственной группой симметрии $Cmma$ [216]. При этом ионы железа и редкоземельных элементов занимают $4b$ и $4g$ позиции, соответственно. Нейтронные исследования соединений $RFeAsO$ выявили многочисленные

Брэгговские пики, которые можно классифицировать по трем типам магнитных волновых векторов [217, 218]:

$$\mathbf{K}_I = (1, 0, 1/2), \mathbf{K}_{II} = (1, 0, 0), \mathbf{K}_{III} = (0, 0, 1/2). \quad (5.1)$$

Здесь использована орторомбическая примитивная ячейка с базисными векторами $\mathbf{a}_0 = 2\tau_x \mathbf{e}_a$, $\mathbf{b}_0 = 2\tau_y \mathbf{e}_b$, $\mathbf{c}_0 = 2\tau_z \mathbf{e}_c$, причем τ_x , τ_y и $2\tau_z$ - расстояния между соседними ионами железа вдоль осей a , b , и c , определенных единичными векторами \mathbf{e}_a , \mathbf{e}_b и \mathbf{e}_c , соответственно. Заметим, что в этой установке ядерные Брэгговские пики для группы $Stta$ должны быть либо $(2H, 2K, L)$, либо $(2H+1, 2K+1, L)$. Кроме того, часто используется «магнитная установка» с базисными векторами $\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_0$, $\mathbf{b}_m = \mathbf{b}_0$, $\mathbf{c}_m = 2\mathbf{c}_0$.

Для анализа магнитных (железной и редкоземельной) подсистем в $RFeAsO$ введем условную расширенную кристаллографическую ячейку, которая содержит по восемь ионов Fe и R , пронумерованных индексом β ($\beta = 1, 2, \dots, 8$). Заметим, что примитивные ячейки магнитных структур, индуцированные векторами \mathbf{K}_γ , не являются орторомбическими и каждая содержит по четыре магнитно неэквивалентных иона Fe и R , пронумерованных индексом α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$). Установим соответствие между позициями ионов в магнитной ячейке с их позициями в расширенной кристаллографической ячейке с помощью системы обозначений – $\{\beta_1, \beta_2\} \rightarrow \alpha$ (рис. 5.1).

Например, волновой вектор \mathbf{K}_I индуцирует магнитную структуру, отвечающую пространственной группе I_cmmm , в которой примитивная ячейка построена на векторах трансляции $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_0$, $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b}_0$, $\mathbf{a}_3 = 1/2(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0) + \mathbf{c}_0$ и векторе антитрансляции, направленном вдоль оси z $\mathbf{a}' = \mathbf{c}_0$ [192, 193]. Таким образом, в магнитных структурах, индуцированных вектором \mathbf{K}_I , эквивалентные позиции ионов обозначены как $\{1,7\} \rightarrow 1$, $\{2,8\} \rightarrow 2$, $\{3,5\} \rightarrow 3$, $\{4,6\} \rightarrow 4$.

Магнитная структура, индуцированная вектором \mathbf{K}_{II} , отвечает группе P_cmmm с примитивной ячейкой, построенной на векторах трансляций $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_0$, $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b}_0$,

$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c}_0$ и векторе антитрансляции $\mathbf{a}' = 1/2(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)$ [193]. В этом случае, магнитно эквивалентными являются ионы $\{1,5\} \rightarrow 1$, $\{2,6\} \rightarrow 2$, $\{3,7\} \rightarrow 3$, $\{4,8\} \rightarrow 4$.

Наконец, магнитная структура, индуцированная вектором \mathbf{K}_{III} , соответствует группе C_cmmm с примитивной ячейкой, построенной на векторах трансляций $\mathbf{a}_1 = 1/2(\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0)$, $\mathbf{a}_2 = 1/2(\mathbf{a}_0 - \mathbf{b}_0)$ и $\mathbf{a}_3 = 2\mathbf{c}_0$ [193]. Следовательно, для магнитных ионов имеем: $\{1,3\} \rightarrow 1$, $\{2,4\} \rightarrow 2$, $\{5,7\} \rightarrow 3$, $\{6,8\} \rightarrow 4$.

5.2.1 Трансляционная симметрия и магнитные моды в $RFeAsO$

Для исследования магнитных взаимодействий в различных магнитных структурах, образованных векторами \mathbf{K}_γ ($\gamma \in 0, I, II, III$), необходимо рассчитать магнитные моды, т. е. базисные функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям (НП) малых групп вектора G_γ волнового вектора. Эти группы одинаковы для всех волновых векторов (5.1), а также идентичны группам вектора $\mathbf{K}_0 = (0,0,0)$ [219], описывающего ферромагнитное упорядочение. Следуя методике, описанной в работах [192, 193], были введены магнитные моды \mathbf{F} и \mathbf{L}_i ($i = 1, 2, 3$) как линейные комбинации магнитных моментов ионов железа и редкоземельных элементов \mathbf{m}_α (α - номер атома в магнитной ячейке).

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= (\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4)/4; & \mathbf{L}_1 &= (\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4)/4; \\ \mathbf{L}_2 &= (\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4)/4; & \mathbf{L}_3 &= (\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4)/4. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Компоненты магнитных мод \mathbf{F} и \mathbf{L}_i представляют собой базисные функции восьми одномерных НП τ_ν ($1 \leq \nu \leq 8$) группы G_0 (см. табл. 32 в [219]). Результаты симметричного анализа для ионов Fe ($4b$) и R ($4g$) представлены в приложении В. Таблица неприводимых представлений, соответствующая группе $Cmma$, помещена в приложении В (табл. В1).

В соответствие с данными по неупругому рассеянию нейтронов [220], магнитная подсистема ионов железа упорядочивается антиферромагнитно (АФМ) вдоль оси a и ферромагнитно (ФМ) вдоль оси b . При этом в случае $R = La$ (магнитный век-

тор \mathbf{K}_I) происходит удвоение элементарной ячейки вдоль направления c , тогда как при $R = \text{Ce, Pr}$ (магнитный вектор \mathbf{K}_{II}) удвоения не наблюдается. В этих структурах магнитные моменты ионов железа направлены вдоль оси a и описываются ненулевыми компонентами параметра порядка $L_{3x}(\mathbf{K}_I)$ и $L_{3x}(\mathbf{K}_{II})$ (табл. В2).

5.2.2 Анализ симметрии магнитного взаимодействия между железосодержащей и редкоземельной подсистемами

Взаимодействие между «железной» и редкоземельной подсистемами является наиболее сильным обменным взаимодействием в оксипниктидах $R\text{FeAsO}$. Прежде чем анализировать симметрию этого вида взаимодействия, выполним анализ перестановочных мод (5.2) или, другими словами, обменных мультиплетов для обеих магнитных подсистем [192]. Перестановочные моды для различных трансляционных симметрий \mathbf{K}_γ ($\gamma \in 0, I, II, III$) перечислены одновременно с соответствующими НП в табл. В3 приложения В.

Из табл. В3 видно, что для железосодержащей и редкоземельной подсистем отсутствуют одинаковые перестановочные моды, принадлежащие одним и тем же НП если трансляционная симметрия железосодержащей магнитной подсистемы отвечает векторам \mathbf{K}_I и \mathbf{K}_{II} . Это означает, что обменное взаимодействие между этими системами не носит Гейзенберговского характера и существует только для магнитных структур с векторами трансляций \mathbf{K}_0 и \mathbf{K}_{III} . Соответствующий обменный магнитный гамильтониан имеет вид:

$$H_{ex}^{\text{Fe-R}} = \dots + J_0^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_0) \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^R) + J_1^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{III}) \cdot (\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_1^R). \quad (5.3)$$

Тем не менее, в магнитных системах, отвечающих векторам трансляций \mathbf{K}_I и \mathbf{K}_{II} , железная и редкоземельная подсистемы могут взаимодействовать путем негейзенберговского обмена (см. табл. В3). Часть этих анизотропных взаимодействий может быть описана следующим образом:

$$H_{an-ex}^{Fe-R} = \dots + I_{3xz}^{Fe-R}(\mathbf{K}_I)L_{3x}(\mathbf{K}_I)L_{3z}^R(\mathbf{K}_I) + I_{3zx}^{Fe-R}(\mathbf{K}_I)L_{3z}(\mathbf{K}_I)L_{3x}^R(\mathbf{K}_I) + \dots + I_{3xz}^{Fe-R}(\mathbf{K}_{II})L_{3x}(\mathbf{K}_{II})L_{3z}^R(\mathbf{K}_{II}) + I_{3zx}^{Fe-R}(\mathbf{K}_{II})L_{3z}(\mathbf{K}_{II})L_{3x}^R(\mathbf{K}_{II}) + \dots \quad (5.4)$$

Таким образом, возникновение в железосодержащей подсистеме магнитного упорядочения типа $L_{3x}(\mathbf{K}_{II})$ создает эффективное знакопеременное магнитное поле в местах расположения R -ионов и направленное вдоль оси z . Величина этого поля пропорциональна величине константы взаимодействия I_{3xz}^{Fe-R} , при этом параметр порядка железной подсистемы L_{3x} определяет его температурную зависимость. Оценка величины магнитного поля, создаваемого ионами железа, показала, что оно превышает, по крайней мере, на порядок поля, создаваемые ионами редкоземельных элементов. Взаимная ориентация векторов L_{3x} и L_{3z}^R зависит от знака константы взаимодействия I_{3xz}^{Fe-R} . Ориентация индуцированного магнитного момента в позициях редкоземельных ионов показана на рис. 5.1.

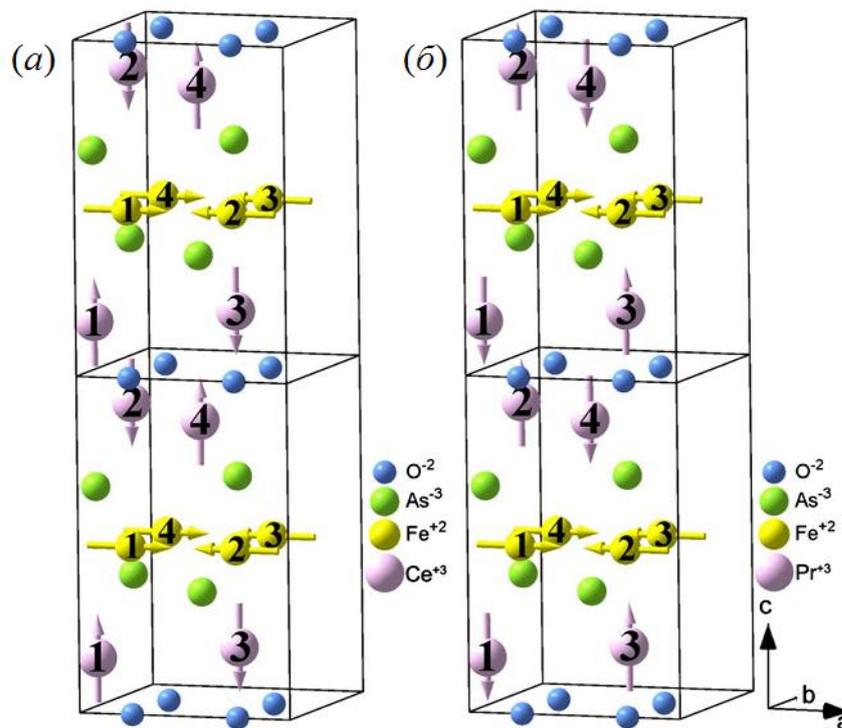


Рис. 5.1. Направления магнитных моментов редкоземельных ионов, индуцированных магнитной подсистемой ионов железа с параметром порядка $L_{3x}(\mathbf{K}_{II})$ в (a) $CeFeAsO$ и (б) $PrFeAsO$.

Величина магнитного момента редкоземельных ионов $m_{\alpha z}^R (\alpha = 1, \dots, 4)$ обусловлена обменным полем железа, а также структурой и симметрией кристаллического поля в окрестности РЗ элементов. Знаки констант взаимодействия $I_{3xz}^{\text{Fe-Ce}}$ и $I_{3xz}^{\text{Fe-Pr}}$ различны, что приводит к противоположной ориентации магнитных моментов в CeFeAsO и PrFeAsO . Между тем, при понижении температуры РЗ подсистема также упорядочивается антиферромагнитно и, в свою очередь, может оказывать влияние на магнитную подсистему ионов железа. В частности, в [211] методом мюонного резонанса было обнаружено, что температуры магнитного упорядочения составляют 4.4(3) К, 11(1) К и 4.66(5) К для составов CeFeAsO , PrFeAsO и SmFeAsO , соответственно.

Это влияние становится исключительно важным при реализации легкоплоскостной анизотропии в РЗ подсистеме, так как при этом параметры порядка редкоземельной и железной подсистем будут иметь различную симметрию. Формирование в плоскости xu магнитного порядка, который описывается векторами L_{3x}^R и L_{1y}^R , индуцирует отклонения магнитных моментов ионов железа от плоскости в направлении оси z и может быть описана гамильтонианом вида:

$$H_{an-ex}^{\text{Fe-R}} = \dots + I_{3xz}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3x}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3z}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + I_{3zx}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3z}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{3x}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + \\ + I_{1zy}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1z}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1y}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + I_{1yz}^{\text{Fe-R}}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1y}(\mathbf{K}_{\parallel})L_{1z}^R(\mathbf{K}_{\parallel}) + \dots \quad (5.5)$$

Интересно отметить, что, с одной стороны, неколлинеарная магнитная структура в РЗ подсистеме (с параметрами порядка L_{3x}^R и L_{1y}^R) индуцирует неколлинеарность в магнитной подсистеме ионов железа (с параметрами порядка L_{3x} и L_{1z}). С другой стороны, коллинеарная и наклонная магнитная структура в РЗ подсистеме (с параметрами порядка L_{3x}^R и L_{3z}^R) индуцирует магнитную структуру в железной подсистеме, которая сохраняет коллинеарность, однако магнитные моменты ионов железа отклоняются от оси x (рис. 5.2).

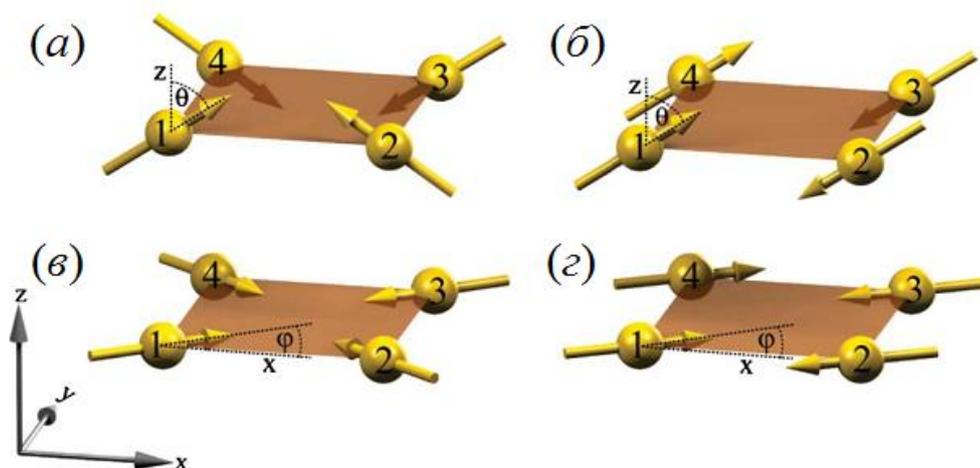


Рис. 5.2. Различные типы подогнутых магнитных структур в подсистеме ионов железа, индуцированные магнитными структурами в РЗ подсистеме. (а) Неплоскостная неколлинеарная магнитная структура ионов Fe ($L_{3x} \cos \theta + L_{1z} \sin \theta$), индуцированная магнитной структурой с параметром порядка L_{1y}^R . (б) Неплоскостная коллинеарная магнитная структура ионов Fe ($L_{3x} \cos \theta + L_{3z} \sin \theta$), индуцированная магнитной структурой с параметром порядка L_{3x}^R . (в) Плоскостная неколлинеарная магнитная структура ионов Fe ($L_{3x} \cos \varphi + L_{1y} \sin \varphi$), индуцированная магнитной структурой с параметром порядка L_{1z}^R . (г) Плоскостная коллинеарная магнитная структура ионов Fe ($L_{3x} \cos \varphi + L_{3y} \sin \varphi$), индуцированная магнитной структурой с параметром порядка L_{3x}^R . Здесь θ и φ - полярные углы между направлением магнитного момента Fe(1) и осями x и z , соответственно.

5.3 Микроскопическая природа «одноионной» магнитной анизотропии

Толчком к возобновлению интереса к проблеме магнитной анизотропии в последнее время послужило появление методик синтеза соединений с наперед заданными магнитными свойствами [221]. В частности, появление материалов, объединяющих свойства $3d$ - и $4f$ -элементов, привело к созданию больших семейств интерметаллических соединений, нескольких классов железосодержащих оксипниктидов, семейств редкоземельных кубических и слоистых кобальтитов, различных композитных составов и т. д. Интересно отметить, что магнитные характеристики этих ма-

териалов во многом определяются особенностями локальной магнитной анизотропии РЗ элемента, а также характером взаимодействия редкоземельных и переходных элементов, входящих в состав соединения. Как правило, для исследования магнитной анизотропии парамагнитного иона используется традиционная теория кристаллического поля, в рамках которой энергия иона в локальном кристаллическом поле описывается спиновым гамильтонианом (3.1). Кристаллическое поле создает локальную ось легкого намагничивания, вдоль которой и располагается магнитный момент. В кристалле ось легкого намагничивания совпадает с одним из кристаллографических направлений, в аморфном соединении – локальные оси легкого намагничивания ориентированы беспорядочно.

5.2.1 Расчет кристаллических уровней энергии ионов R^{3+} методом МТКП

При обычных условиях стехиометрический железосодержащий оксипниктид $RFeAsO$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии $P4/nmm$. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $Z=2$, а ионы занимают следующие кристаллографические позиции: $R - 2c(1/4, 1/4, z_R)$, $Fe - 2b(3/4, 1/4, 1/2)$, $As - 2c(1/4, 1/4, z_{As})$, $O - 2a(3/4, 3/4, 0)$ (см. рис. 5.3). Структура $RFeAsO$ сформирована чередующимися молекулярными слоями $(FeAs)$ и (RO) , уложенными вдоль оси c . Слой $(FeAs)$ состоит из квадратной сетки атомов железа, каждый из которых окружен четырьмя атомами мышьяка так, что координационные комплексы атомов железа представляют собой сжатые по оси c тетраэдры $[FeAs_4]$ с ковалентной связью «Fe - As». В свою очередь, R -ионы восьмикратно координированы четырьмя атомами мышьяка из слоя $(FeAs)$ и четырьмя атомами кислорода. Координационные комплексы редкоземельных ионов представляют собой искаженные квадратные антипризмы $[R(OAs)_4]^{17-}$, формирующие в плоскости ab слой (RO) , связанный со слоем $(FeAs)$ посредством ионов As. Связь между R -ионами и лигандами имеет ионный характер, поэтому связь между слоями $(FeAs)$ и (RO) также представляется ионной. При понижении температуры $RFeAsO$ испытывает структурный фазовый переход, меняя тетрагональную симметрию на

орторомбическую с пространственной группой $Cmca$. Увеличение ионного радиуса редкоземельного элемента приводит к понижению температуры перехода [222]. В частности в $CeFeAsO$ структурный переход возникает при $T_s = 158$ К [223].

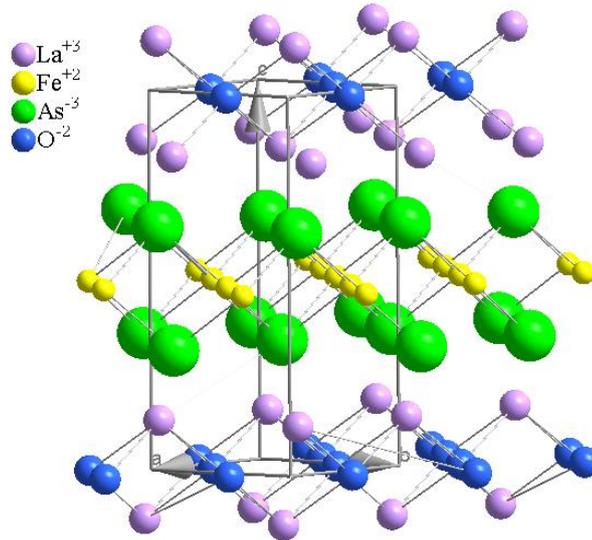


Рис. 5.3. Кристаллографическая структура несверхпроводящего $LaFeAsO$ [224].

Предварительно напомним, что электронная конфигурация иона $Ce^{3+} - 4f^1$, поэтому его основным состоянием является терм 2F . Терм 2F расщепляется на два мультиплета (основной $^2F_{5/2}$ и возбужденный $^2F_{7/2}$), разнесенных относительно друг друга на 2253 см^{-1} [225]. Заметим, что расстояния между мультиплетами определяются спин-орбитальным взаимодействием (1.5) с одноэлектронной константой $\xi_{4f}^{Ce^{3+}}$, которая вычисляется по формуле (1.11). Параметры Z_{eff} и β в (1.11) подбирались таким образом, чтобы рассчитанные энергии мультиплетов как можно точнее совпадали с экспериментальными уровнями [226], при этом расчетные значения одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия $\xi_{4f}^{Ce^{3+}}$ - с их экспериментально полученным аналогом. Для Ce^{3+} экспериментальное значение составляет $\xi_{calc}^{Ce^{3+}} = 643 \text{ см}^{-1}$ [23], расчетная величина - $\xi_{calc}^{Ce^{3+}} = 643 \text{ см}^{-1}$. Параметры Z_{eff} и β в формуле (1.11) есть $Z_{eff}^{Ce^{3+}} = 11.85$ и $\beta^{Ce^{3+}} = 0.114$. Отметим, что в отличие от эффективного заряда ядра $3d$ -иона, Z_{eff} редкоземельного иона в дальнейших расчетах остается постоянной величиной и не изменяется в кристаллическом поле.

Результаты расчетов уровней энергии иона Ce^{3+} , помещенного в координационный комплекс $[\text{Ce}(\text{OAs})_4]^{17-}$, помещены в табл. 5.3. Расчеты выполнялись на основе структурных данных [223].

Таблица 5.1.

Сравнение экспериментальных [227] и теоретически рассчитанных уровней энергии иона Ce^{3+} для несверхпроводящего CeFeAsO .

(i)	$\varepsilon^{\text{эксп}}(C_{4v}), \text{сМ}^{-1}$	$\varepsilon^{\text{теор}}(C_{4v}), \text{сМ}^{-1}$	$\varepsilon^{\text{эксп}}(C_{2v}), \text{сМ}^{-1}$	$\varepsilon^{\text{теор}}(C_{2v}), \text{сМ}^{-1}$
(I)	${}^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 150 \\ 546 \end{cases}$	${}^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 195 \\ 371 \end{cases}$	${}^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 142 \\ 504 \end{cases}$	${}^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 200 \\ 388 \end{cases}$
(II)				
(III)				
(IV)	${}^2F_{7/2} : \begin{cases} 2253 [210] \\ - \\ - \\ - \end{cases}$	${}^2F_{7/2} : \begin{cases} 2242 \\ 2349 \\ 2559 \\ 2630 \end{cases}$	${}^2F_{7/2} : \begin{cases} 2253 [210] \\ - \\ - \\ - \end{cases}$	${}^2F_{7/2} : \begin{cases} 2241 \\ 2352 \\ 2571 \\ 2649 \end{cases}$
(V)				
(VI)				
(VII)				

В кристаллическом поле, создаваемом ионами кислорода и мышьяка, спин-орбитальные мультиплеты испытывают слабое штарковское расщепление, поскольку заполненная оболочка $5s^25p^6$ сильно экранирует заряды лигандов, уменьшая влияние кристаллического поля. Тем не менее, низкосимметричное кристаллическое поле полностью снимает орбитальное вырождение во всех трех случаях, оставляя нерасщепленными крамеровы дублеты. Рассчитанные кристаллические уровни энергии иона Ce^{3+} получены при следующих наборах параметров: для тетрагональной фазы – $q_{\text{eff}}^{\text{O}^{2-}}(\text{Ce}^{3+}) = -0.196$ и $q_{\text{eff}}^{\text{As}^{3-}}(\text{Ce}^{3+}) = -0.294$, для орторомбической фазы – $q_{\text{eff}}^{\text{O}^{2-}}(\text{Ce}^{3+}) = -0.198$ и $q_{\text{eff}}^{\text{As}^{3-}}(\text{Ce}^{3+}) = -0.297$. При этом коэффициент экранирования для обоих типов лигандов предполагался одинаковым.

Видно, что подобранные значения зарядов лигандов для Ce^{3+} существенно отклоняются от экспериментальных значений (23% (P4/nmm) и 29% (Cmma)), полученных методом неупругого рассеяния нейтронов на CeFeAsO [227]. Вероятнее все-

го, что причина ошибки связана с одноконфигурационным приближением, в рамках которого решалась задача. Между тем, $4f^1$ -электрон иона Ce^{3+} обладает способностью легко переходить в состояние $5d^1$, что диктует необходимость решать многоконфигурационную задачу. Кроме того, на основании зонных расчетов [228, 229, 230] был обнаружен эффект сильной гибридизации между $3d$ - и $4f$ -орбиталями. Последнее может быть причиной не только исключительно сильного взаимодействия между редкоземельной и железосодержащей подсистемами [211], но и приводить к смещению уровней энергии по отношению к «чистым» состояниям.

5.2.2 «Одноионная» магнитная анизотропия Ce^{3+} в CeFeAsO

Исследуем вопрос об особенностях одноионной магнитной анизотропии на примере железосодержащего оксипниктида CeFeAsO . Согласно данным работ [212, 231, 232, 233] установление антиферромагнитного упорядочения в CeFeAsO приводит к расщеплению дублетов редкоземельного иона на магнитные синглеты. Очевидно, что источником внутреннего магнитного поля H_{int} выступает «железная» подсистема соединений. В частности, для CeFeAsO подмагничивающее поле H_{int} является функцией температуры, направлено вдоль оси z и противоположно ориентировано на двух соседних редкоземельных ионах [211].

Для того чтобы ответить на вопрос о влиянии магнитного поля на спектр редкоземельного иона, мы включили в рассмотрение Зеемановское взаимодействие (см. п. 1.3). Это позволило рассчитать эффективные значения g -факторов иона R^{3+} в разных кристаллографических фазах, восстановить и диагонализировать компоненты \hat{g} -тензоров для всех дублетов, а также исследовать температурную эволюцию таких интегральных магнитных характеристик соединения как восприимчивость $\chi = \chi(T)$ и константа магнитной анизотропии $K_4 = K_4(T)$.

Для тестирования методики были вычислены значения g -факторов иона Ce^{3+} с помощью традиционной ТКП. В расчетах использовались собственные функции, полученные для трех нижних дублетов в тетрагональной фазе в работе [227]:

$$\begin{cases} \psi_{(I)}^{\uparrow\downarrow} = |\mp 1/2\rangle, \\ \psi_{(II)}^{\uparrow\downarrow} = -0,43|\mp 5/2\rangle + 0,902|\pm 3/2\rangle, \\ \psi_{(III)}^{\uparrow\downarrow} = 0,902|\mp 5/2\rangle + 0,43|\pm 3/2\rangle. \end{cases} \quad (5.6)$$

Значения продольной g_{\parallel} и перпендикулярной g_{\perp} составляющих \hat{g} -тензора в тетрагональной фазе, рассчитанные на функциях первого дублета (5.6), равны:

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= g_J \langle \psi_{(I)}^{\downarrow} | J^+ | \psi_{(I)}^{\uparrow} \rangle = 2.571; \\ g_{\parallel} &= 2g_J \langle \psi_{(I)}^{\uparrow} | J_z | \psi_{(I)}^{\uparrow} \rangle = 0.857. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Здесь $\hat{J}^{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, а g -фактор Ланде для иона Ce^{3+} равен $g_J = 6/7$; римскими цифрами нумеруются дублеты.

Значения компонент восстановленных и диагонализированных \hat{g} -тензоров иона Ce^{3+} с помощью МТКП представлены в табл. 5.2. Видно, что компоненты \hat{g} -тензора для первого (I) дублета и компоненты, рассчитанные с помощью традиционной ТКП (5.7), хорошо согласуются между собой. Следовательно, в тетрагональной фазе магнитный момент иона Ce^{3+} лежит в плоскости (xy), которая, в данном случае, является «легкой».

Результаты расчета \hat{g} -тензора в орторомбической фазе методом МТКП приводят к очевидному выводу, что легким направлением для магнитных моментов иона Ce^{3+} является ось x . К сожалению, в данном случае провести сравнение полученных результатов с тем, что дает ТКП, невозможно, поскольку найденный в [227] набор из 5-ти параметров кристаллического поля не является однозначным. Последнее обстоятельство не позволяет корректно определить собственные функции кристаллического потенциала и рассчитать с их помощью значения g -фактора. На основе энергий дублетов и компонент \hat{g} -тензоров были построены температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости $\chi_{op}(T)$ иона Ce^{3+} для обеих кристаллографических фаз (рис. 5.5).

Расчитанные компоненты \hat{g} -тензоров для терма 2F иона Ce^{3+} .

(i)	P4/nmm		Cmma		
	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
(I)	2.5547	0.8866	2.618	2.4902	0.8867
(II)	0.7721	0.8866	0.6906	0.8252	2.3571
(III)	0.7967	2.3435	0.7791	0.7862	3.9993
(IV)	4.546	3.9861	4.7763	4.3124	1.0927
(V)	1.7675	1.0961	1.5393	2.0113	2.8647
(VI)	1.7924	2.8731	1.8261	1.7707	5.2251
(VII)	0.0084	5.2304	0.0399	0.0252	7.982

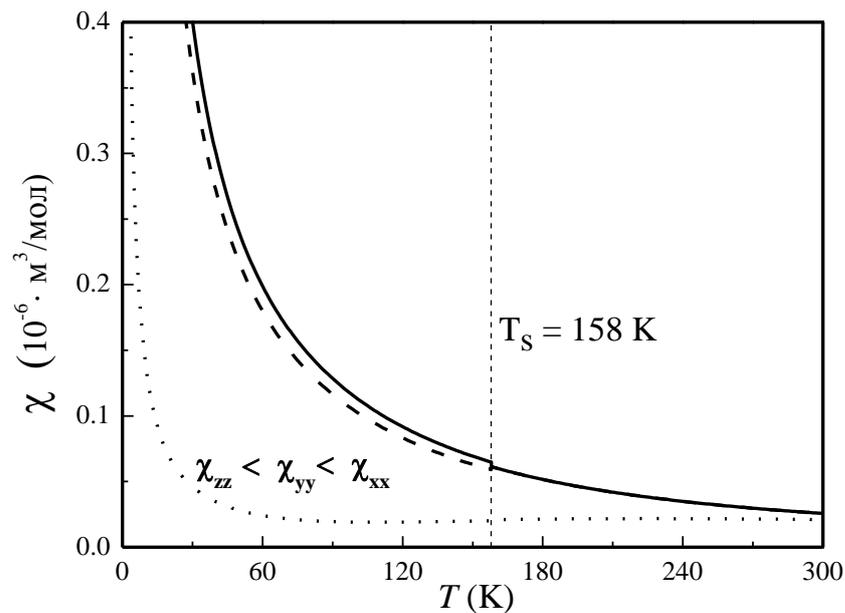


Рис. 5.5. Температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости в CeFeAsO : χ_{xx} (сплошная линия), χ_{yy} (пунктирная линия), χ_{zz} (линия, отмеченная точками). Вертикальной пунктирной линией отмечена точка структурного перехода.

Видно, что в фазе P4/nmm тензор восприимчивости $\hat{\chi}$ иона Ce^{3+} имеет две отличные от нуля компоненты $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$ и $\chi_{zz} = \chi_{\parallel}$, между которыми выполняется соотношение $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Последнее означает, что в тетрафазе магнитный момент иона

Ce^{3+} лежит в плоскости (xy), которая в данном случае является «легкой». В орторомбической фазе ($T < T_s$) все три диагональные компоненты восприимчивости различны, причем $\chi_{xx} > \chi_{yy} > \chi_{zz}$. Следовательно, в ортофазе одноосная магнитная анизотропия выстраивает магнитные моменты в направлении оси x .

Для более точного определения направления магнитного момента Ce^{3+} в тетрагональной фазе воспользуемся методикой расчета константы анизотропии 4-го порядка K_4 , предложенной в [215]. В рамках теории возмущений будем считать, что магнитное поле, создаваемое ионами R^{3+} , является слабым, поэтому можно разложить свободную энергию по степеням \vec{h} . Поскольку мы хотим определить константу анизотропии K_4 , то в разложении нужно учесть члены до четвертого порядка включительно. Обозначив проекцию магнитного поля на ось z – h_{\parallel} , а на плоскость (xy) – h_{\perp} , так что $\vec{h} = (h_{\perp} \cdot \cos \varphi, h_{\perp} \cdot \sin \varphi, h_{\parallel})$, где φ – угол между h_{\perp} и осью x , и используя обозначения работы [215] получим:

$$F(\vec{h}) = F(0) - \frac{1}{2} \chi_{\parallel} h_z^2 - \frac{1}{2} \chi_{\perp} h_{\perp}^2 + \alpha_4 (h_x^4 + h_y^4) + \beta_4 h_z^2 + \gamma_4 h_x^2 h_y^2 + \delta_4 h_{\perp}^2 h_z^2, \quad (5.8)$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{12} \frac{\partial^4 F}{\partial h_{\perp}^4}, \quad \beta_4 = \frac{1}{12} \frac{\partial^4 F}{\partial h_z^4}, \quad \gamma_4 = \frac{1}{6} \frac{\partial^4 F}{\partial h_x^2 \partial h_y^2}, \quad \delta_4 = \frac{1}{6} \frac{\partial^4 F}{\partial h_{\perp}^2 \partial h_z^2}.$$

Собирая все изотропные члены в $F_0(h^2)$, получаем:

$$F(h) = F_0(h^2) + \frac{1}{2g_J} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \left(h_z^2 - \frac{1}{3} h^2 \right) - K_4 \cdot (h_x^4 + h_y^4 - 6h_x^2 h_y^2) + \dots \quad (5.9)$$

Константа анизотропии 4-го порядка K_4 выражается через коэффициенты в разложении (4.4) и для ее вычисления используются значения энергий и компонент \hat{g} -тензоров (табл. 5.2):

$$K_4 = (\gamma_4 - 2\alpha_4)/8. \quad (5.10)$$

Температурная зависимость $K_4(T)$, представленная на рис. 5.6, показывает, что во всем температурном диапазоне $K_4(T) < 0$, т. е. легкая ось совпадает с направлением

ем [110]. Между тем, согласно результатам расчетов \hat{g} - и $\hat{\chi}$ -тензоров, «легким» направлением магнитного момента иона Ce^{3+} в ортофазе выступает ось [100]. Противоречие снимается, если учесть, что в орторомбической фазе система координат повернута на 45° относительно фазы $P4/nmm$, следовательно «легким» направлением является ось [110] (см. вставку на рис. 5.6).

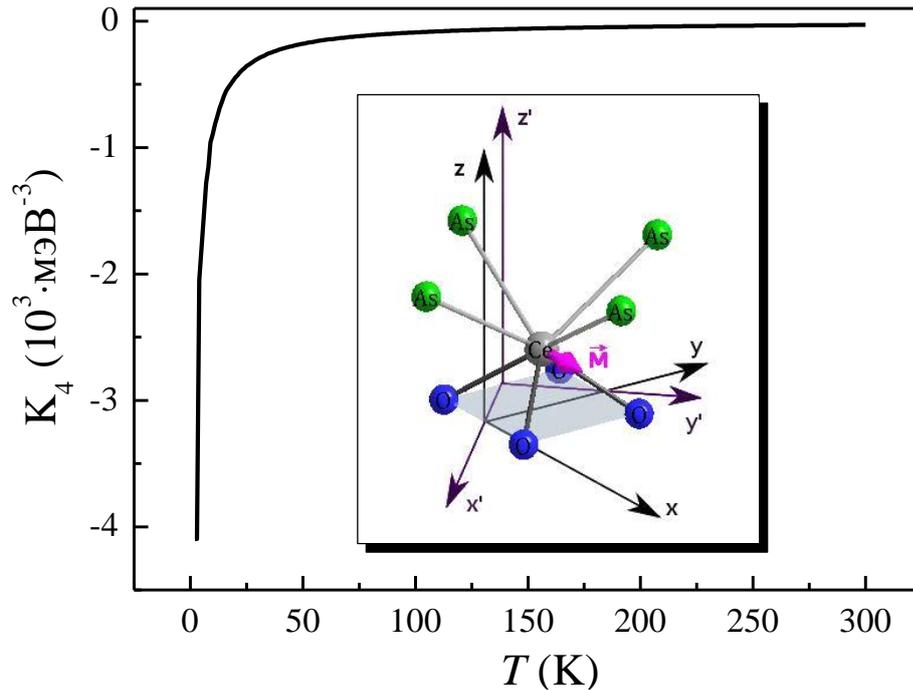


Рис. 5.6. Температурная зависимость константы $K_4(T)$ в фазе $P4/nmm$. На вставке: направление магнитного момента иона Ce^{3+} в CeFeAsO , обусловленное локальной анизотропией.

В заключение, рассмотрим вопрос о величине анизотропии, обусловленной кристаллическим окружением Ce^{3+} в ортофазе. На рис. 5.7 показаны зависимости двух уровней первого дублета от направления магнитного поля. Вращая вектор $\mu_0 \cdot \vec{H}$ последовательно в плоскостях (xy) , (yz) и (xz) , получим зависимости $\Delta E_{(1,2)} = \Delta E_{(1,2)}(\varphi)$, где $\varphi = \alpha, \beta, \gamma$. Видно, что при вращении в плоскости (xy) энергия 1-го и 2-го уровней практически не изменяется, тогда как при вращении в плоскостях (yz) и (xz) разница $\Delta E_{(1,2)}(\beta(\gamma) = 0) - \Delta E_{(1,2)}(\beta(\gamma) = 90^\circ)$ составляет 0.4 см^{-1} . Таким образом, плоскость (xy) является «легкой» с незначительным преимуществом оси x .

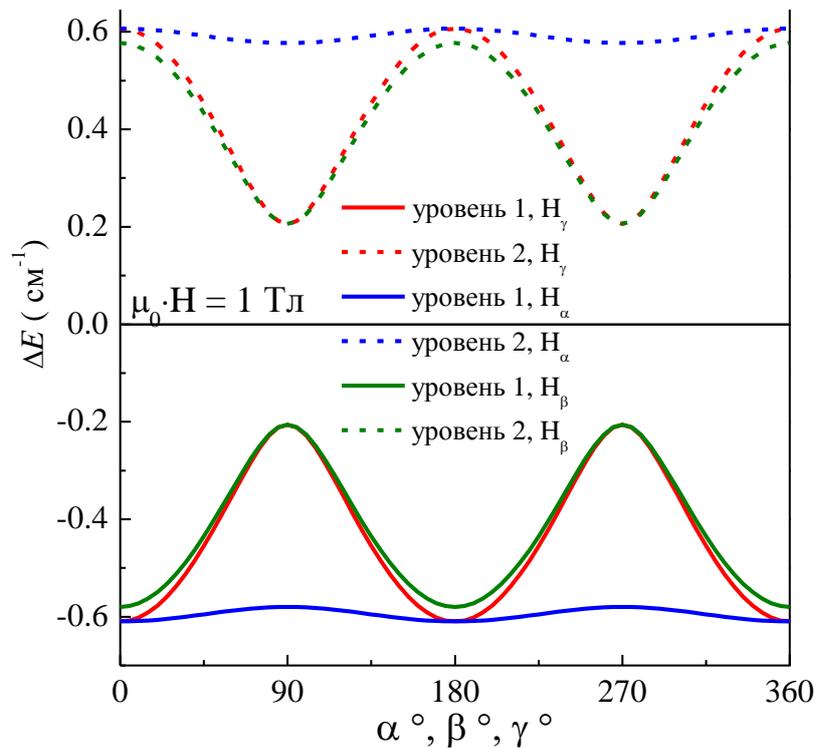


Рис. 5.7. Угловая зависимость 1-го и 2-го уровней энергии иона Ce^{3+} от направления магнитного поля $|\mu_0 \cdot \vec{H}| = 1$ Тл. α , β и γ – углы между направлением вектора $\mu_0 \cdot \vec{H}$ и осью x в плоскости (xy) , осью y в плоскости (yz) и осью z в плоскости (xz) , соответственно.

5.3.3 Учет взаимодействия между железосодержащей и редкоземельной подсистемами в CeFeAsO

В CeFeAsO железосодержащая подсистема упорядочивается антиферромагнитно ниже $T_N^{\text{Fe}} = 140$ К, создавая внутреннее магнитное поле H_{int} . Подмагничивающее поле H_{int} является функцией температуры, направлено вдоль оси z и противоположно ориентировано на двух соседних ионах церия (см. вставки на рис. 5.8). Оценка величины этого поля, полученная в [211], дала значение $|H_{\text{int}}(0)| = 26.85$ Тл.

$$\mu_0 \cdot H_{\text{int}}(T) = \mu_0 \cdot H_{\text{int}}(0) \cdot M^{\text{Fe}}(T) / M^{\text{Fe}}(0) = 26.85 \cdot \left(1 - (T/T_N^{\text{Fe}})^{2.4}\right)^{0.24} \quad (5.11)$$

На рис. 5.8 представлены расчетные и экспериментальные [212] температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные для двух значений внешнего магнитного поля: $\mu_0 \cdot H_{ext} = 1$ Тл и $\mu_0 \cdot H_{ext} = 5$ Тл.

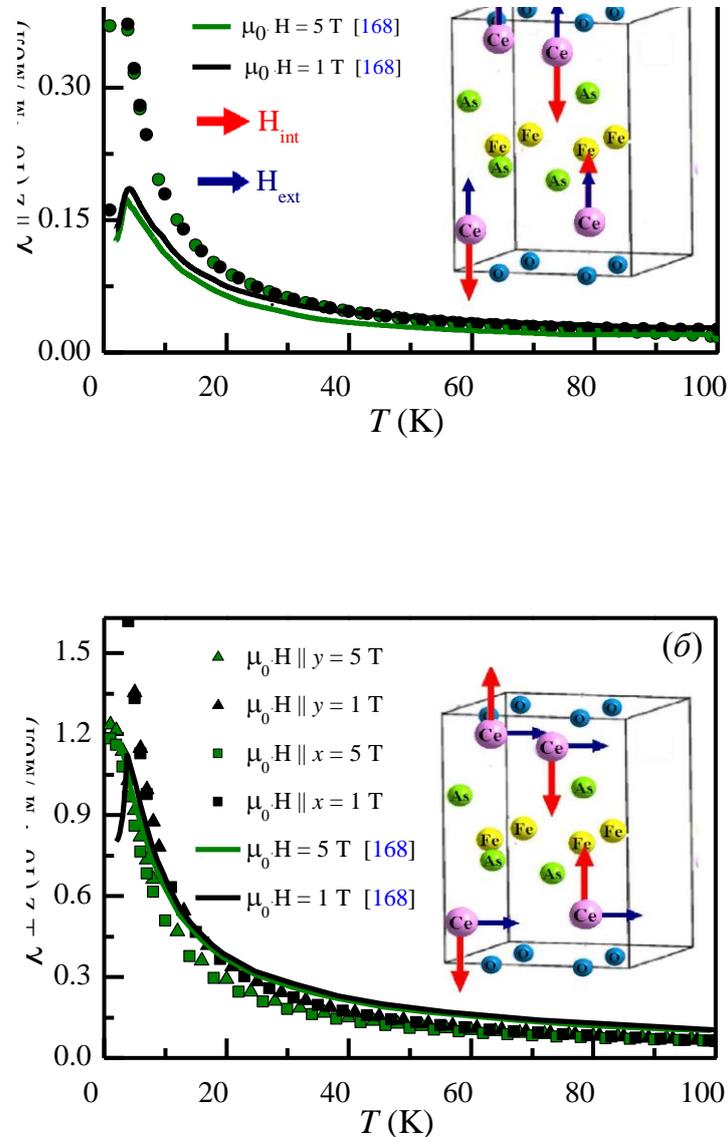


Рис. 5.8. Расчетные и экспериментальные [212] зависимости компонент магнитной восприимчивости. Компоненты χ_x , χ_y и χ_z отмечены символами: (а) \bullet , \bullet — χ_z , (б) \blacksquare , \blacksquare — χ_x ; \blacktriangle , \blacktriangle — χ_y . Зеленые символы соответствуют внешнему магнитному полю $\mu_0 \cdot H_{ext} = 5$ Тл, черные — $\mu_0 \cdot H_{ext} = 1$ Тл. Экспериментальные кривые $\chi_{||}$ (Т) и χ_{\perp} (Т) отмечены черной ($\mu_0 \cdot H_{ext} = 1$ Тл) и зеленой ($\mu_0 \cdot H_{ext} = 5$ Тл) линиями.

На рис. 5.8 видно, что расчетные кривые дают качественно верную картину во всем температурном диапазоне, а уже при $T > 30$ К достигается и неплохое количе-

ственное согласие с экспериментальными кривыми. Увеличение магнитного поля приводит к более существенному понижению χ_x - и χ_y -компонент магнитной восприимчивости по сравнению с экспериментальными зависимостями. Последнее может быть связано с тем, что в низкотемпературной области начинает играть существенную роль взаимодействие между ионами церия, которое не учитывается в расчетах. Подобное поведение редкоземельной магнитной подсистемы встречается и в других аналогичных системах. Например, в работе [234] при исследовании температурной зависимости χ_e в CeMnAsO наблюдался скачок восприимчивости в момент перехода из тетра- в ортофазу, а также нелинейный ход обратной восприимчивости в области температур $T < 100$ К.

5.4 Выводы к разделу 5

1. Исследована симметрия магнитных взаимодействий в редкоземельной и железной подсистемах в $R\text{FeAsO}$. Показано, что между Fe- и R-подрешетками отсутствует обменное взаимодействие для всех типов трансляционной симметрии, наблюдавшихся в эксперименте. Однако между Fe- и R-подрешетками имеется обменная анизотропия недиагонального типа.

2. Показано, что магнитная подсистема ионов железа создает внутреннее магнитное поле и определяет анизотропные свойства иона Ce^{3+} . Выполнена оценка внутреннего поля, создаваемого ионами железа. В случае CeFeAsO эта величина достигает 26.85 Тл.

3. На примере соединения CeFeAsO показано, что магнитная анизотропия редкоземельной подсистемы обладает анизотропией типа «легкая» плоскость, что приводит к разной симметрии магнитных параметров порядка Fe- и R-подсистем.

4. Проанализирована возможная спиновая переориентация железной подсистемы, индуцированная легкоплоскостным упорядочением РЗ подсистемы.

Основные научные результаты, представленные в разделе 5, опубликованы в работах [211, 235].

РАЗДЕЛ 6

ФАЗОВАЯ СЕПАРАЦИЯ И УПОРЯДОЧЕНИЕ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТАХ

6.1 Редкоземельные слоистые кобальтиты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, ($0 \leq \delta \leq 1$) - новый класс сильно коррелированных систем

Оксиды переходных металлов проявляют большое разнообразие физических и химических свойств, имеющих широкие перспективы практического применения. Среди них особый интерес представляют спиновое, орбитальное и зарядовое упорядочение, а также гигантский магнитный резонанс и переход металл-изолятор. Эти свойства отражают электронные корреляции и взаимодействие конкурирующих степеней свободы, которые могут подавить дальнедействующий магнитный порядок. Одним из наиболее интригующих следствий подобной конкуренции есть формирование внутренних суперструктур, самоорганизующихся в микроскопических объемах. Слоистые кобальтиты с формулой $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R здесь, как ранее, означает редкоземельный металл, $0 \leq \delta \leq 1$) представляют собой яркий пример сильно коррелированной системы, в которой упорядоченные электронные структуры и необычные транспортные свойства существуют без внешнего допирования, в отличие от хорошо известных купратов и манганитов.

Разнообразие свойств такого рода соединений главным образом обусловлено квазидвумерной кристаллической структурой и различными спиновыми состояниями ионов кобальта. Кислородный индекс δ определяет усредненную валентность ионов кобальта и их координационное окружение. В соединениях $R\text{BaCo}_2\text{O}_5$ ($\delta = 0$) ионы кобальта находятся в пирамидальном окружении ионов кислорода и имеют среднюю валентность +2.5. Напротив, в соединениях $R\text{BaCo}_2\text{O}_6$ с $\delta = 1$ часть ионов имеют валентность +3, а часть – валентность +4. При этом их координационное окружение представляет собой сильно искаженные октаэдры. Особый интерес представляют кобальтиты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с $\delta = 0.5$, так как все ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии [236, 237, 238, 239] и занимают как октаэдрические, так и

в пирамидальные позиции, чередующиеся вдоль оси b (рис. 6.1). В $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ кристаллографическая структура октаэдров и пирамид такова, что величины внутриатомного (Хундовского) взаимодействия и окружающего кристаллического поля сопоставимы, поэтому имеются возможности для реализации всех трех спиновых состояний: высокоспинового (HS, $S = 2$), состояния с промежуточным спином (IS, $S = 1$) и низкоспинового состояния (LS, $S = 0$).

Соединение $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ обладает перовскитоподобной структурой и кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой симметрии $Pmmm$ (см. рис. 6.1). Элементарная ячейка $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ отличается от кубического перовскита удвоенной кристаллографической ячейкой вдоль направлений b и c ($a_p \times 2a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Причиной удвоения вдоль оси b является чередование пяти- и шестикоординированных ионов кобальта в этом направлении. Удвоение элементарной ячейки вдоль оси c обусловлено укладкой квазидвумерных слоев вдоль оси c : $[\text{BaO}][\text{CoO}_2][\text{RO}_{0.5}][\text{CoO}_2]$.

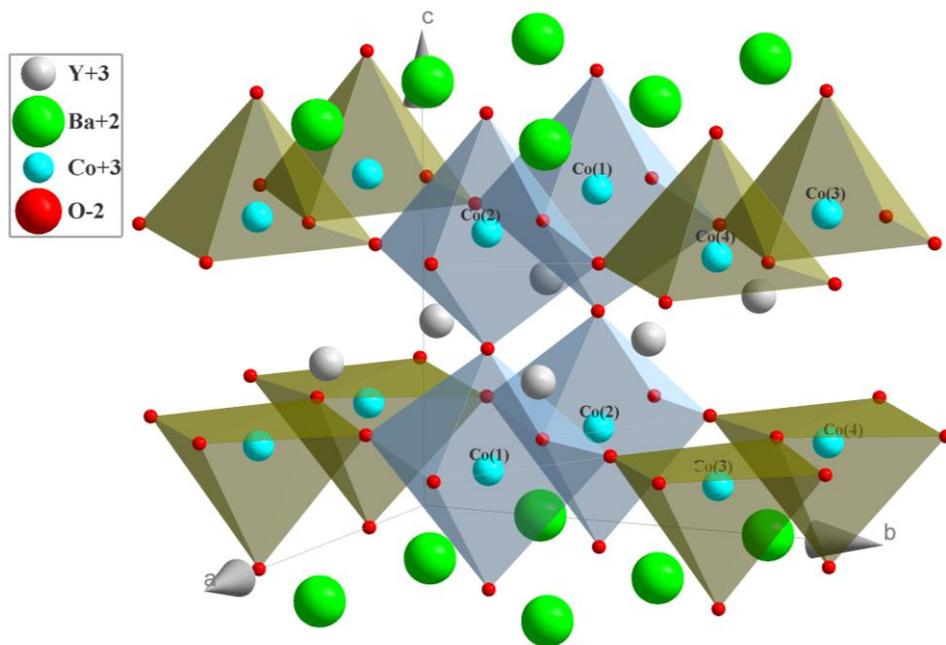


Рис. 6.1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

В отличие от LaCoO_3 пирамидальные $[\text{CoO}_5]$ и октаэдрические $[\text{CoO}_6]$ комплексы в $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ сильно искажены [237, 240, 241]. Эти искажения обуславливают зависимость спинового состояния Co^{3+} [242]) от кристаллографического окружения и

температуры. В частности, в работах [243, 244, 245, 246] было обнаружено неоднородное распределение спиновых состояний или упорядочение спиновых состояний (SSO), которое объясняется сложным взаимодействием между электронными, спиновыми и орбитальными степенями свободы в $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

Соединения $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ демонстрируют ряд фазовых переходов, индуцированных изменением температуры. Прежде всего, это переходы, сопровождающиеся изменением спинового состояния в парамагнитной фазе. Кроме того, наблюдаются переход «металл-диэлектрик», который также наблюдается в парамагнитной фазе (ПМ) при температуре T_{MI} . Кроме того, наблюдается каскад магнитных переходов, обусловленных конкуренцией ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФМ) взаимодействий: переход ПМ \leftrightarrow ФМ в точке T_{C} , переход ФМ \leftrightarrow АФМ1 в точке T_{N1} , который сопровождается сильно анизотропными магнито-резистивными эффектами, переход АФМ1 \leftrightarrow АФМ2 в точке T_{N2} . На основании данных по неупругому рассеянию нейтронов [240, 246, 247, 248], исследований транспортных и магнитных свойств [249], а также исследований теоретических моделей [250] были предложены различные магнитные структуры, учитывающие возможные спиновые состояния иона Co^{3+} , а также различные модели спинового упорядочения SSO. Тем не менее, полного согласия по этому вопросу достигнуто не было.

В разделе 6 решение этой задачи изложено в два этапа. В п. 6.2 на основе данных эксперимента по мюонной спиновой релаксации (μSR) предложены модели магнитных структур и упорядоченных спиновых состояний, которые реализуются в четырех порошковых образцах $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). В п. 6.3 исследованы условия реализации спиновых состояний ионов трехвалентного кобальта в октаэдрических и пирамидальных координационных комплексах. В п. 6.4 методом МТКП рассмотрено распределение электронной плотности ионов Co^{3+} в октаэдрических и пирамидальных координационных комплексах; представлено орбитальное упорядочение для всех SSO в элементарной ячейке $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

В разделе 6 использованы результаты μSR -эксперимента, выполненного группой Х. Люткенса (H. Luetkens) в лаборатории мюонной спектроскопии института им. П. Шеррера (Paul Scherrer Institute) в г. Виллиген (Швейцария).

6.2 Модели магнитных структур и упорядоченных спиновых состояний в $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

Суть метода мюонной спиновой релаксации заключается в исследовании локальных магнитных полей в веществе, используя легкие, положительно (иногда отрицательно) заряженные элементарные частицы – мюоны μ^+ , внедренные в междоузельное пространство кристаллической решетки исследуемого образца. Поскольку мюоны μ^+ обладают спином $s = \hbar/2$, а, следовательно, и магнитным моментом $\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma\mathbf{s}$ (γ - гиромагнитное отношение), то в магнитной среде возникает прецессия спина мюона, причем амплитуда прецессии пропорциональна объему магнитной фазы. Таким образом, μSR представляет собой идеальный инструмент для исследования явлений фазовой сепарации в магнитных материалах [251].

Спектры μSR , полученные для $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [252], показали, что в определенных температурных интервалах формируются различные магнитоупорядоченные фазы. Стартуя из парамагнитного состояния (ПМ) в диапазоне комнатных температур система $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ последовательно претерпевает несколько фазовых переходов: $\text{ПМ} \xrightarrow{T_C} \text{ФМ} \xrightarrow{T_{N1}} \text{АФМ1} \xrightarrow{T_{N2}} \text{АФМ2}$. Температуры магнитных переходов, полученные из μSR -эксперимента, перечислены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Температуры магнитных переходов, полученные с помощью мюонной спиновой релаксации для соединений $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

	Y^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}
δ	0.49	0.50	0.50	0.47
T_C (К)	287	281	285	283
T_{N1} (К)	267	262	245	273
T_{N2} (К)	200	165	155	235

Магнитная структура, способная последовательно описать μ SR-частоты в ФМ фазе, представляет собой упорядоченную ферромагнитно шахматную структуру спиновых состояний (см. структуру ФМ на рис. 6.2 (a)). В октаэдрических позициях антиферромагнитно чередуются HS и IS состояния, а в пирамидальных также антиферромагнитно упорядочены IS состояния. При этом все магнитные моменты направлены вдоль оси a . Предложенная модель хорошо согласуется с результатами по неупругому рассеянию нейтронов, так как соответствует наиболее интенсивным магнитным рефлексам (1/2,1,1) [240, 246, 248, 253]. Кроме того, удвоение кристаллографической ячейки вдоль оси a и переход в фазу *Ptma* ниже точки T_{MI} , наблюдавшиеся в $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ методом рентгеновской спектроскопии [254] и в $DyBaCo_2O_{5+\delta}$ методом нейтронной дифракции [253], хорошо описываются в рамках модели чередующихся спиновых состояний в октаэдрических позициях ионов Co^{3+} .

В АФМ фазах наблюдаются более двух пар частот μ SR. Каждая пара сигналов описывает отдельную магнитную фазу с разными температурными зависимостями их параметров порядка и различными температурами Нееля ($T_N^* = \gamma T_C$). Заметим, что четкий сигнал μ SR возникает в том случае, если объем однородной фазы занимает от десятков до сотен постоянных решетки. Следовательно, фазовый переход первого рода ФМ $\xrightarrow{T_{N1}}$ АФМ1 сопровождается фазовой сепарацией, т. е. появлением фаз с различными магнитными структурами и различным упорядочением спиновых состояний (SSO). В зависимости от типа редкоземельного элемента было получено два SSO (A1 и A2) в АФМ1 фазе и четыре типа SSO (A1 – A4) в фазе АФМ2. Магнитные структуры для всех фаз состава $YBaCo_2O_{5.49}$ представлены на рис. 6.2. Видно, что структуры A1-A3 различаются только топологией распределения пар IS/HS по соседним октаэдрическим позициям и имеют очень близкие энергии. Вероятнее всего, это и является причиной фазовой сепарации при фазовом переходе ФМ $\xrightarrow{T_{N1}}$ АФМ1. Типичные магнитные рефлексы для всех перечисленных фаз наблюдались в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов [240, 247, 253, 255]: F (1/2,1,1), A1 (0,0,1/2), A2 (1/2,0,1/2), A3 (1/2, 1,1/2), A4 (1/2,1,1). Однако они либо не были интерпретированы вовсе, либо интерпретировались не правильно. Исключение состав-

ляет фаза A3, которая была предложена в работе [246] на основании результатов неупругого рассеяния нейтронов. Фазовую сепарацию можно идентифицировать методами мюонной спиновой релаксации или ядерного магнитного резонанса (ЯМР), поскольку в них используются магнитные зонды (мюоны и магнитные изотопы), чувствительные к локальному магнитному полю. Наблюдаемая в μ SR-эксперименте низкотемпературная АФМ SSO сепарация с IS состояниями в пирамидальных позициях, а также с IS и LS состояниями (A1–A3) и HS состояниями (A4) в октаэдрических позициях хорошо согласуется с низкотемпературными исследованиями ЯМР, выполненных для образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [256].

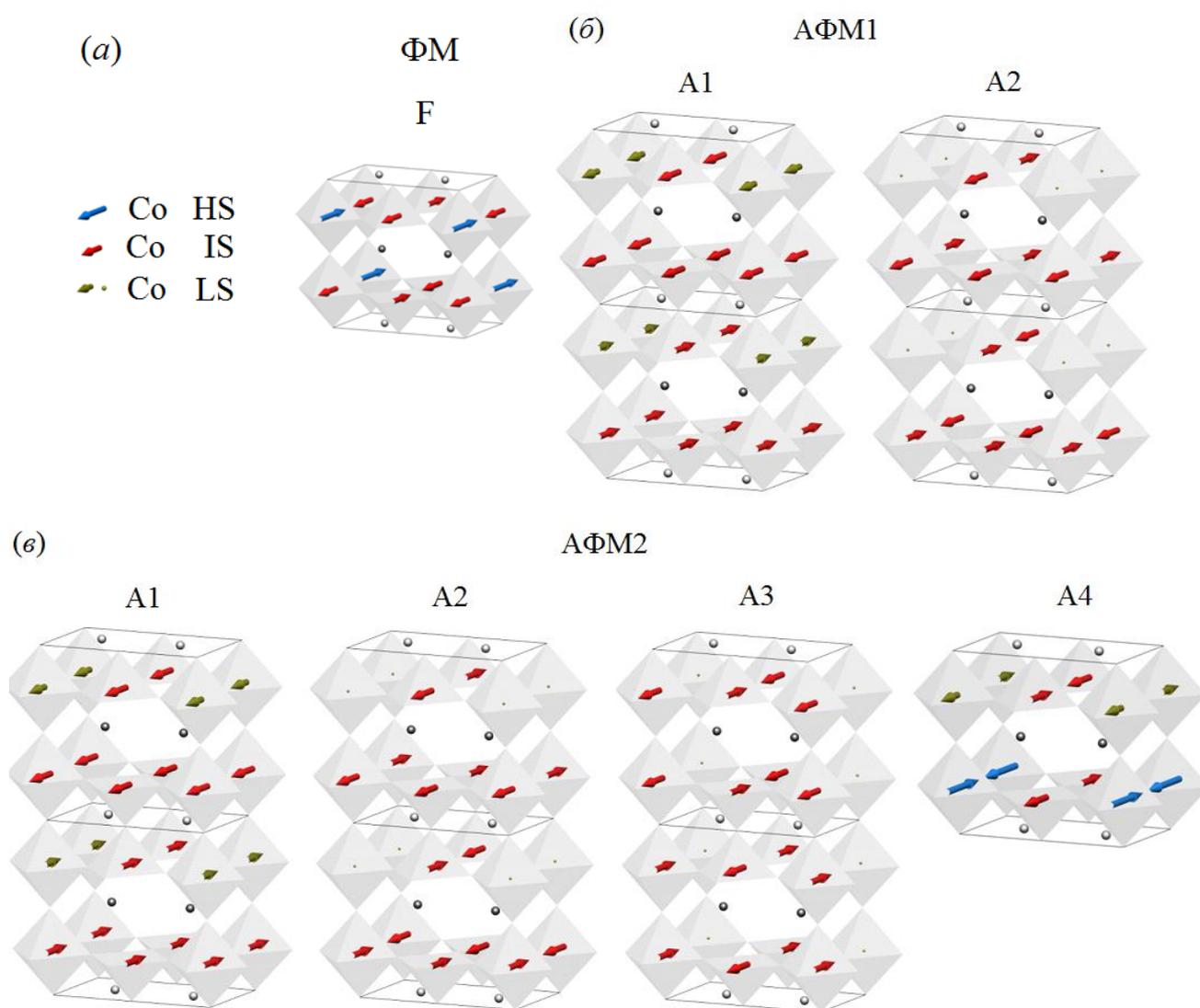


Рис. 6.2. Варианты упорядоченных спиновых состояний в различных магнитоупорядоченных фазах. (a) ферримагнитная фаза (ΦM); (б) и (в) антиферромагнитные фазы (АФМ1 и АФМ2). Упорядоченные спиновые состояния - F, A1, A2, A3, A4.

6.3 Спиновые состояния пяти- и шестикоординированных ионов Co^{3+} в соединениях $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$

Для изучения спиновой подсистемы ионов кобальта рассмотрим соединение $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [239, 255, 257, 258]. Ионы $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ находятся в октаэдрическом окружении, $\text{Co}(3)$ и $\text{Co}(4)$ – в пирамидальном (см. рис. 6.1). Для расчетов использованы кристаллографические данные работы [255], полученные при $T = 293$ К.

Каковы же условия реализации спиновых состояний ионов Co^{3+} в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и, в частности, состояния с промежуточным спином? Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо проанализировать искажения всех координационных комплексов при $T = 293$ К, а затем, варьируя величины искажений в физически обоснованных диапазонах, найти те из них, которые ответственны за состояние с промежуточным (или любым другим возможным) спином. Заметим, что диапазон вариаций должен быть ограничен размерами элементарной ячейки (рис. 6.1).

В табл. 6.2 перечислены типы и величины искажений, которые присутствуют в октаэдрических комплексах $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$ и $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ в соединении $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при комнатной температуре [255] по отношению к правильному октаэдру с длиной связи « $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-}$ » $R_0 = 1.9295$ Å. Учитывая то, что октаэдры соединены мостиковыми ионами кислорода, как это показано на рис. 6.1, некоторые типы искажений имеют противоположные знаки. Например, видно, что координационный комплекс $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$ слегка сжат на величину $Q_1 = -0.0704$ Å, а $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ – немного растянут на ту же самую величину. Кроме того, противоположные знаки имеют Ян-Теллеровские искажения Q_2 -типа, а также смещения типа Q_9 , которые описывают эффект нецентральности, т. е. смещение иона-комплексобразователя из центра симметрии октаэдра. Одинаковые знаки имеют искажения Ян-Теллеровского типа Q_3 , искажения типа Q_{12} и Q_{15} , описывающие смещения апексных лигандов и искажения базовой плоскости октаэдра, соответственно. Очевидно, что комплекс $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ искажен сильнее и, следовательно, его спиновая система более чувствительна к внешним воздействиям (температура, давление).

Таблица 6.2

Искажения кристаллической структуры координационных комплексов $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$ и $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$. Нумерация ионов кобальта представлена на рис. 6.1.

$Q_i, \text{Å}$	$Q_1(A_{1g})$	$Q_2(E_g)$	$Q_3(E_g)$	$Q_9(T'_{1u})$	$Q_{12}(T''_{1u})$	$Q_{15}(T_{2u})$
$[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$	-0.0704	0.0492	-0.0761	0.647	0.0744	-0.1816
$[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$	0.0704	-0.1767	-0.1081	-0.67	0.1171	-0.2342

В табл. 6.3 отмечены типы и величины искажений, которые присутствуют в пирамидальных комплексах $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{7-}$ и $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$ при комнатной температуре [255] по отношению к правильной пирамиде с длиной связи « $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-}$ » $R_0 = 1.9216 \text{ Å}$ (см. Приложение А, таблица А2).

Таблица 6.3

Искажения кристаллической структуры координационных комплексов $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{7-}$ и $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$. Нумерация ионов кобальта представлена на рис. 6.1.

$Q_i, \text{Å}$	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_6
$[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{7-}$	0.041	-0.7179	-0.0016	0.2257	-0.0864
$[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$	-0.041	-0.6883	0.0475	-0.2157	-0.1349

Как и в случае октаэдров, одна из пирамид $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$ – сжата, другая $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{7-}$ – растянута. Кроме того, оба иона кобальта смещены из центра пирамиды вовне, о чем свидетельствует линейная комбинация искажений $Q_2 + Q_3$. Цепочечная структура соединения $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ определяет противоположные знаки и приблизительно одинаковые величины Ян-Теллеровских искажений Q_4 -типа. Искажения базовой плоскости пирамиды типа Q_6 имеют один и тот же знак, но по величине различаются почти в два раза. На основании приведенного анализа можно предположить, что спиновая подсистема иона $\text{Co}(4)$ более чувствительна к различ-

ного рода деформациям, так как координационный комплекс $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$ сильнее искажен, чем $[\text{Co}(3)\text{O}_5]^{7-}$.

На основании данных работы [255], полученных при $T = 293$ К, для четырех различных кристаллографических позиций ионов кобальта рассчитаны энергетические диаграммы (рис. 6.3). Очевидно, что основное состояние ионов $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$, находящихся в октаэдрическом окружении, потенциально может быть как высокоспиновым ($S = 2$), так и низкоспиновым ($S = 0$) в зависимости от величины Z_{eff} (рис. 6.3 (а) и 6.3 (б)). Переходы типа $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ возникают в точках $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(1)} = 6.49$ и $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(2)} = 6.30$. Спиновые подсистемы ионов $\text{Co}(3)$ и $\text{Co}(4)$ в пирамидальном окружении могут находиться в любом из трех возможных состояниях – HS , IS и LS (рис. 6.3 (в) и 6.3 (г)). При этом переходы $\text{HS} \leftrightarrow \text{IS}$ реализуются в точках $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(3)} = 6.02$, $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(4)} = 6.07$. Переходы типа $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ скорее всего не возникают, так как точки перехода находятся в физически не достоверной области значений Z_{eff} .

Заметим, что согласно правилам Слэттера, эффективный заряд ядра свободного иона кобальта составляет $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}^{3+}} = 7.25$. В кристаллической матрице $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ эта величина уменьшается на 15%÷20%, т. е. находится в пределах $5.8 \div 6.16$. В этом диапазоне значений ионы $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ имеют спин $S = 0$, ионы $\text{Co}(3)$ и $\text{Co}(4)$ – $S = 1$. Последний результат хорошо согласуется с экспериментом [53]. Следовательно, предположение о том, что в ФМ фазе ионы $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ находятся в состоянии со спином $S = 1$ не подтверждается расчетом, тогда как IS состояния в пирамидальных комплексах имеют право на существование. В то же время, состояния с низким спином в комплексах $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$ и $-\text{[Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ потенциально могут быть реализованы в фазах АФМ1 и АФМ2.

С другой стороны, величина Z_{eff} , рассчитанная методом, представленным в диссертации (раздел 1), равна $\bar{Z}_{\text{eff}} = 8.3$ (табл. 1.1). В этом случае эффективный заряд ядра Co^{3+} в кристалле $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ изменяется в пределах $6.64 \div 7.05$. В этом диапазоне значений спиновая подсистема всех ионов кобальта находится в состояниях

со спином $S = 2$, что противоречит эксперименту [53]. Такое несоответствие можно объяснить тем, что оценка [30] является весьма грубой и зависит от многих обстоятельств. Например, величина $Z_{eff}^{Co^{2+}}$ в матрицах $CaCO_3$ и $CdCO_3$ понижается на 18.6% и 25%, соответственно (см. п. 1.3.3). Не исключено, что в случае с трехвалентным кобальтом понижение может достигать 25%÷30%. Поскольку дополнительных экспериментальных данных, позволяющих определить Z_{eff} , нет, то имеет смысл остановиться на некотором среднем варианте и предположить, что Z_{eff} в кристаллическом поле изменяется в диапазоне значений $6.0 \leq Z_{eff}^{Co^{3+}} \leq 6.50$.

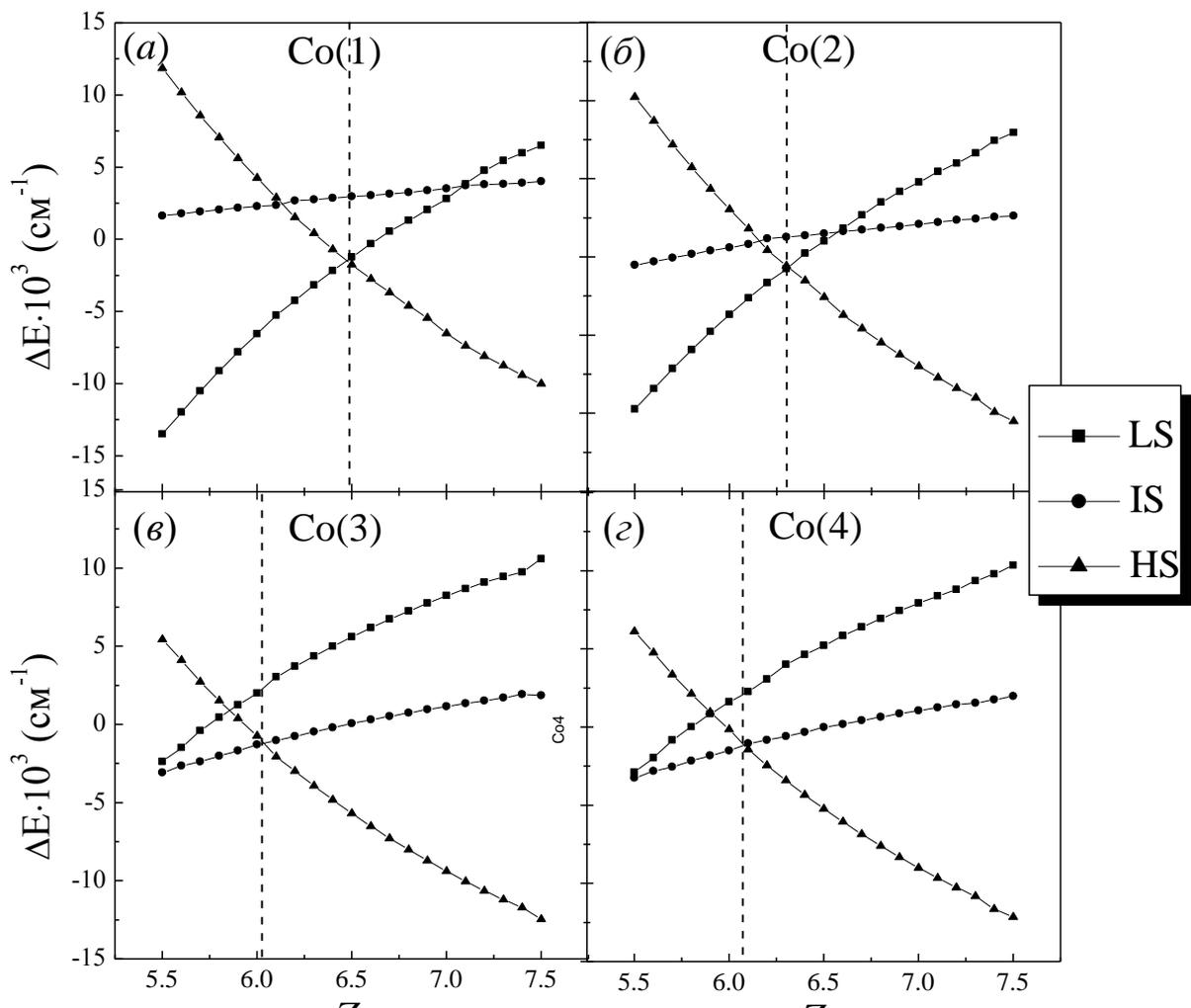


Рис. 6.3. Энергетические диаграммы для ионов Co^{3+} в октаэдрическом и пирамидальном окружении при $T = 293$ К: (а) для позиции Co(1); (б) для позиции Co(2); (в) для позиции Co(3); (г) для позиции Co(4).

Поскольку магнитные переходы, реализующиеся при охлаждении образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, связаны с изменением спинового состояния иона кобальта, то этот процесс может быть промоделирован путем вариации искажений координационных комплексов. Варьируя имеющиеся в комплексах искажения можно определить те, которые переводят ионы $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ в состояние с промежуточным спином. Расчеты энергетических диаграмм $\Delta E = \Delta E(Q_i)|_{Z_{\text{eff}}=\text{const}}$ ($i = 2, 3, 9, 12, 15$), выполненные для обоих октаэдрических комплексов с дополнительными искажениями Q_i , показали, что только вариации нормальных координат Ян-Теллеровского типа (Q_2 - и Q_3) приводят спиновую систему ионов $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ в состояние с промежуточным спином. На рис. 6.4 и 6.5 представлены соответствующие спиновые диаграммы.

Диаграммы рассчитаны на плоскости двух типов искажений (Q_2 , Q_3) в точках $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(1)} = 6.35$ (рис. 6.4 (а)) и $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(1)} = 6.55$ (рис. 6.4 (б)), а также $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(2)} = 6.25$ (рис. 6.5 (а)) и $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(2)} = 6.55$ (рис. 6.5 (б)). Нулевая точка на всех диаграммах соответствует состояниям ионов $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ в соединении $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при $T = 293$ К [255]. В соответствии с выбором расчетных точек, основное состояние иона $\text{Co}(1)$ при $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(1)} = 6.35$ является низкоспиновым, при $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(1)} = 6.55$ – высокоспиновым. Дополнительные искажения обоих типов Ян-Теллеровских искажений обеспечивают реализацию состояний с промежуточным спином. Интересно, что в первом случае состояния со спином $S = 2$ могут быть реализованы под действием линейной комбинации искажений $\alpha Q_3 \pm \beta Q_2$, а область низкоспиновых состояний существует в широком интервале параметров. При больших $Z_{\text{eff}}^{\text{Co}(1)}$ такого эффекта не наблюдается.

В комплексе $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ – ситуация аналогичная. Вдали от точки перехода наблюдается широкая область высокоспиновых состояний, а дополнительные искажения переводят спиновую систему в состояние со спином $S = 1$. При приближении к точке перехода возникает область низкоспиновых состояний.

Наконец, рассмотрим вопрос об условиях сосуществования различных спиновых состояний на соседних ионах Co^{3+} . Напомним, что в соответствии с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [240, 246, 248, 253], магнитная структура

в ФМ фазе (рис. 6.2 (а)) упорядочивается ферромагнитно. В октаэдрических позициях антиферромагнитно чередуются HS и IS состояния, а в пирамидальных также антиферромагнитно упорядочены IS состояния.

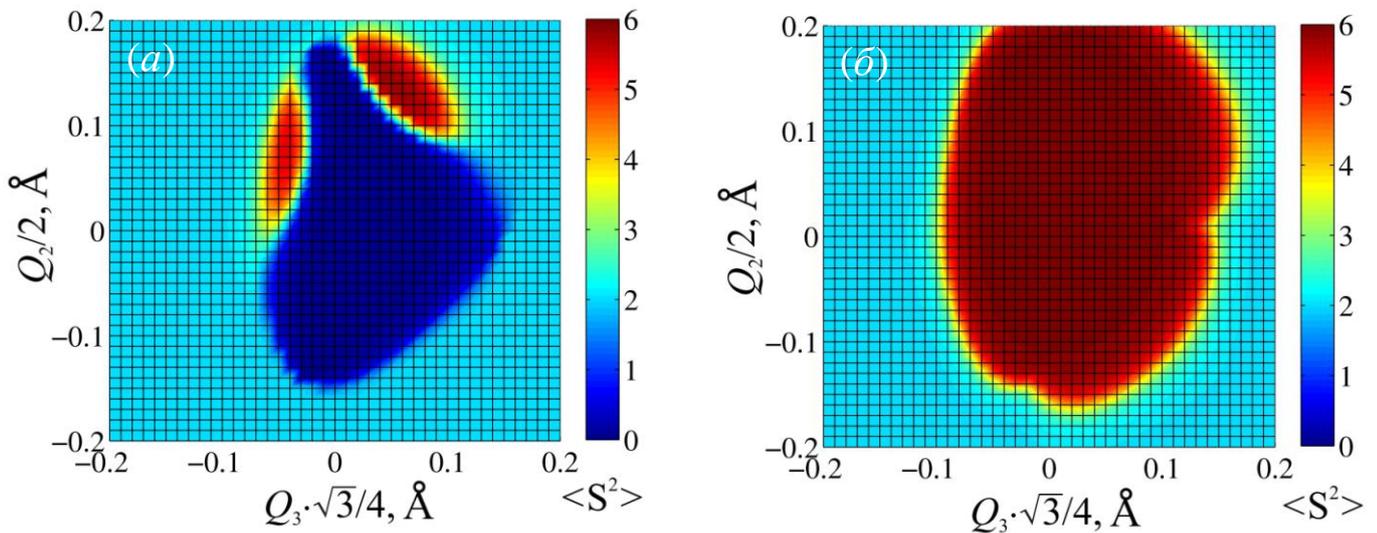


Рис. 6.4. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Q_3)$ рассчитаны для иона Co(1) в октаэдрической координации в точках: (а) $Z_{eff}^{Co(1)} = 6.35$; (б) $Z_{eff}^{Co(1)} = 6.55$.

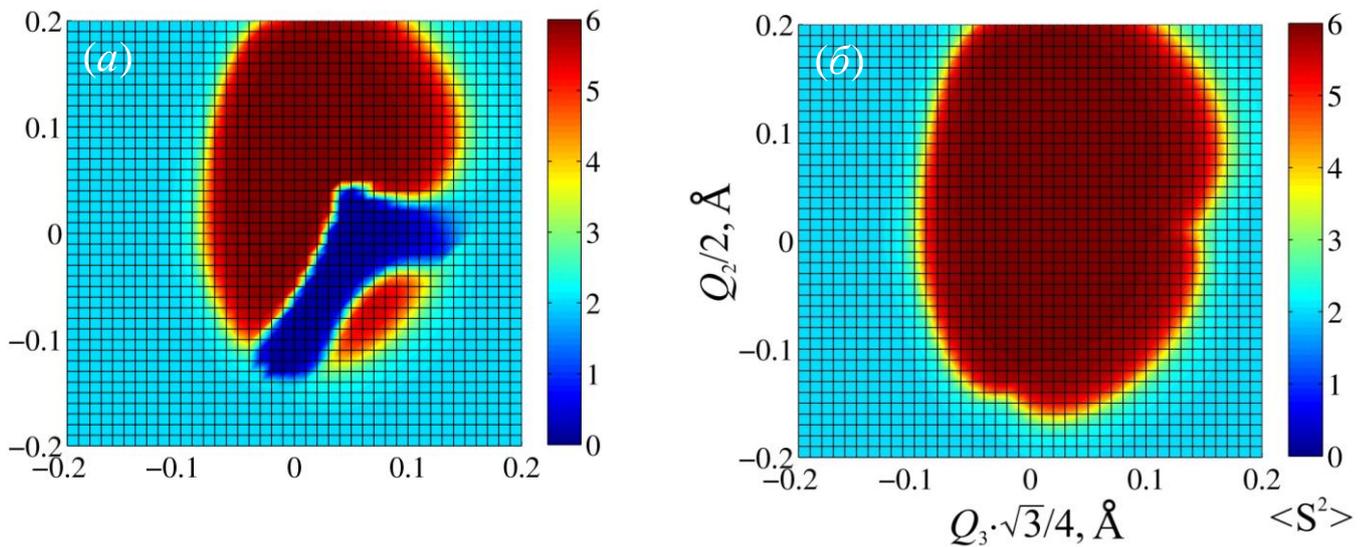


Рис. 6.5. Спиновые диаграммы $\langle S^2 \rangle = f(Q_2, Q_3)$ рассчитаны для иона Co(2) в октаэдрической координации в точках: (а) $Z_{eff}^{Co(2)} = 6.25$; (б) $Z_{eff}^{Co(2)} = 6.55$.

Таким образом, в наших расчетах спиновые состояния ионов Co(1), Co(3) и Co(4) соответствуют данной модели, а спиновое состояние иона Co(2) ей противо-

речит. Учитывая то, что IS состояние индуцируется искажениями Ян-Теллеровского типа (см. рис. 6.5), промоделируем ситуацию, когда координационные комплексы подвергаются дополнительным искажениям вида $Q_2^{окт}$ и $Q_4^{пир}$ при условии постоянства размеров элементарной ячейки $YBaCo_2O_{5.5}$.

На энергетических диаграммах видно, что смещения лигандов Q_2 -типа $\approx 0.12 \text{ \AA}$ будут иметь решающее влияние на спиновое состояние иона $Co(2)$ (возникает область состояний со спином $S=1$), тогда как спиновые состояния остальных ионов принципиально не изменяются (рис. 6.6). Следовательно, в ФМ фазе магнитная структура состоит из HS и IS состояний в октаэдрических и IS состояний в пирамидальных комплексах, что полностью отвечает результатам эксперимента.

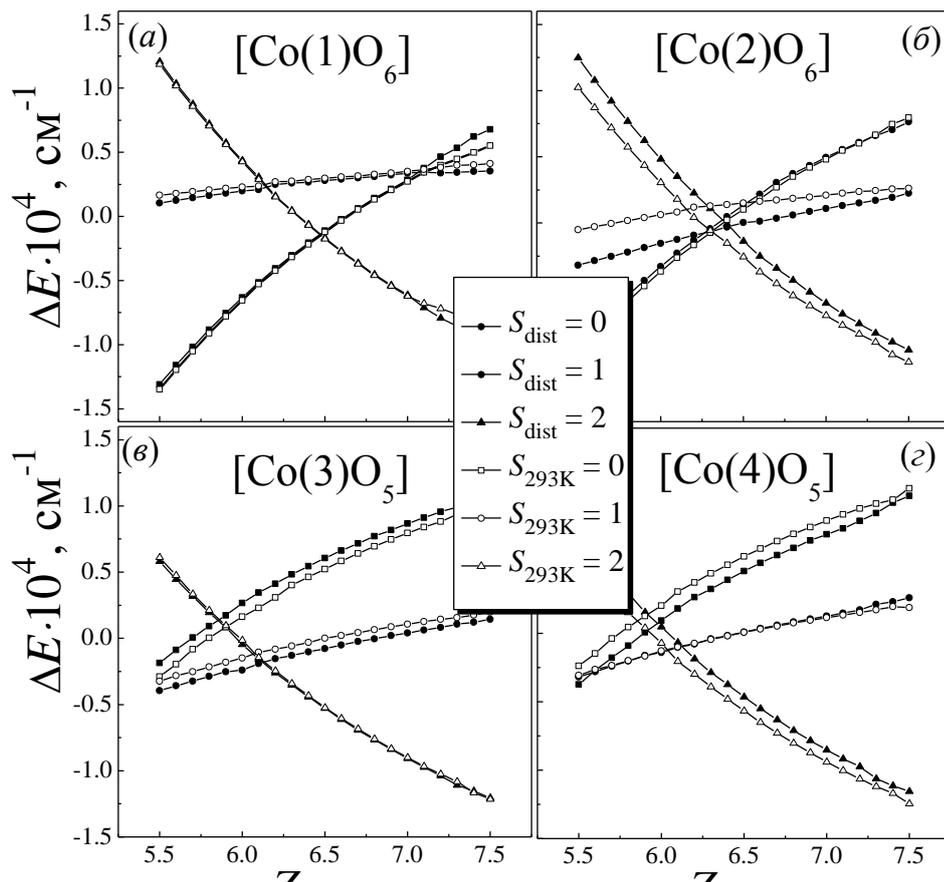


Рис. 6.6. Энергетические диаграммы ионов Co^{3+} в кислородных комплексах: (а) – $[Co(1)O_6]^{9-}$, (б) – $[Co(2)O_6]^{9-}$, (в) – $[Co(3)O_5]^{7-}$ и (г) – $[Co(4)O_5]^{7-}$. Пунктирные линии построены на основе кристаллографических данных [255], сплошные линии – с учетом дополнительных искажений $Q_2^{окт} = \pm 0.12 \text{ \AA}$ и $Q_4^{пир} = \pm 0.12 \text{ \AA}$.

6.4 Орбитальное упорядочение в редкоземельном кобальтите $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$

Отметим, что общим мотивом всех упорядоченных спиновых структур (F, A1-A4) является АФМ упорядочение IS состояний вдоль оси c . В соответствии с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена состоянию с промежуточным спином отвечает электронная конфигурация $t_{2g}^5 e_g^1$, причем e_g -электроны занимают либо $3z^2 - r^2$, либо $x^2 - y^2$ орбитали. Можно показать, что магнитные структуры A1-A4 соответствуют правилам Гуденафа-Канамори-Андерсена, тогда как структура F в ферромагнитной фазе этим правилам не удовлетворяет.

В качестве примера, рассмотрено орбитальное упорядочение в редкоземельном кобальтите $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. В соответствии с энергетической диаграммой (рис. 6.3) октаэдрические комплексы находятся в высокоспиновом состоянии, а пирамидальные – в состоянии с промежуточным спином. Основные функции ионов Co(1), Co(2) и Co(3), Co(4) в этих состояниях попарно одинаковы и имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{Co}(1)} &= 0.4907 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.4907 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{\text{Co}(2)} &= 0.4899 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.4899 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{\text{Co}(3)} &= 0.3867 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.3867 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots \\ \Psi_{\text{Co}(4)} &= 0.3875 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.3875 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots\end{aligned}$$

Видно, что у функций $\Psi_{\text{Co}(1)}$ и $\Psi_{\text{Co}(2)}$ максимальным весом обладают состояния, отвечающие со спином $S = 2$ и четырьмя орбиталями d_{xz} , d_{yz} , $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ заполненными наполовину. В свою очередь, у функций $\Psi_{\text{Co}(3)}$ и $\Psi_{\text{Co}(4)}$ максимальным весом обладают состояния с промежуточным спином $S = 1$ и с заполненными наполовину орбиталями $d_{3z^2-r^2}$ и d_{xy} . При этом распределения электронной плотности в октаэдрах и пирамидах принципиально отличаются, что, несомненно, указывает на разные спиновые состояния ионов Co^{3+} (рис. 6.7).

Под влиянием дополнительных искажений октаэдров $Q_2^{okm} = \pm 0.12 \text{ \AA}$ и пирамид $Q_4^{mp} = \pm 0.12 \text{ \AA}$, функции, описывающие основные состояния координационных

комплексов $[\text{Co}(1)\text{O}_6]^{9-}$, $[\text{Co}(34)\text{O}_5]^{7-}$ и $[\text{Co}(4)\text{O}_5]^{7-}$ не изменились, тогда как функция $\Psi_{\text{Co}(2)}^{Q_2^{okm}}$ изменила и спиновое и орбитальное состояние

$$\Psi_{\text{Co}(1)}^{Q_2^{okm}} = 0.4903 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.4903 \cdot \psi(d_{xy}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\Psi_{\text{Co}(2)}^{Q_2^{okm}} = 0.3154 \cdot \psi(d_{xy}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{x^2-y^2}^{\uparrow}) + 0.3154 \cdot \psi(d_{xy}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{x^2-y^2}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\Psi_{\text{Co}(3)}^{Q_4^{nup}} = 0.3866 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.3866 \cdot \psi(d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots$$

$$\Psi_{\text{Co}(4)}^{Q_4^{nup}} = 0.3878 \cdot \psi(d_{xz}^{\uparrow}, d_{xz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{xy}^{\uparrow}, d_{3z^2-r^2}^{\uparrow}) + 0.3878 \cdot \psi(d_{xz}^{\downarrow}, d_{xz}^{\uparrow}, d_{yz}^{\downarrow}, d_{yz}^{\uparrow}, d_{xy}^{\downarrow}, d_{3z^2-r^2}^{\downarrow}) + \dots$$

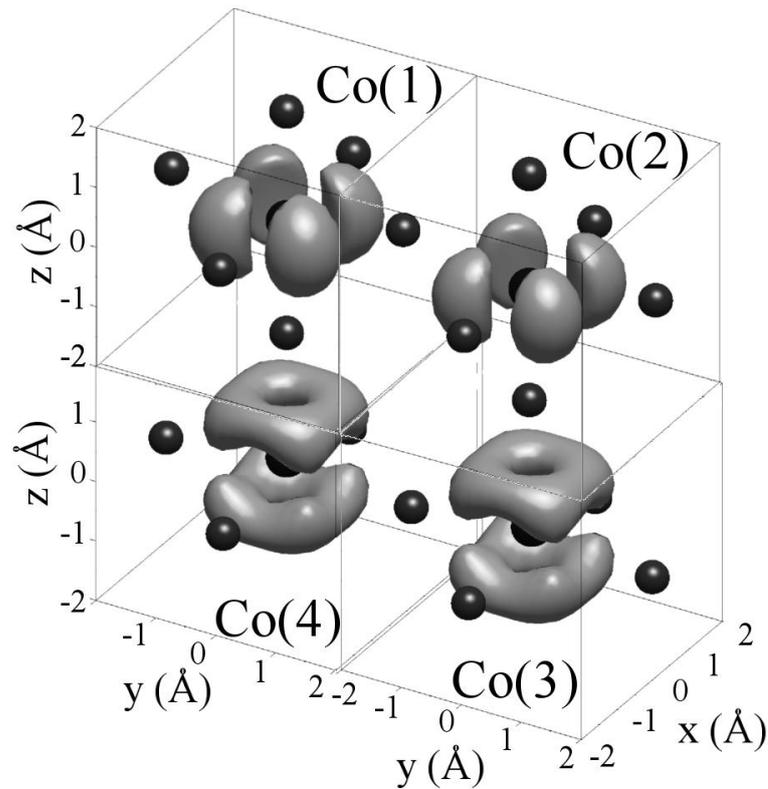


Рис. 6.7. Распределение электронной плотности ионов Co^{3+} в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

На рис. 6.8 хорошо видно, что форма электронной плотности иона $\text{Co}(2)$ после дополнительной деформации комплекса $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ стала аналогичной форме электронной плотности ионов $\text{Co}(3)$ и $\text{Co}(4)$, но иначе ориентирована относительно осей кристалла. При этом спиновое состояние системы $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ изменилось и стало равным $S = 1$ (см. рис. 6.6). Заметим, что дальнейшая деформация может быть причиной кооперативного эффекта Яна-Теллера, т. е. приведет к орбитальному и спиновому переходам во всех остальных кислородных комплексах.

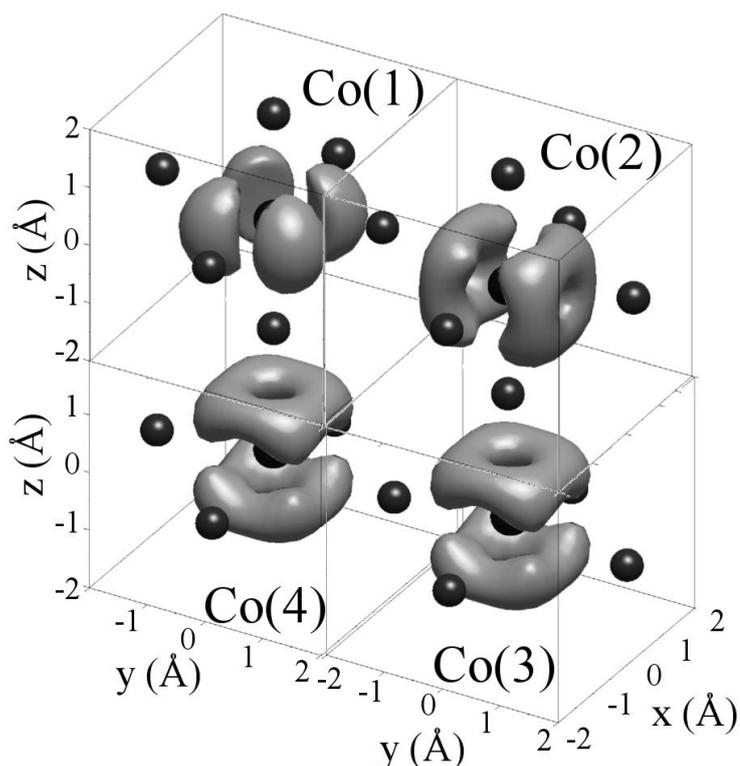


Рис. 6.8. Распределение электронной плотности d -оболочки иона Co^{3+} в соединении $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в комплексе $[\text{Co}(2)\text{O}_6]^{9-}$ под действием дополнительного искажения $Q_2^{\text{окт}} = -0.12 \text{ \AA}$.

Очевидно, что формы электронных облаков лишь отдаленно напоминают одно-электронные d -функции. Реальное распределение электронной плотности много-электронной функции намного сложнее и богаче. Тем не менее, опираясь на визуализированную картину электронной плотности и явный вид собственных функций парамагнитного иона можно, пользуясь правилами Гуденафа-Канамори-Андерсена, прогнозировать упорядочение в магнитной системе.

6.5 Выводы к разделу 6

1. Впервые проведена идентификация магнитных структур в трех магнитных фазах редкоземельных слоистых кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

2. В $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) обнаружено новое физическое явление – фазовая сепарация неоднородных распределений спиновых состояний.

3. В слоистом кобальтите $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с помощью энергетических и спиновых диаграмм продемонстрирована возможность сосуществования различных спиновых и орбитальных состояний ионов Co^{3+} , размещенных в связанных октаэдрических и пирамидальных координационных комплексах.

4. Обнаружено, что дополнительные тетрагональные искажения малы для изменения орбитальных и спиновых состояний ионов $\text{Co}(1)$, $\text{Co}(3)$ и $\text{Co}(4)$ соединения $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, но являются достаточными для осуществления орбитального переупорядочения в ионе $\text{Co}(2)$ – из состояния со спином $S = 2$ в состояние со спином $S = 1$, что соответствует результатам эксперимента.

Основные научные результаты, представленные в разделе 6, опубликованы в работах [27, 26, 252].

ВЫВОДЫ

Основные результаты диссертационной работы перечислены ниже:

1. Разработан новый полуэмпирический метод расчета электронных уровней энергии парамагнитного иона в координационном комплексе произвольной симметрии, – модифицированная теория кристаллического поля (МТКП), использующий в качестве параметра эффективный заряд ядра парамагнитного иона Z_{eff} .

2. Впервые предложена методика спиновых диаграмм для исследования эволюции спиновых состояний парамагнитных ионов в координационных комплексах произвольной симметрии. Для ионов с электронными конфигурациями $3d^2 \div 3d^8$ впервые обнаружены области сосуществования различных спиновых состояний – «тройные точки».

3. На основании анализа спиновых диаграмм, рассчитанных для $3d^4$ -, $3d^5$ - и $3d^6$ -ионов в октаэдрическом, пирамидальном и тетраэдрическом комплексах, сформулированы условия стабилизации спиновых состояний. Показано, что спиновая подсистема иона Co^{3+} в LaCoO_3 и GdCoO_3 претерпевает переход типа «высокий спин ($S = 2$) – низкий спин ($S = 0$)» без участия состояний с промежуточным спином ($S = 1$).

4. Показано, что модифицированная теория кристаллического поля при интерпретации спектров ЭПР позволяет исследовать рельеф адиабатического потенциала примесного иона и восстанавливать искажения координационного комплекса. В сложных металлооксидах $ZnAl_2O_4$, $LiGa_5O_8$ и $ZnWO_4$ установлены механизмы формирования рельефа адиабатического потенциала примесного иона Cu^{2+} и влияние этих механизмов на температурную эволюцию спектров ЭПР.

5. Показано, что в разбавленном магнитном полупроводнике $HgSe:Cr$ при минимальных концентрациях ионов хрома реализуется сценарий фазовой сепарации, связанный с образованием магнитной шпинельной фазы $HgCr_2Se_4$, а в $HgSe:Fe$ формируется однородное распределение магнитных ионов.

6. Показано, что модифицированная теория кристаллического поля позволяет рассчитывать тензоры g -факторов и восстанавливать локальную анизотропию парамагнитных ионов, обусловленную кристаллическим полем.

7. Показано, что в β - $TeVO_4$ и $TiPO_4$ ионы переходных металлов находятся в состоянии орбитальной неустойчивости, в условиях которой незначительные сдвиги приводят к перестройке орбитальной подсистемы. Впервые показано, что в $TiPO_4$ существует новый дополнительный механизм спин-Пайерлсовского перехода, связанный с переориентацией орбитальной подсистемы.

8. Показано, что в железосодержащих оксипниктидах $RFeAsO$ между железной и редкоземельной подрешетками отсутствует обменное взаимодействие, но при этом имеет место анизотропное взаимодействие недиагонального типа. Установлено, что магнитные параметры порядка железной и редкоземельной подсистем имеют различную симметрию, что может привести к спиновой переориентации железной подсистемы при магнитном упорядочении редкоземельной подсистемы.

9. Модифицированная теория кристаллического поля адаптирована для расчета уровней энергии редкоземельных элементов в координационных комплексах произвольной симметрии. Показано, что в $CeFeAsO$ магнитная анизотропия редкоземельной подсистемы является анизотропией типа «легкая плоскость».

10. В $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) обнаружено новое физическое явление – фазовая сепарация неоднородных распределений спиновых состояний. В $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ продемонстрирована возможность сосуществования различных спиновых и орбитальных состояний ионов Co^{3+} , размещенных в связанных октаэдрических и пирамидальных координационных комплексах. Предложен механизм формирования ферромагнитного состояния в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

В заключение хочу выразить искреннюю признательность моему научному консультанту, доктору физико-математических наук, профессору Юрию Георгиевичу Пашкевичу за постоянное внимание и содействие при выполнении работы. Я благодарна доктору физико-математических наук Сергею Михайловичу Орлу за компьютерную поддержку выполненных расчетов и квалифицированное обсуждение полученных результатов, позволившее лучше понять их физическую сущность. Хочу поблагодарить моих аспирантов – Елену Житлухину и Романа Бабкина, – за плодотворную совместную работу, тщательность, настойчивость и упорство при выполнении заданий.

Хотелось бы выразить глубокую признательность всем моим соавторам и коллегам: д. ф.-м. н. В. П. Гнездилову (Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, г. Харьков), д. ф.-м. н., проф. Н. А. Попенко и сотрудникам ее группы (Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины, г. Харьков), с. н. с. В. А. Шаповалову (Донецкого физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, г. Донецк).

Большое спасибо за сотрудничество зарубежным коллегам: группе проф. Х. Люткенса (лаборатория мюонной спектроскопии института им. П. Шеррера в г. Виллиген, Швейцария), проф. П. Лемменсу (Институт физики твердого тела при Техническом университете г. Брауншвейг, Германия), д. ф.-м. н., проф. С. Г. Овчинникову и сотрудникам его отдела (Институт физики им. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Россия) и еще многим другим людям, которые прямо или косвенно имели отношение к моей научной работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1.

Нормальные координаты октаэдрического комплекса $[MO_6]$, выраженные через декартовы координаты смещений

Нормальные координаты	Тип симметрии	Выражение через декартовы смещения
Q_1	A_{1g}	$(x_2 - x_5 + y_3 - y_6 + z_1 - z_4)/\sqrt{6}$
Q_2	E_g	$(x_2 - x_5 - y_3 + y_6)/2$
Q_3		$(2z_1 - 2z_4 - x_2 + x_5 - y_3 + y_6)/2\sqrt{3}$
Q_4	T_{2g}	$(z_3 - z_6 + y_1 - y_4)/2$
Q_5		$(x_1 - x_4 + z_2 - z_5)/2$
Q_6		$(y_2 - y_5 + x_3 - x_6)/2$
Q_7	T'_{1u}	$(x_1 + x_3 + x_4 + x_6)/2$
Q_8		$(y_1 + y_2 + y_4 + y_5)/2$
Q_9		$(z_2 + z_3 + z_5 + z_6)/2$
Q_{10}	T''_{1u}	$(x_2 + x_5)/\sqrt{2}$
Q_{11}		$(y_3 + y_6)/\sqrt{2}$
Q_{12}		$(z_1 + z_4)/\sqrt{2}$
Q_{13}	T''_{2u}	$(x_3 + x_6 - x_1 - x_4)/2$
Q_{14}		$(y_1 + y_4 - y_2 - y_5)/2$
Q_{15}		$(z_2 + z_5 - z_3 - z_6)/2$

Таблица А2.

Нормальные координаты пирамидального комплекса $[MO_5]$, выраженные через декартовы координаты смещений

Нормальные координаты	Тип симметрии	Выражение через декартовы смещения
Q_1	A'_1	$(x_1 + y_2 - x_3 - y_4) / 2$
Q_2	A''_1	$(z_1 + z_2 + z_3 + z_4) / 2$
Q_3	A'''_1	z_5
Q_4	B'_1	$(x_1 - y_2 - x_3 + y_4) / 2$
Q_5	A_2	$(y_1 - x_2 - y_3 + x_4) / 2$
Q_6	B''_1	$(z_1 - z_2 + z_3 - z_4) / 2$
Q_7	B_2	$(y_1 + x_2 - y_3 - x_4) / 2$
Q_8	E'	$(x_1 - y_2 + x_3 - y_4) / 2$
Q_9		$(x_1 + y_2 + x_3 + y_4) / 2$
Q_{10}	E''	$(y_1 - x_2 + y_3 - x_4) / 2$
Q_{11}		$(y_1 + x_2 + y_3 + x_4) / 2$
Q_{12}	E'''	$(z_1 - z_2 - z_3 + z_4) / 2$
Q_{13}		$(z_1 + z_2 - z_3 - z_4) / 2$
Q_{14}	E''''	$(x_5 - y_5) / \sqrt{2}$
Q_{15}		$(x_5 + y_5) / \sqrt{2}$

Таблица А3.

Нормальные координаты тетраэдрического комплекса $[MO_4]$, выраженные через декартовы координаты смещений

Нормальные координаты	Тип симметрии	Выражение через декартовы смещения
Q_1	A_1	$(x_1 - x_2 - x_3 + x_4 + y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - z_1 - z_2 + z_3 + z_4)/\sqrt{12}$
Q_2	E	$(x_1 - x_2 - x_3 + x_4 - y_1 + y_2 - y_3 + y_4)/\sqrt{8}$
Q_3		$(x_1 - x_2 - x_3 + x_4 + y_1 - y_2 + y_3 - y_4 + 2z_1 + 2z_2 - 2z_3 - 2z_4)/\sqrt{24}$
Q_4	T_2'	$(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)/\sqrt{4}$
Q_5		$(y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - z_1 + z_2 - z_3 + z_4)/\sqrt{8}$
Q_6		$(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)/\sqrt{4}$
Q_7	T_2''	$(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - z_1 + z_2 + z_3 - z_4)/\sqrt{8}$
Q_8		$(z_1 + z_2 + z_3 + z_4)/\sqrt{4}$
Q_9		$(-x_1 + x_2 - x_3 + x_4 - y_1 + y_2 + y_3 - y_4)/\sqrt{8}$
Q_{10}	T_1'	$(y_1 + y_2 - y_3 - y_4 + z_1 - z_2 + z_3 - z_4)/\sqrt{8}$
Q_{11}		$(-x_1 - x_2 + x_3 + x_4 - z_1 + z_2 + z_3 - z_4)/\sqrt{8}$
Q_{12}		$(-x_1 + x_2 - x_3 + x_4 + y_1 - y_2 - y_3 + y_4)/\sqrt{8}$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1.

Трансформационные свойства магнитных степеней свободы соединения Cu_2OSeO_3 под действием операций симметрии в парамагнитной фазе. $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$.

НП	Магнитные базисные функции	
	Cu(I)	Cu(II)
A	$\Psi_A = L_{3x} + L_{1z} + L_{2y};$	$\Psi_{A(1)} = L_{3x}^{(3)} + L_{1z}^{(2)} + L_{2y}^{(1)};$ $\Psi_{A(2)} = L_{2y}^{(3)} + L_{3x}^{(2)} + L_{1z}^{(1)};$ $\Psi_{A(3)} = L_{1z}^{(3)} + L_{2y}^{(2)} + L_{3x}^{(1)}.$
E_1	$\Psi_{E_1} = L_{3x} + \varepsilon L_{1z} + \varepsilon^2 L_{2y}$	$\Psi_{E_1(1)} = L_{3x}^{(3)} + L_{1z}^{(2)} + L_{2y}^{(1)};$ $\Psi_{E_1(2)} = L_{2y}^{(3)} + \varepsilon L_{3x}^{(2)} + \varepsilon^2 L_{1z}^{(1)};$ $\Psi_{E_1(3)} = L_{1z}^{(3)} + \varepsilon L_{2y}^{(2)} + \varepsilon^2 L_{3x}^{(1)}.$
E_2	$\Psi_{E_2} = L_{3x} + \varepsilon^2 L_{1z} + \varepsilon L_{2y}$	$\Psi_{E_2(1)} = L_{3x}^{(3)} + L_{1z}^{(2)} + L_{2y}^{(1)};$ $\Psi_{E_2(2)} = L_{2y}^{(3)} + \varepsilon^2 L_{3x}^{(2)} + \varepsilon L_{1z}^{(1)};$ $\Psi_{E_2(3)} = L_{1z}^{(3)} + \varepsilon^2 L_{2y}^{(2)} + \varepsilon L_{3x}^{(1)}.$
T	$\begin{cases} F_x \\ F_y \\ F_z \end{cases}; \begin{cases} L_{1y} \\ L_{3z} \\ L_{2x} \end{cases}; \begin{cases} L_{2z} \\ L_{1x} \\ L_{3y} \end{cases}$	$T_{(1)} \Rightarrow \begin{cases} F_x^{(3)} \\ F_y^{(1)} \\ F_z^{(2)} \end{cases}; T_{(2)} \Rightarrow \begin{cases} L_{2z}^{(2)} \\ L_{1x}^{(3)} \\ L_{3y}^{(1)} \end{cases}; T_{(3)} \Rightarrow \begin{cases} L_{1y}^{(1)} \\ L_{3z}^{(2)} \\ L_{2x}^{(3)} \end{cases}$ $T_{(4)} \Rightarrow \begin{cases} L_{1y}^{(3)} \\ L_{3z}^{(1)} \\ L_{2x}^{(2)} \end{cases}; T_{(5)} \Rightarrow \begin{cases} F_x^{(2)} \\ F_y^{(3)} \\ F_z^{(1)} \end{cases}; T_{(6)} \Rightarrow \begin{cases} L_{2z}^{(1)} \\ L_{1x}^{(2)} \\ L_{3y}^{(3)} \end{cases};$ $T_{(7)} \Rightarrow \begin{cases} L_{2z}^{(3)} \\ L_{1x}^{(1)} \\ L_{3y}^{(2)} \end{cases}; T_{(8)} \Rightarrow \begin{cases} L_{1y}^{(2)} \\ L_{3z}^{(3)} \\ L_{2x}^{(1)} \end{cases}; T_{(9)} \Rightarrow \begin{cases} F_x^{(1)} \\ F_y^{(2)} \\ F_z^{(3)} \end{cases}.$

Таблица Б2.

Трансформационные свойства обменных мультиплетов Cu_2OSeO_3 (4.2) и декартовых компонент вектора электрической поляризации \vec{P} под действием операций симметрии пространственной группы $P2_13$ парамагнитной фазы.

НП	\vec{P}	Обменные мультиплеты		Обменные магнитоэлектрические инварианты, описывающие Cu(I)–Cu(II) взаимодействие
		Cu(I)	Cu(II)	
A	-	$\vec{F}_{(I)}$	$\vec{F}_{(II)} = \vec{F}^{(1)} + \vec{F}^{(2)} + \vec{F}^{(3)}$	-
E_1	-	-	$\vec{F}^{(3)} + \varepsilon \vec{F}^{(2)} + \varepsilon^2 \vec{F}^{(1)}$	-
E_2	-	-	$\vec{F}^{(3)} + \varepsilon^2 \vec{F}^{(2)} + \varepsilon \vec{F}^{(1)}$	-
T	$\begin{Bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \vec{L}_3 \\ \vec{L}_2 \\ \vec{L}_1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \vec{L}_3^{(3)} \\ \vec{L}_2^{(1)} \\ \vec{L}_1^{(2)} \end{Bmatrix}; \begin{Bmatrix} \vec{L}_3^{(2)} \\ \vec{L}_2^{(3)} \\ \vec{L}_1^{(1)} \end{Bmatrix}; \begin{Bmatrix} \vec{L}_3^{(1)} \\ \vec{L}_2^{(2)} \\ \vec{L}_1^{(3)} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \vec{F}_{(I)} \vec{L}_3^{(3)} \\ \vec{F}_{(I)} \vec{L}_2^{(1)} \\ \vec{F}_{(I)} \vec{L}_1^{(2)} \end{Bmatrix}; \begin{Bmatrix} \vec{F}_{(I)} \vec{L}_3^{(2)} \\ \vec{F}_{(I)} \vec{L}_2^{(3)} \\ \vec{F}_{(I)} \vec{L}_1^{(1)} \end{Bmatrix}; \begin{Bmatrix} \vec{F}_{(I)} \vec{L}_3^{(1)} \\ \vec{F}_{(I)} \vec{L}_2^{(2)} \\ \vec{F}_{(I)} \vec{L}_1^{(3)} \end{Bmatrix}; \begin{Bmatrix} \vec{F}_{(II)} \vec{L}_3 \\ \vec{F}_{(II)} \vec{L}_2 \\ \vec{F}_{(II)} \vec{L}_1 \end{Bmatrix}$

Таблица Б3.

Расчетные величины \hat{g} -тензора, диагонализированного \hat{g} -тензора, компоненты векторов, определяющие направления главных осей.

Ионы $\text{Cu}_\alpha(\text{I})$	\hat{g} -тензор	Диагонализирован- ный \hat{g} -тензор	Главные оси g -тензора
$\text{Cu}_1(\text{I})$	$\begin{pmatrix} g_d & -g_{nd} & -g_{nd} \\ -g_{nd} & g_d & -g_{nd} \\ -g_{nd} & -g_{nd} & g_d \end{pmatrix}$	$\tilde{g}_{xx} = 1.9963$ $\tilde{g}_{yy} = \tilde{g}_{zz} = 2.2046$	$\vec{v}_1 \approx 0.6 \cdot (1 \ 1 \ 1)$ $\vec{v}_2 \approx 0.1 \cdot (6 \ -8 \ 1)$ $\vec{v}_3 \approx 0.1 \cdot (-5 \ -3 \ 8)$
$\text{Cu}_2(\text{I})$	$\begin{pmatrix} g_d & -g_{nd} & g_{nd} \\ -g_{nd} & g_d & g_{nd} \\ g_{nd} & g_{nd} & g_d \end{pmatrix}$		$\vec{v}_1 \approx 0.6 \cdot (1 \ 1 \ -1)$ $\vec{v}_2 \approx 0.1 \cdot (8 \ -5 \ 3)$ $\vec{v}_3 \approx 0.1 \cdot (-5 \ -3 \ 8)$
$\text{Cu}_3(\text{I})$	$\begin{pmatrix} g_d & g_{nd} & g_{nd} \\ g_{nd} & g_d & -g_{nd} \\ -g_{nd} & g_{nd} & g_d \end{pmatrix}$		
$\text{Cu}_4(\text{I})$	$\begin{pmatrix} g_d & g_{nd} & -g_{nd} \\ g_{nd} & g_d & g_{nd} \\ -g_{nd} & g_{nd} & g_d \end{pmatrix}$		

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В1.

Таблица неприводимых представлений группы симметрии C_{3h} .

НП	Элементы группы симметрии C_{3h} *							
	1	2_x	2_{1y}	2_{1z}	I	m_x	m_{1y}	m_{1z}
τ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
τ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
τ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
τ_4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
τ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
τ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
τ_7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
τ_8	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

*Индекс 1 означает неправильную трансляцию вдоль оси u

Таблица В2.

Магнитные моды четырех магнитных волновых векторов \mathbf{K}_γ ($\gamma \in 0, \text{I}, \text{II}, \text{III}$), т. е. базисные функции НП τ_ν ($1 \leq \nu \leq 8$). Индексами x , y и z отмечены ненулевые декартовы компоненты векторов (5.2).

НП	\mathbf{K}_0 (0,0,0)		\mathbf{K}_I ($\pi/\tau_x, 0, \pi/2\tau_z$)		\mathbf{K}_II ($\pi/\tau_x, 0, 0$)		\mathbf{K}_III (0, 0, $\pi/2\tau_z$)	
	Fe	R	Fe	R	Fe	R	Fe	R
τ_1	-	-	L_{3y}	-	L_{1x}	-	L_{3z}	-
τ_2	-	L_{2z}^R	L_{1y}	L_{1z}^R	L_{3x}	L_{3z}^R	L_{1z}	L_{1z}^R
τ_3	F_x	F_x^R	L_{3z}	L_{3x}^R	-	L_{1x}^R	L_{3y}	L_{3x}^R
τ_4	L_{2x}	L_{2y}^R	L_{1z}	L_{1y}^R	-	L_{3y}^R	L_{1y}	L_{1y}^R
τ_5	F_y	F_y^R	-	L_{3y}^R	L_{1z}	L_{1y}^R	L_{3x}	L_{3y}^R
τ_6	L_{2y}	L_{2x}^R	-	L_{1x}^R	L_{3z}	L_{3x}^R	L_{1x}	L_{1x}^R
τ_7	F_z	F_z^R	L_{3x}	L_{3z}^R	L_{1y}	L_{1z}^R	-	L_{3z}^R
τ_8	L_{2z}	-	L_{1x}	-	L_{3y}	-	-	-

Таблица В3.

Обменные мультиплеты четырех магнитных волновых векторов.

НП	\mathbf{K}_0 (0,0,0)		\mathbf{K}_I ($\pi/\tau_x, 0, \pi/2\tau_z$)		\mathbf{K}_{II} ($\pi/\tau_x, 0, 0$)		\mathbf{K}_{III} (0, 0, $\pi/2\tau_z$)	
	Fe	R	Fe	R	Fe	R	Fe	R
τ_v	Fe	R	Fe	R	Fe	R	Fe	R
τ_1	\mathbf{F}	\mathbf{F}^R	-	\mathbf{L}_1^R	-	\mathbf{L}_1^R	-	\mathbf{L}_3^R
τ_2	\mathbf{L}_2	-	-	-	-	-	-	-
τ_3	-	-	-	-	\mathbf{L}_1	-	-	-
τ_4	-	-	-	-	\mathbf{L}_3	-	-	-
τ_5	-	-	\mathbf{L}_3	-	-	-	\mathbf{L}_3	-
τ_6	-	-	\mathbf{L}_1	-	-	-	-	-
τ_7	-	-	-	-	-	-	-	-
τ_8	-	\mathbf{L}_2^R	-	\mathbf{L}_3^R	-	\mathbf{L}_3^R	\mathbf{L}_1	\mathbf{L}_1^R

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

-
- [1] Stewart J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program / Stewart J. J. P. // *J. Comp. Aided Mol. Design.* – 1990. – V. 4. – P. 1–5.
- [2] Slater J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 1: Electronic Structure of Molecules / Slater J. C. New York: McGraw-Hill, 1963. – 74 pp.
- [3] Rydberg J. R. The ordinals of the elements and the high-frequency spectra / J. R. Rydberg // *Philosophical Magazine* – 1914. – V. 27. – P. 144–149.
- [4] Sommerfeld A. Über reguläre und irreguläre Dubletts / Sommerfeld A. and Wentzel G. // *Z. Phys.* – 1921. – № 7. – P. 86–92.
- [5] Ельяшевич М. А. *Атомная и молекулярная спектроскопия* / Ельяшевич М. А. – М.: Физматгиз, 1962. – 892 с.
- [6] Millikan R. A. The Assignment of lines and term values in beryllium II and carbon IV / R. A. Millikan. I. S. Bowen // *Nature.* – 1924. – V. 114. – P. 380.
- [7] Pauling L. The Theoretical prediction of the physical properties of many-electron atoms and ions. mole refraction, diamagnetic susceptibility, and extension in space / L. Pauling // *Proceedings of the Royal Society A.* – 1927. – V. 114. – P. 181–211.
- [8] Slater J. C. Atomic shielding constants / Slater J. C. // *Phys. Rev.* – 1930. – V. 36. – P. 57–64.
- [9] Angus W. R. Ionic Diamagnetic Susceptibilities/ W. R. Angus // *Proceedings of the Royal Society A.* – 1932. – V. 136. – P. 569–578.
- [10] Урусов В. С. Эффективные параметры электронных оболочек атомов и ионов / В. С. Урусов // *Ж. Структ. Химии.* – 1962. – Т. 3. – С. 437–447.
- [11] Бацанов С. С. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов / Бацанов С. С., Звягина Р. А. – Новосибирск.: "Наука", 1966. – 386 с.
- [12] Определение величины эффективного заряда ядра для свободных ионов переходных металлов по экспериментальным спектрам / Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Оптика и спектроскопия* – 2009. – Т. 107, № 1 – С. 13–19.
- [13] Freeman A. J. Effective Nuclear Charges for Atoms from Self-Consistent Field Calculations / A. J. Freeman // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 91. – 1410.
- [14] Schuster P. An elementary model for calculations of effective nuclear charge values in many electron atoms (Simple one-center function for LCAO-MO-calculations I.) / P. Schuster // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – V. 1, № 2. – P. 73–75.

-
- [15] Sugar J. Atomic Energy Levels of the Iron-Period Elements: Potassium through Nickel / J. Sugar, C. Corliss // *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* – 1985. – V. 14. – P. 1–664.
- [16] Breit G. An interpretation of Dirac's theory of electron / G. Breit // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 1928. – V. 14. – P. 553–559.
- [17] Bethe H. A. Quantum Mechanics of One and Two Electron Atom / H. A. Bethe, E. E. Salpeter – New York: Plenum Press, 1977. – 181 pp.
- [18] Дирак П. А. Принципы квантовой механики / П. А. Дирак; [пер. с англ.]. – М.: Наука, 1979. – 480 с.
- [19] Sugano S. Multiplets of transition-metal ions in crystals / S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. – Academic Press New York and London, 1970. – 333 pp.
- [20] Sobel'man I. I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra / I. I. Sobel'man – New York: Pergamon Press, 1972. – 456 pp.
- [21] Dunn T. M. Spin-orbit coupling in the first and second transition series / T. M. Dunn // *Trans. Faraday Soc.* – 1961. – V. 57. – P. 1441–1444.
- [22] Abragam A. *Electron paramagnetic resonance of transition ions* / A. Abragam, B. Bleaney – Oxford, Clarendon Press, 1970. – V. 1. – 651 pp.
- [23] Blume M. Theory of spin-orbit coupling in atoms. II. Comparison of theory with experiment / M. Blume, R. E. Watson // *Proc. Roy. Soc.* – 1963. – № A271. – P. 565–578.
- [24] Francisco E. Accurate calculation of spin-orbit coupling constants for 3d atoms and ions with effective core potentials and reduced basis sets / E. Francisco and L. Pueyo // *Phys. Rev. A.* – 1987. – V. 36. – P. 1978–1982.
- [25] Эволюция спинового состояния 3d-иона в пирамидальном комплексе / Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур.* – 2005. – Т. 31, № 11. – С. 1266 – 1276.
- [26] Spin state transformations of a 3d ion in the pyramidal environment and under lattice distortions / E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova, S. M. Orel [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19, № 156216. – 15 pp.
- [27] Intermediate-spin state of a 3d ion in the octahedral environment and generalization of the Tanabe-Sugano diagrams / K. V. Lamonova, E. S. Zhitlukhina, R. Yu. Babkin, S. M. Orel [et al.] // *Journal of Physical Chemistry A.* – 2011. – V. 115, № 46. – P. 13596–13604.
- [28] Bersuker I. B. Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory / I. B. Bersuker. – Wiley-Interscience, 1996. – 759 pp.

- [29] Stoklosa A. Analysis of ionisation energies of ions, ionic radii in a crystal lattice and the energy of electrons in ionic cores of metal atoms / A. Stoklosa, J. Zajecki, S. S. Kurek // *Materials Science-Poland*. – 2004. – V. 22, № 1, – P. 17–33.
- [30] Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d -оболочкой / [С. В. Вонсовский, С. В. Грум-Гржимайло, В. М. Черепанов и др.]. – М.: Наука, 1969. – 180 с.
- [31] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta. Cryst. A*. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
- [32] Флуктуации спинового состояния $3d$ -ионов вблизи «тройных точек» / Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур*. – 2012. – Т. 38, № 10. – С. 1175–1183.
- [33] Condon E. U. The Theory of Atomic Spectra / E. U. Condon, G. H. Shortely. – New York: Cambridge University Press, 1935. – 460 pp.
- [34] Steric and electronic effects relating to the Cu^{2+} Jahn-Teller distortion in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels / A. Le Nestour, M. Gaudon, G. Villeneuve [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 2645–2665.
- [35] Temperature and composition dependence of the cation distribution in synthetic $\text{ZnFe}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < y < 1$) spinels / J. C. Waerenborgh, M. O. Figueiredo, Cabral J. M. P., Pereira L. C. J. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 111. – P. 300–309.
- [36] Cooley R. F. Equilibrium cation distribution in NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 spinels / R. F. Cooley, J. S. Reed // *J. American Ceramic Society*. – 1972. – V. 55. – P. 395–398.
- [37] Geometric frustration in the cubic spinels $M\text{Al}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{and Mn}$) / N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72. – 174404. – 9 pp.
- [38] Fischer P. – *Z. Kristallogr.* – 1967. – V.124. – P. 275.
- [39] Разделение локальных магнитных вкладов в монокристалле Co_2FeVO_5 посредством ХМCD-спектроскопии / М. С. Платунов, С. Г. Овчинников, Н. В. Казак [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2012. – Т. 96, № 10. – С. 723–727.
- [40] Кристаллическая структура и магнитная анизотропия в людвигите $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$ / Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, Ю. В. Князев [и др.] // *ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 140, № 6. – С. 1160–1172.
- [41] Определение эффективного заряда ядра по данным ЭПР с помощью модифицированной теории кристаллического поля / Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, С. М. Орел [и др.] // *Оптика и Спектроскопия*. – 2012. – Т. 112, № 2. – С. 206–210.

- [42] Chessin H. Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite / H. Chessin, W.C. Hamilton, B. Post // *Acta Crystallographica*. – 1965. – V. 18. – P. 689–693.
- [43] Zachariasen W. H., Untersuchungen ueber die Kristallstruktur von Sesquoxyden und Verbindungen ABO_3 / Zachariasen W. H. // *SUNVAQ*. – 1928. – V. 1928. – P. 1–165.
- [44] Антипин А. А. ЭПР Со в кальците / А. А. Антипин, В. Н. Винокуров, М. М. Зарипов // *Физика Твёрдого Тела*. – 1964. – Т. 6. – С. 2178–2189.
- [45] Синтез кристаллов отавита и наблюдение спектра ЭПР на ионах Co^{2+} , введенных в них / А. С. Боровик-Романов, Н. Ю. Икорникова, В. Ф. Мещеряков, Е. Г. Рудашевский // *Кристаллография*. – 1967. – Т. 12. – С. 488–492.
- [46] Мещеряков В. Ф. Кристаллическое поле и обменное взаимодействие в карбонатах металлов группы железа / Мещеряков В. Ф. // *Журнал Эксп. и Теор. Физики*. – 2004. – т. 11. – С. 160–172.
- [47] Goodenough J. B. Jahn-Teller distortions induced by tetrahedral-site Fe^{2+} ions / J. B. Goodenough // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1964. – V. 25. – P. 151–160.
- [48] Spin crossover behavior under pressure of $Fe(PM-L)_2(NCS)_2$ compounds with substituted 2'-pyridylmethylene 4-anilino ligands / V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 294, № 6. – P. 545–553.
- [49] Pressure effect on temperature induced high-spin–low-spin phase transitions / G. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A. V. Stupakova [et al.] // *Chem. Phys.* – 2002. – V. 277, № 2. – P. 125–129.
- [50] Thermal-, pressure-, and light-induced spin transition in novel cyanide-bridged $FeII-AgI$ bimetallic compounds with three-dimensional interpenetrating double structures $\{FeIII_x[Ag(CN)_2]_2\}$ / V. Niel, M. Carmen Muñoz [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2002. – V. 8, № 11. – P. 2446–2453.
- [51] Pardo V. Pressure-induced metal-insulator and spin-state transition in low-valence layered nickelates / V. Pardo, W. E. Pickett // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 85. – 045111.
- [52] Pressure-induced intermediate-to-low spin state transition in $LaCoO_3$ / T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt, P. Woodward // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V. 67, № 14. – 140401(R).
- [53] Microscopic evidence of spin state order and spin state phase separation in layered cobaltites $RBaCo_2O_{5.5}$ with $R = Y, Tb, Dy, \text{ and } Ho$ / H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu. G. Pashkevich [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – 017601.
- [54] Стоунхем А. М. Теория дефектов в твердых телах / А. М. Стоунхем; [пер. с англ.]. – М.: Наука, 1978. – 480 с.

- [55] Глинчук М. Д. Параэлектрический резонанс нецентральных ионов / М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген. // *Успехи Физических наук*. – 1974. – Т. 114, № 2. – С. 185–211.
- [56] Проявление эффекта нецентральности в спектре ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах / В. Н. Васюков, В. В. Чабаненко, Р. О. Кочкян [и др.] // *Физика Низких Температур*. – 2004. – Т. 30, № 12. – С. 1272–1278.
- [57] Ройцин А. Б. Эффекты нецентральности примесных ионов в икосаэдрическом окружении / А. Б. Ройцин, Л. В. Артамонов, А. А. Климов // *Физика Низких Температур*. – 1997. – Т. 23, № 10. – С. 1112–1121.
- [58] The effect of the noncentral impurity-matrix interaction upon the thermal expansion and polyamorphism of solid CO- C_{60} solutions at low temperatures / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo [et al.] // *Low Temperature Physics*. – 2008. – V. 34. – 470. – 6 pp.
- [59] Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered with Combinatorial Synthesis / G. Briceno, H. Chang, X. Sun [et al.] // *Science*. – 1995. – V. 270. – P. 273–275.
- [60] Magnetoresistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) phases / C. Martin, A. Maignan, V. Pelloquin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71 – 1421.
- [61] Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
- [62] Refinement of the Crystal Structures of Strontium Cobalt Oxochlorides by Neutron Powder Diffraction / S. M. Loureiro, C. Felser, Q. Huang, R. J. Cava // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 3181–3185.
- [63] Single crystal study of the one dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compound: five stable configurations for the Ising triangular lattice / A. Maignan, C. Michel, A. C. Masset [et al.] // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – V. 15. – P. 657–653.
- [64] Вугмейстер Б. Е. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами — дипольное стекло и сегнетоэлектричество / Б. Е. Вугмейстер, Ж. Д. Глинчук // *Успехи Физических Наук*. – 1985. – Т. 146, № 3. – С. 459–491.
- [65] Jahn H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // *Proceedings of the Royal Society A*. – 1937. – V. 161. – P. 220–235.
- [66] Кугель К. И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // *Успехи Физических Наук*. – 1982. – Т. 136, № 4. – С. 621–664.
- [67] Goodenough J. B. Jahn-Teller distortions induced by tetrahedral-site Fe^{2+} ions / J. B. Goodenough // *J. Phys. and Chem. of Solids*. – 1964. – V. 25, № 2. – P. 151–160.

- [68] Poluyanov L. Relativistic $E \times T$ Jahn-Teller effect in tetrahedral systems / L. Poluyanov, W. Domcke // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129, № 22. – 224102. – 7 pp.
- [69] Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочения в кобальтатах / Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов [и др.] // *Успехи Физических Наук.* – 2009. – Т. 179. – С. 837–860.
- [70] Mössbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibria and the Localized-Collective Electron Transition in LaCoO_3 / V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. R. Rao, C. N. R. Rao // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6. – P. 1021–1032.
- [71] Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3 / C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 020402-020411.
- [72] Goodenough J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ / J. B. Goodenough // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1958. – V. 6. – P. 287–297.
- [73] Potze R. H. Possibility for an intermediate-spin ground state in the charge-transfer material SrCoO_3 / R. H. Potze, G. A. Sawatzky, M. Abbate // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – 11501.
- [74] Radaelli P. G. Structural phenomena associated with the spin-state transition in LaCoO_3 / P. G. Radaelli, S.-W. Cheong // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – 094408.
- [75] Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in GdCoO_3 : Experiment and theory / Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88. – 235105.
- [76] Thornton G. A neutron diffraction study of BaCoO_3 in the temperature range $4.2 < T < 1248$ K / G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat // *J. Sol. State Chem.* – 1986. – V. 61. – P. 301–307.
- [77] Spin-state transition and metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$ / J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – 014443.
- [78] Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO_3 / K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek [et al.] // *European Physical Journal B.* – 2005. – V. 47. – P. 213-220.
- [79] Любутин И. С. Современные достижения в исследовании фазовых превращений в оксидах $3d$ -металлов при высоких и сверхвысоких давлениях / И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк // *Успехи Физических Наук.* – 2009. – Т. 179, № 10. – С. 1047–1078.
- [80] Taylor L. A. Structural refinement and composition of mackinawite / L. A. Taylor, L. W. Finger // *Carnegie Institute of Washington Geophys. Lab. Ann. Rept.* – 1970. – V. 69. – P. 318–322.

- [81] Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS / A. R. Lennie, S. A. T. Redfern, P. F. Schofield, D. J. Vaughan // *Mineralogical Magazine*. – 1994. – V. 59. – P. 677–683.
- [82] Hägg G. Roentgenuntersuchungen am system eisen – selen / G. Hägg, A. L. Kindström // *Z. Physik. Chem.* – 1933. – V. B22. – P. 453–464.
- [83] Haraldsen H. Faseforholdene i systemet jern-tellur / H. Haraldsen, F. Grønvold, J. Vihovde // *Tidsskrf. Kjemi Bergv.* – 1944. – V. 4. – P. 96–103.
- [84] Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconductor / J. N. Millican, D. Phelan, E. L. Thomas [et al.] // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149. – P. 707–710.
- [85] Pressure evolution of low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_C = 37$ K) / S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – 064506.
- [86] Horigane K. Relationship between structure and superconductivity in FeSe_{1-x}Te_x / K. Horigane, H. Hiraka, K. Ohoyama // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – 074718.
- [87] Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides / L. L. Sun, X. J. Chen, J. Guo // *Nature*. – 2012. – V. 483. – 67–69.
- [88] Температурная эволюция спинового состояния иона Co³⁺ в кобальтитах RCoO₃ (R = La, Gd) / Р. Ю. Бабкин, К. В. Ламонова, Ю. Г. Пашкевич [et al.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2014. – Т. 99, № 8. – С. 547 – 551.
- [89] Pryce M. H. L. A Modified perturbation procedure for a problem in paramagnetism / M. H. L. Pryce // *Proc. Phys. Soc. A.* – 1950. – V. 63. – P. 25–29.
- [90] Альтшулер С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
- [91] Gusev A. I. *Nanocrystalline Materials* / A. I. Gusev, A. A. Rempel – Cambridge: Cambridge Intern. Sci. Publ., 2004. – 351 pp.
- [92] EPR and photoluminescence properties combustion synthesized ZnAl₂O₄: Cr³⁺ phosphors / V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. R. Rao, Ho-Yong Kwak // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – P. 2331–2337.
- [93] Some physical properties of ZnAl₂O₄: Cr³⁺ (Co²⁺) powders prepared by hydrothermal method / Le Hong Ha, Phung Thi Lanh, Nguyen Ngoc Long, Trinh Thi Loan // *J. Physics: Conf. Ser.* – 2009. – V. 187. – P. 012053.
- [94] Cha J. H. Luminescence characteristics of ZnGa₂O₄:Mn²⁺,Cr³⁺ phosphor and thick film / J. H. Cha, H. W. Choi // *Trans. Electr. Electron. Mater.* – 2011. – V. 12, № 1. – P. 11–15.

- [95] Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 / H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier [et al.] // *New Journal of Physics*. – 2011. – V.13. – 063002. –11 pp.
- [96] Toli T. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ green cathodoluminescent phosphor for VFDs / T. Toli, H. Kataoka, S. Itoh // *Japan Display*. – 1992. –P. 421.
- [97] Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals via a combustion process /S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lu [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2005. – V. 394. – P. 255–258.
- [98] Luminescence characterization and electron beam induced chemical changes on the surface of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ nanocrystalline phosphor / S. S. Pitale, V. Kumar, I. M. Nagpure [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 3298–3306.
- [99] Adak A. K. Characterization of ZnAl_2O_4 nanocrystals prepared by the polyvinyl alcohol evaporation route / A. K. Adak, A. Pathak, P. Pramanik // *J. Mat. Sci. Lett.*– 1998. – V. 17. – P. 559–561.
- [100] Silva A. A. Characterization of nanosized ZnAl_2O_4 spinel synthesized by the sol–gel method / Da Silva A. A., Gonçalves A. de Souza, Davolos M. R. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2009. – V. 49. – P. 101–105.
- [101] Photophysical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} -doped ZnAl_2O_4 phosphors obtained by combustion reaction / B. S. Barros, P. S. Mellow, R. H. G. A. Kiminami [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41. – P. 4744–4748.
- [102] Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // *Ж. рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*. – 2002. – Т. XLVI, № 05. – С. 50–56.
- [103] Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // *Nature*. – 2006. – V. 442. – P. 759–765.
- [104] Mason W. P. Theoretical model explaining the ferroelectric effect in Barium titanate / W. P. Mason, B. T. Matthias // *Phys. Rev.* – 1948. – V. 74. – 1622.
- [105] Bleany B. The Cupric Ion in a trigonal cristalline Electric Field / B. Bleany, K. D. Bowers // *Proc. Phys. Soc.* – 1952. – V. A65. – P. 667.
- [106] Парсонидж Н. Беспорядок в кристаллах / Н. Парсонидж, Л. Стейвли. – М.: Мир, 1982. – 434 с. – (Т. 1).
- [107] Вакс В. Г. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок в кристаллах / В. Г. Вакс, В. И. Зиненко, В. Е. Шнейдер // *Успехи физических наук*. – 1983. – т. 141, вып. 4. – С. 629–673.

- [108] Проявление эффекта Яна-Теллера в спектре ЭПР металло-органического комплекса $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ / А. Г. Андерс, А. И. Каплиенко, О. В. Кравчина [и др.] // *Физика Низких Температур*. – 2002. – Т. 28. – С. 890–895.
- [109] Температурные изменения спектра ЭПР иона Fe^{3+} в полианилине / В. Н. Васюков, В. П. Дьяконов, В. А. Шаповалов [и др.] // *Физика Низких Температур*. – 2000. – Т. 26. – С. 363–369.
- [110] Temperature-induced changes in the EPR spectrum of the magnetic center in kaolin / V. N. Vasyukov, V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz [et. al.] // *J. Magn. Res.* – 2002. – V. 154. – P. 15–21.
- [111] Plastic deformation-induced orientation of kaolinite nanocrystals in ultrahigh-molecular weight polyethylene / V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz, V. A. Shapovalov [et. al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – V. 468. – P. 245–256.
- [112] Phonon spectrum of ZnAl_2O_4 spinel from inelastic neutron scattering and first-principles calculations / C. M. Fang, C.-K. Loong, G. A. de Wijs, G. de With // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – 144301. – 7 pp.
- [113] Chopelas A. Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl_2O_4 to over 200 kbar / A. Chopelas, A. M. Hofmeister // *Phys. Chem. Miner.* – 1991. – V. 18. – P. 279–293.
- [114] Etude cristallographique du gallate de lithium et de sa solution solide avec Γ aluminate / J. Joubert., M. Brunel, A. Waintal A., A. Durif // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* – 1963. – V. 256. – P. 5324– 5326.
- [115] The Jahn-Teller effect in lithium gallium spinel / V. A. Shapovalov, A. Yu. Kozuhar, G. A. Tsintsadse, V. N. Selesnev // *Phys. Lett.* – 1973. – V. 42 A. – P. 377-378.
- [116] Multi-minimum adiabatic potential in the single crystal normal spinel ZnAl_2O_4 , doped by Cu^{2+} ions / V. A. Shapovalov, E. S. Zhitlukhina, K. V. Lamonova [et. al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – 245504. – 7 pp.
- [117] Филиппенко О. С. Кристаллографическая структура цинкового вольфрамата ZnWO_4 / О. С. Филиппенко, Е. А. Победимская, Н. В. Белов // *Кристаллография*. – 1968. – Т. 13, № 1. – С. 163–165.
- [118] Distortion characteristics across the structural phase transition in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{WO}_4$ / P. F. Schofield, K. S. Knight, S. A. T. Redfern, G. Cressey // *Acta Cryst.* – 1997. – V. B53. – С. 102–112.
- [119] Schofield P. F. Ferroelastic phase transition in the san martinite (ZnWO_4) – cuproscheelite (CuWO_4) solid solution / P. F. Schofield, S. A. T. Redfern // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1992. – V. 4. – С. 375 – 388.

- [120] Galkin, A. A.; Prokhorov, A. D.; Tsintsadze, G. A.; Shapovalov, V. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1967**, 173, 309.
- [121] Erwin S. C. Tailoring ferromagnetic chalcopyrites / S. C. Erwin, I. Žutić // *Nature Mater.* – 2004. – V. 3. – P. 410–414.
- [122] Dietl T. Functional Ferromagnets / T. Dietl // *Nature Mater.* – 2003. – V. 2. – P. 646–648.
- [123] Žutić I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, Das Sarma // *Rev. of Mod. Phys.* – 2004. – V. 76. – P. 323–410.
- [124] Samarth N. Ferromagnetic semiconductors Ruled by a magnetic-rich minority / N. Samarth // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 403–404.
- [125] Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors / Kuroda S., Nishizawa N., Takita K. [et al.] // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 440–446.
- [126] Picozzi S. Engineering Ferromagnetism / S. Picozzi // *Nature Matter.* – 2004. – V. 3. – P. 349–350.
- [127] Влияние концентрации Cr на структурные и магнитные свойства разбавленного магнитного полупроводника $Hg_{1-x}Cr_xSe$ / В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И. Пузыня [и др.] // *Физика Низких Температур*. – 2002. – Т. 28. – С. 1239–1243.
- [128] Role of Embedded Clustering in Dilute Magnetic Semiconductors: Cr Doped GaN / X. Y. Cui, J. E. Medvedeva, B. Delley [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – 256404. – 4 pp.
- [129] Edmonds K. W. Holes respond to strain / K. W. Edmonds // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 472–473.
- [130] Filippetti A. Magnetic stress as a driving force of structural distortions: the case of CrN / A. Filippetti, N. A. Hill // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 85. – 5166.
- [131] Erwin S. C. First-principles study of nucleation, growth, and interface structure of Fe/GaAs / S. C. Erwin, Sung-Hoon Lee, M. Scheffler // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – 205422. – 10 pp.
- [132] de Jong W. F. Die Struktur des Tiemannit und Koloradoit / W. F. de Jong // *ZEKGAX.* – 1926. – V. 63. – P. 466–472.
- [133] Цидильковский И. М. Бесщелевые полупроводники с магнитными примесями, образующими резонансные донорные состояния / И. М. Цидильковский // *Успехи Физических Наук*. – 1992. – № 162. – P. 63–105.
- [134] Электронный спиновый резонанс и магнитная восприимчивость твердых растворов $Hg_{1-x}Cr_xSe$ с $0.00112 \leq x \leq 0.07$ / В. Д. Прозоровский, И. Ю. Решидова, А. И.

Пузыня, С. Ю. Паранчич // *Физика Низких Температур*. – 1995. – Т. 21. – С. 1057–10460.

[135] Spectroscopic evidence of spinel phase clustering in solid solutions $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($0.03 \leq x \leq 0.1$) / K. Lamonova, I. Ivanchenko, S. Orel [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21. – 045603. – 9 pp.

[136] Sakai N. Effect of hydrostatic pressure on the exchange interactions in a ferromagnetic spinel CdCr_2Se_4 / N. Sakai, J. H. Pifer // *Phys. Rev. B*. – 1986. – V. 33. – 1875.

[137] Exchange interactions in ferromagnetic chromium chalcogenide spinels / P. K. Baltzer, P. J. Wojtovicz, M. Robbins, E. Lopatin // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 151. – 367.

[138] Berzhanski V. N. Electron spin relaxation in chromium chalcogenide spinels / V. N. Berzhanski, S. A. Gavrichkov, V. I. Ivanov // *Soviet Physics – Solid State*. – 1982. – Т. 24. – P. 1262–1267.

[139] Berzhanski V. N. Magnetic field effect of the critical EPR-dynamics of the cubic ferromagnets CdCr_2Se_4 and CdCr_2S_4 // V. N. Berzhanski, V. I. Ivanov, A. V. Lazuta // *Sol. State Comm.* – 1982. – Т. 44. – P. 771–775.

[140] Boonman M. E. J. High-magnetic-field EPR of Cr-based diluted magnetic semiconductors / M. E. J. Boonman, W. Mac, A. Twardowski [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61. – 5358.

[141] Nagel R. Crystal structure of chromium mercury selenide Cr_2HgSe_4 / R. Nagel, H. D. Lutz // *Z. Kristallogr.* – 1997. – № 211. – P. 927.

[142] Göbel H. Local lattice distortions in chromium chalcogenide spinels at low temperatures / H. Göbel // *JMMM*. – 1976. – № 3. – P. 143–146.

[143] Mycielski J. Formation of a superlattice of ionized resonant donors or acceptors in semiconductors / J. Mycielski // *Sol. State Commun.* – 1986. – V.60. – P. 165–168.

[144] Correlation of donor electrons in diluted magnetic semiconductors with iron / J. Kossut, W. Dobrowolski, Z. Wilamowski [et al.] // *Semicond. Sci. and Technol.* – 1990. – V.5. – S260.

[145] Spin dynamics in the mixed-valence compound HgSe:Fe / Z. Wilamowski, A. Mycielski, W. Jantsch, G. Hendorfert // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 38. – P. 3621(R).

[146] Wilamowski Z. Electron paramagnetic resonance and Coulomb gap in HgSe:Fe / Z. Wilamowski, W. Jantsch, G. Hendorfert // *Semicond. Sci. Technol.* – 1990. – V. 5. – S266.

- [147] Особенности биений амплитуд шубниковских осцилляций в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ / Н. Г. Глузман, Л. Д. Сабирзянова, И. М. Цидильковский [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1986. – V. 20. – P. 94–98.
- [148] Низкотемпературные эффекты резонансных электронных состояний на примесях переходных элементов в кинетических, магнитных и акустических свойствах полупроводников / И. Окулов, Т. Е. Говоркова, В. В. Гудков [и др.] // *Физика Низких Температур*. – 2007. – V. 33. – С. 282–290.
- [149] Окулов В. И. Ферми-жидкостная аномалия концентрационной зависимости g-фактора электронов проводимости в полупроводнике с гибридизированными примесными состояниями / В. И. Окулов, Е. А. Памятных, Г. А. Альшанский // *Физика Низких Температур*. – 2009. – Т. 35. – С. 194–196.
- [150] Окулов В. И. Спонтанная спиновая поляризация систем примесных гибридизированных состояний электронов в полосе проводимости кристаллов / В. И. Окулов, Е. А. Памятных, В. П. Силян // *Физика Низких Температур*. – 2011. – Т. 37. – С. 1001–1007.
- [151] Ivanchenko I. Automated ESR spectrometr for various applications / I. Ivanchenko, S. Karelin, N. Popenko // *Functional materials*. – 2004. – Т. 11, №1. – С. 125–130.
- [152] Исследование рельефа адиабатического потенциала в монокристаллах с ионами меди / В. А. Шаповалов, Е. С. Житлухина, К. В. Ламонова [и др.] // *Физика низких температур*. – 2014. – Т. 40, №5. – С. 595–603.
- [153] Особенности температурного поведения ЭПР спектров селенида ртути легированного железом / К. Ламонова, Б. Бекиров, И. Иванченко [и др.] // *Физика низких температур*. – 2014. – Т. 40, № 7. – С. 842–851.
- [154] Heitler W. Wechselwirkung neutral Atome und homoopolare Bindung nach der Quantenmechanik / W. Heitler, F. London // *Z. Phys.* – 1927. – V. 44. – P. 455–472.
- [155] Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus / W. Heisenberg // *Zeitschrift für Physik*. – 1928. – V. 49, № 9–10. – P. 619–636.
- [156] Dirac P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems / P. A. M. Dirac // *Proc. Roy. Soc.* – 1929. – V. A 123. – P. 714–733.
- [157] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф; [пер. с англ.]. – М.: ИЛ, 1968. – 325 с.
- [158] Kanamory J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamory // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1959. – V. 10. – P. 87–98.
- [159] Bersuker, I. B. *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory* / I. B. Bersuker. – Wiley-Interscience, 1996. – 760 pp.

-
- [160] Dagotto E. Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems / E. Dagotto // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 257–262.
- [161] Lemmens P. Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems / P. Lemmens, G. Güntherodt, C. Gros // *Phys. Rep.* – 2003. – V. 375. – P. 1–103.
- [162] Interplay of electronic correlations and lattice instabilities in BaVS₃ / K.-Y. Choi, D. Wulferding, H. Berger, P. Lemmens // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – 245108.
- [163] Brayet J. W. The spin-Peierls transition / J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, J. C. Bonner // *Extended Linear Chain Compounds*. – 1983. – V. 3. – P. 353–416.
- [164] Hase M. Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu²⁺ (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO₃ / M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70. – 3651.
- [165] $S = 1/2$ chains and spin-Peierls transition in TiOCl / A. Seidel, C. A. Marianetti, F. C. Chou [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 67. – 020405(R).
- [166] Infrared optical properties of the spin-1/2 quantum magnet TiOCl / G. Caimi, L. Degiorgi, N. N. Kovaleva [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – 125108(R).
- [167] Spin-Peierls transition in TiOCl / M. Shaz, S. van Smaalen, L. Palatinus [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 71. – 100405(R).
- [168] Spin-Peierls transition in the $s = 1/2$ compound TiPO₄ featuring large intrachain coupling / J. M. Law, C. Hoch, R. Glaum [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2011. – V. 83. – 180414(R).
- [169] Neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of the CrVO₄ type phosphates TiPO₄ and VPO₄ / R. Glaum, M. Reehuis, N. Stüßer [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V. 126. – P. 15–21.
- [170] Kohn K. A New Ferrimagnet Cu₂SeO₄ / K. Kohn // *Phys. Soc. Jpn.* – 1977. – V. 42. – P. 2065–2066.
- [171] Bos Jan-Willem G. Magnetoelectric coupling in the cubic ferrimagnet Cu₂OSeO₃ / Jan-Willem G. Bos, Claire V. Colin, Thomas T. M. Palstra // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – 094416.
- [172] W. Eerenstein multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // *Nature (London)*. – 2006. – V. 442. – P. 759–765.
- [173] Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // *J. Phys. D*. – 2005. – V. 38. – R123.
- [174] Spaldin N. A. The renaissance of magnetoelectric multiferroics / N. A. Spaldin, M. Fiebig // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 391–392.

- [175] Cheong S. W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S. W. Cheong, M. Mostovoy // *Nat. Mater.* – 2007. – V.6, №1. – P.13–20.
- [176] Magnetodielectric coupling in Mn_3O_4 / R. Tackett, G. Lawes, B. C. Melot [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – 024409.
- [177] Effenberger H. Die Kristallstrukturen der Kupfer(II)-oxoselenite $Cu_2O(SeO_3)$ (kubisch und monoklin) und $Cu_4O(SeO_3)_3$ (monoklin und triklin) // H. Effenberger, F. Pertlik // *Monatshefte für Chemie.* – 1986. – V. 117. – P. 887–896.
- [178] Meunier G. Constantes cristallographiques de $CuSe_2O_5$, $CuSeO_3$ et Cu_2SeO_4 / G. Meunier, M. Bertaud, J. Galy // *J. Appl. Cryst.* – 1976. – V. 9. – 364–366.
- [179] Picozzi S. First principles studies of multiferroic materials / S. Picozzi, C. Ederer // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – 303201.
- [180] Electronic states and magnetic properties of edge-sharing Cu-O chains / Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – 5326.
- [181] Magnetic structure of Li_2CuO_2 : From *ab initio* calculations to macroscopic simulations / C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – 014448.
- [182] Effenberger H. Die Kristallstrukturen der Kupfer(II)-oxo-selenite $Cu_2O(Se O_3)$ (kubisch und monoklin) und $Cu_4O(Se O_3)_3$ (monoklin und triklin) / H. Effenberger, F. Pertlik // *MOCMB7.* – 1986. – V. 117. – P. 887–896.
- [183] Magnetic crossover and complex excitation spectrum of the ferromagnetic/antiferromagnetic spin-1/2 chain system α - $TeVO_4$ // V. Gnezdilov, P. Lemmens, A. A. Zvyagin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – № 184407.
- [184] Establishing the fundamental magnetic interactions in the chiral skyrmionic Mott insulator Cu_2OSeO_3 by terahertz electron spin resonance / M. Ozerov, J. Romhányi, M. Belesi [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 113. – P. 157205-5.
- [185] Lemmens P. Quantum Magnetism: Lecture Notes in Physics / P. Lemmens and P. Millet; edited by U. Schollwöck, J. Richter, B. J. J. Farrell, R. F. Bishop – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – V. 645.
- [186] Tonegawa T. One-dimensional isotropic Spin-1/2 Heisenberg magnet with ferromagnetic nearest-neighbor and antiferromagnetic next-Nearest-Neighbor Interactions / T. Tonegawa and I. Harada // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1989. – V. 58. – P. 2902–2915.
- [187] Meunier G. L'oxyde double $TeVO_4$. I. Synthèse et polymorphisme, structure cristalline de α - $TeVO_4$ / G. Meunier, J. Jacques, J. Galy // *J. Solid State Chem.* – 1972. – V. 5. – P. 314–320.

- [188] Meunier G. L'oxyde double TeVO_4 II. Structure cristalline de TeVO_4 - β -relations structurales // G. Meunier, J. Jacques, J. Galy // *J. Solid State Chem.* – 1973. – V. 6 – P. 67–73.
- [189] Electronic states and magnetic properties of edge-sharing Cu-O chains / Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – 5326.
- [190] Magnetic properties of the antiferromagnetic spin-1/2 chain system β - TeVO_4 / Yu. Savina, O. Bludov, V. Pashchenko [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – 104447.
- [191] Исследование магнитных свойств квазиодномерного магнетика β - TeVO_4 в рамках J_1 - J_2 -модели / Ю. А. Савина, А. Н. Блудов, В. А. Пащенко [et al.] // *Физика низких температур.* – 2015. – Т. 41, №8. – С. 848–851.
- [192] Bertaut E. F. Representation analysis of magnetic structures / E. F. Bertaut // *Acta Crystallogr. Sec.* – 1968. – A24. – P. 217-231.
- [193] Izyumov Y. A. Neutron Diffraction of Magnetic Materials / Y. A. Izyumov, V. E. Naish, R. P. Ozerov. – New York: Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation, 1991. – 339 pp.
- [194] Shastry B. S. Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet / B. S. Shastry, B. Sutherland // *Physica B & C.* – 1981. – V. 108. – P. 1069-1070.
- [195] Kageyama H. Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ / H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – V. 82. – 1999. – P. 3168 – 3171.
- [196] Nojiri H. Study of spin gap excitations in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ by submillimeter wave ESR / H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka [et al.] // *Physica B.* – V. 284-288. – 2000. – P. 1450-1451.
- [197] Sparta K. Structural phase transition in the 2D spin dimer compound $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ / K. Sparta, Redhammer G. J., Roussel P., Heger G. [et al.] // *Europ. Phys. J. B.* – 2001. – V. 19. – P. 507 – 516.
- [198] Miyahara S. Theory of the orthogonal dimer Heisenberg spin model for $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ / S. Miyahara, K. Ueda // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – R327
- [199] Wulferding D. Lattice and orbital fluctuations in TiPO_4 / D. Wulferding, A. Moller, K.-Y. Choi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88. – (205136) –P. 1-10.
- [200] Low-dimensional magnetism of spin-1/2 chain systems α - and β - TeVO_4 : a comparative study / V. Gnezdilov, P. Lemmens, D. Wulferding [et al.] // *Low Temperature Physics.* – 2012. – V. 38, №. 7. – P. 715–727.

- [201] Strong anharmonicity and spin-phonon coupling in the quasi-two-dimensional quantum spin system $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ / K. Y. Choi, Yu. G. Pashkevich, K. V. Lamonova [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – (104418). – P. 1-9.
- [202] Magnetoelectricity in the ferrimagnetic Cu_2OSeO_3 : symmetry analysis and Raman scattering study V. P. Gnezdilov, K. V. Lamonova, Yu. G. Pashkevich [et al.] – 2010. – V. 36, № 6. – C. 688 – 697.
- [203] Magnetic crossover and complex excitation spectrum of the ferromagnetic/antiferromagnetic spin-1/2 chain system $\alpha\text{-TeVO}_4$ / V. Gnezdilov, K. Lamonova, Yu. G. Pashkevich [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 78 (184407). – 10 pp.
- [204] Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{-}0.12$) with $T_c = 26$ K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hoson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 3296 – 3297.
- [205] Superconductivity at 43 K in an Iron-Based Layered Compound $\text{La}_{1-x}\text{Fe}_x\text{FeAs}$ / H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii [et al.] // *Nature*. – 2008. – V. 453. – P. 376–378.
- [206] Superconductivity at 36 K in gadolinium-arsenide oxides $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ / Peng Cheng, Lei Fang, Huan Yang [et al.] // *Science in China Series G: Physics Mechanics and Astronomy*. – 2008. – V. 51. – P. 719–722.
- [207] Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ / X. H. Chen, T. Wu, G. Wu [et al.] // *Nature*. – 2008. – V. 453. – P. 761–762.
- [208] Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{PO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ / Zhi-An Ren, Jie Yang, Wei Lu [et al.] // *Materials Research Innovations*. – 2008. – V. 12. – P. 105–106.
- [209] Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ / Zhi-An Ren, Wei Lu, Jie Yang [et al.] // *Chin. Phys. Lett.* – 2008. – V. 25. – 2215.
- [210] Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ / K. Kuroki, S. Onari, R. Arita [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – 087004.
- [211] Interplay of rare earth and iron magnetism in $R\text{FeAsO}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Sm}$): Muon-spin relaxation study and symmetry analysis / H. Maeter, H. Luetkens, Yu. G. Pashkevich [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – 094524. – 19 pp.
- [212] Rare earth magnetism in CeFeAsO : a single crystal study / A. Jesche, C. Krellner, M. de Souza [et al.] // *New J. Phys.* – 2009. – V. 11. – 103050. – 13 pp.
- [213] Stewart G. R. Superconductivity in iron compounds / G. R. Stewart // *Rev. Mod. Phys.* – 2011. – V. 83. – P. 1589–1652.

- [214] Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. – Москва: Наука, 1985. – 296 с.
- [215] Single-ion anisotropy, crystal-field effects, spin reorientation transitions, and spin waves in $R_2\text{CuO}_4$ ($R = \text{Nd, Pr, and Sm}$) // R. Sachidanadam, T. Yildirim, A. B. Harris [et al.] // *Phys Rev. B.* – 2009. – V. 56. – 260.
- [216] Magnetic order versus superconductivity in the Iron based layered $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ systems / C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn [et al.] // *Nature.* – 2008. – V. 453. – P. 899–902.
- [217] Magnetic ordering and negative thermal expansion in PrFeAsO / S. A. J. Kimber, D. N. Argyriou, F. Yokaichiya [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – 140503(R).
- [218] Doping evolution of antiferromagnetic order and structural distortion in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ / Q. Huang, J. Zhao, J. W. Lynn [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – 054529.
- [219] Kovalev O. V. Representations of the Crystallographic Space Groups: Irreducible Representations, Induced Representations and Corepresentations / O. V. Kovalev [edited by H. T. Stokes and D. M. Hatch]. – Amsterdam: Gordon and Breach, 1993. – 390 pp.
- [220] Lynn J. W. Neutron studies of the iron-based family of high TC magnetic superconductors / J. W. Lynn, P. Dai // *Physica C.* – 2009. – V. 469. – P. 469–476.
- [221] Rinehart J. D. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets / J. D. Rinehart, J. R. Long // *Chem. Sci.* – 2011. – V. 2. – P. 2078–2085.
- [222] Ивановский А. Л. Новые высокотемпературные сверхпроводники на основе окси арсенидов редкоземельных и переходных металлов и родственных фаз: синтез, свойств и моделирование / А. Л. Ивановский // *Успехи физических наук.* – 2008. – Т. 178, №12. – P. 1273–1306.
- [223] Structural and magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and its relationship to high-temperature superconductivity / J. Zhao, Q. Huang, C. De La Cruz [et al.] // *Nature Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 953–959.
- [224] Crystallographic phase transition and high-Tc superconductivity in LaFeAsO:F // T. Nomura, Sung Wang Kim, Y. Kamihara [et al.] // *Supercond. Sci. Technol.* – 2008. – V. 21. – 125028. – 9 pp.
- [225] First ionization potentials of lanthanides by laser spectroscopy / E. F. Worden, R. W. Solarz, J. A. Paisner, J. G. Conway // *J. Opt. Soc. Am.* – 1978. – V. 68. – P. 52–61.
- [226] Martin W. C. Atomic energy levels – the rare-earth elements / W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan // *Nat. Stand. Ref. Data Ser.* – 1978. – NSRDS-NBS 60. – 422 pp.

- [227] Crystalline electric field as a probe for long-range antiferromagnetic order and superconducting state of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ / S. Chi, D. T. Adroja, T. Guidi [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – 217002.
- [228] Bandwidth and Fermi surface of iron oxypnictides: Covalency and sensitivity to structural changes / V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – 064518.
- [229] Local moment versus Kondo behavior of the 4f-electrons in rare-earth iron oxypnictides / L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, A. Georges // *Europhys. Lett.* – 2008. – V. 84. – 37006.
- [230] *d*- and *f*-orbital correlations in the REFeAsO compounds / T. Miyake, L. Pourovskii, V. Vildosola [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2008. – V. 77. – 99.
- [231] Response of the crystal structure and electronic properties to calcium substitution in NdFeAsO / A. Marcinkova, E. Suard, A. N. Fitch [et al.] // *Chem. Mater.* 2009. – V. 21, № 13. – P. 2967–2972.
- [232] Synthesis, crystal structure, microstructure, transport and magnetic properties of SmFeAsO and SmFeAs(O_{0.93}F_{0.07}) / A. Martinelli, M. Ferretti, P. Manfrinetti [et al.] // *Supercond. Sci. Technol.* – 2008. – V. 21. – 095017. – 7pp.
- [233] Strong coupling of Sm and Fe magnetism in SmFeAsO as revealed by magnetic x-ray scattering / S. Nandi, Y. Su, Y. Xiao [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – 054419. – 8 pp.
- [234] Magnetic transition probed by the Ce ion in square-lattice antiferromagnet CeMnAsO / Y. Tsukamoto, Y. Okamoto, K. Matsuhira [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2011. – V. 80. – 094708. – 11 pp.
- [235] Магнитные свойства иона Ce^{3+} в железосодержащем оксипниктиде CeFeAsO / О. В. Горностаева, К. В. Ламонова, С. М. Орел, Ю. Г. Пашкевич // *Физика низких температур.* – 2013. – Т. 39, №4. – С. 442–451.
- [236] Taskin A. A. Magnetic anisotropy of $L1_0$ FePt and $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Pt}$ / A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando // *Phys. Rev. B* – 2005. – V. 71. – 134414.
- [237] Metal-insulator transition induced by a spin-state transition in $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta=0.5$) / Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – R13325.
- [238] Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin [et al.] // *J. Sol. State Chem.* – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
- [239] Akahoshi D. Magnetic and M-I transitions in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ / D. Akahoshi, Yu. Ueda // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1999. – V. 68. – P. 736–739.

- [240] Spin structure and magnetic phase transitions in $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / V. P. Plakhty, Yu. P. Chernenkov, S. N. Barilo [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – 214407.
- [241] Pomjakushina E. Orbital order-disorder transition with volume collapse in $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: A high-resolution neutron diffraction study / E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – 113105.
- [242] Wu H. Spin state and phase competition in $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ and the lanthanide series $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ / H. Wu // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – 092413.
- [243] Coutanceau M. Metal-insulator transition in the thallium strontium cobaltite $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$ / M. Coutanceau, P. Dordor, J.-P. Doumerc [et al.] // *Solid State Commun.* – 1995. – V. 96, №8. – P. 569–572.
- [244] Metal-insulator transition in $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$ from orbital degeneracy and spin disproportionation / D. Foersteret, R. Hayn, T. Pruschke [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – 075104.
- [245] Khomskii D. I. Superstructures at low spin–high spin transitions / D. I. Khomskii, U. Löw // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – 184401.
- [246] Spin-state ordered clusters in the perovskite $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ / F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, I. Mirebeau // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – 184421.
- [247] Magnetic structures of high temperature phases of $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / M. Soda, Yu. Yasui, T. Fujita [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2003. – V. 72. – P. 1729–1734.
- [248] Spin state of Co^{3+} and magnetic transitions in $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($R = \text{Pr, Gd}$): Dependence on rare-earth size / C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A E. Carrillo [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – 054406.
- [249] Taskin A. A. Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ single crystals / A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Yoichi Ando // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 90. – 227201.
- [250] Khalyavin D. D. Magnetic ground state of $\text{LBaCo}_2\text{O}_{5.55,44}$ cobalt oxides / D. D. Khalyavin // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – 134408.
- [251] Reotier P. D. Muon spin rotation and relaxation in magnetic materials / P. D. de Reotier, A. Yaouanc // *J. Phys. Cond. Matt.* – 1997. – V. 9. – P. 9113–9166.
- [252] Microscopic evidence of spin state order and spin state phase separation in layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ with $R = \text{Y, Tb, Dy, and Ho}$ / H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu. G. Pashkevich [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – 017601. – 4 pp.
- [253] X-ray and neutron diffraction studies of coupled structural phase transitions in $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / Yu. P. Chernenkov, V. P. Plakhty, A. G. Gukasov [et al.] //

Phys. Lett. A – 2007. – V. 365. – P. 166–170.

[254] X-ray diffraction study of superstructure in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / Y. P. Chernenkov, V. P. Plakhty, V. I. Fedorov [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 71. – 184105.

[255] Spin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.50$ and 0.44) / D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V. 75. – 134407. – 14 pp.

[256] Itoh M. Local magnetic properties and spin state of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: ^{59}Co NMR study / M. Itoh, Yo. Nawata, T. Kiyama // *Physica B: Cond. Matt.* – 2003. – V. 329–333. – P. 751–752.

[257] Selective spin-state switch and metal-insulator transition in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, M. A. G. Aranda // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V. 65. – 180405.

[258] Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ single crystals / D. D. Khalyavin, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 67. – 214421. – 5 pp.