

УДК 538.245

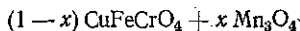
К. П. Белов
А. Н. Горяга
Л. А. Скипетрова
Т. Корайем

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ИОНА МАРГАНЦА В ФЕРРИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

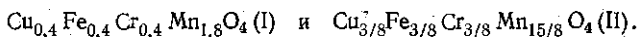
Из литературы [1] известно, что трехвалентный ион марганца в ионных соединениях может находиться как в высшем $Mn^{3+} (e_g^1 t_{2g}^3)$, так и в «нижнем» $Mn^{II} (e_g^0 t_{2g}^4)$ спиновых состояниях, с $S=2$ и $S=1$ соответственно. Согласно электронной конфигурации ион Mn^{3+} занимает только октаэдрические узлы кристаллической решетки. В случае приближения «промежуточного» кристаллического поля кубической симметрии основным состоянием иона Mn^{3+} является орбитальный дублет. В сильном кристаллическом поле может произойти «замораживание» спина и в этом случае основным состоянием иона Mn^{II} будет орбитальный триплет.

В данной работе была поставлена задача выяснить, в каком магнитном состоянии находится трехвалентный ион марганца в ферритах со структурой шпинели.

В работе [2] было проведено подробное исследование условий синтеза поликристаллических образцов системы



и их кристаллографические свойства. Используя результаты данной работы, нами были приготовлены два образца:



Рентгеноструктурный анализ, проведенный при $T=293$ К, показал, что данные образцы являются однофазными шпинелями. Ион Mn^{3+} является ян-теллеровским ионом, и поэтому он стремится снять свое орбитальное вырождение, что приводит к искажению октаэдра с $\frac{c}{a} > 1$. В случае, когда больше 60% октаэдрических узлов занято ионами трехвалентного марганца, происходит кооперативное искажение шпинельной

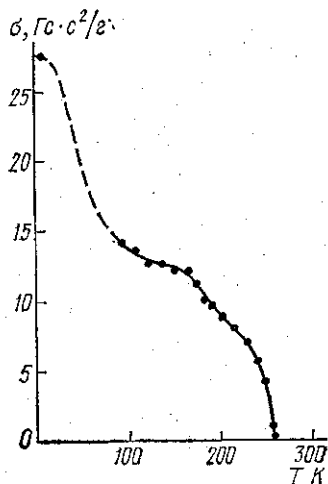


Рис. 1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности для образца $Cu_{0,4} Fe_{0,4} Cr_{0,4} Mn_{1,6} O_4$

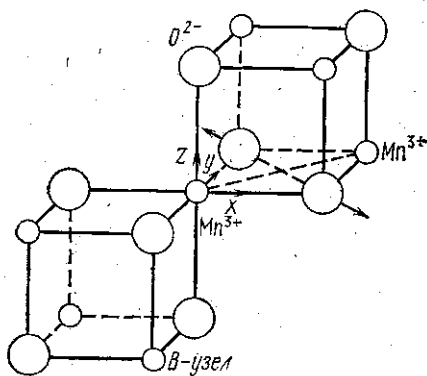


Рис. 2. Пара взаимодействующих соседних ионов $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ в октаэдрических узлах шпинельной структуры

структуры. Нами было установлено, что при $T=293$ К образец (I) имеет кубическую, а образец (II) тетрагонально-искаженную структуру шпинели с $c/a=1,04$. Измерения намагниченности были проведены баллистическим методом, а парамагнитной восприимчивости — по методу Фарадея.

Было получено, что для обоих образцов кривые $1/\chi_m(T)$ носят гиперболический характер. Из наклона прямого участка кривой $1/\chi_m(T)$ по методу наименьших квадратов были определены постоянные Кюри $S_{кеп}$. Оказалось, что для исследованных образцов $S_{кеп}$ намного меньше, чем S_s теор., которая рассчитана в предположении, что

все ионы, входящие в состав образцов, находятся в высшем спиновом состоянии (табл. 1). Поэтому нами было рассчитано другое значение константы C'_s теор, где трехвалентный ион марганца был взят в «низшем» спиновом состоянии.

Из табл. 1 видно, что $C_{\text{эксп}}$ ближе лежит к C'_s теор. Наибольшее расстояние между ними, по-видимому, вызвано тем, что у иона Mn^{III} орбитальный магнитный момент не полностью заморожен. На основании этих результатов можно считать, что в исследованных ферритах-шпинелях в парамагнитной области трехвалентный ион марганца находится в «низшем» спиновом состоянии, т. е. энергии кристаллического поля октаэдрических узлов в данных соединениях больше энергии связи спинов в электронной 3d-оболочке трехвалентного иона марганца. Интересно было выяснить, останется ли «низшее» спиновое состояние у трехвалентного иона марганца в ферромагнитной области.

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения магнитных моментов n_{OB} и постоянных Кюри C ферритов-манганитов

Образец	n_{OB} эксп при 4,2 К	$C_{\text{эксп}}$	C_s теор	C'_s теор	c/a при 293 К
$Cu_{0,4}Fe_{0,4}Cr_{0,4}Mn_{1,8}O_4$	$1,15 \pm 0,03$	$5,9 \pm 0,4$	8,88	6,48	1,0
$Cu_{3/8}Fe_{3/8}Cr_{3/8}Mn_{15/8}O_4$	$0,57 \pm 0,02$	$5,9 \pm 0,4$	8,97	6,57	1,04

Таблица 2

Образец $Cu_{0,2}^{2+}Fe_{0,4}^{3+}Mn_{0,4}^{2+} [Cu_{0,2}^{2+}Cr_{0,4}^{3+}Mn_{0,2}^{2+}Mn_{1,2}^{3+}] O_4$

n_{OB} эксп	n_{OB} теор (все ионы в высшем спиновом состоянии)	n_{OB} теор (ион Mn^{III} в «низшем» спиновом состоянии)
$1,15 \pm 0,03$	3,0	0,6

Определить вид кривой $\sigma_s(T)$ мы смогли только для образца $Cu_{0,4}Fe_{0,4}Cr_{0,4}Mn_{1,8}O_4$, образец (II) обладает большой магнитной анизотропией. Из рис. 1 видно, что в районе 120 К имеется резкий рост величины σ_s . Ранее, в работе [3] нами было установлено, что у данного образца в этом районе температур происходит непосредственное перекрытие t_{2g} -орбиталей между ионами трехвалентного марганца, в результате чего магнитная структура становится неколлинеарной. Пользуясь катионным распределением, которое было определено в работе [2], мы рассчитали два теоретических значения магнитного момента n_{OB} теор ($s=2$) и n_{OB} теор ($s=1$) в предположении, что данный образец имеет неелевское упорядочение спинов. Из табл. 2 видно, что величина n_{OB} эксп при 4,2 К меньше, чем n_{OB} теор, но почти в два раза больше величины n_{OB} теор.

Следовательно, в данном образце при 4,2 К ион марганца находится в высшем спиновом состоянии. По-видимому, переход трехвалентного иона марганца из «низшего» в высшее спиновое состояние происходит ниже 120 К, где самопроизвольная намагниченность имеет резкий рост.

Как было показано в работе Хеннинга [4], в соединениях со структурой шпинели в результате непосредственного перекрытия t_{2g} -орбиталей 3d-ионов анионы кислорода отодвигаются от взаимодействующих магнитных ионов. Мы предполагаем, что в данном образце имеют место аналогичные локальные искажения шпинельной структуры, в результате чего энергия кристаллического поля в октаэдрических узлах становится меньше связи спинов в 3d-оболочке и трехвалентный ион марганца переходит в высшее спиновое состояние (рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968.
2. Baiffier N., Huber H. «J. Phys. chem. Solids», 1972, 33, N 3, 737.

3. Белов К. П., Горяга А. Н., Скипетрова Л. А. «Письма в ЖЭТФ», 1975, 22, 29.
 4. M. Henning I. C., Damen I. P. M. «Phys. Rev.», 1971, В3, 3852.

Поступила в редакцию
 22.10 1976 г.
 Кафедра
 общей физики для
 естественных факультетов

УДК 548.0 : 532.783

Г. А. Ляхов
 В. А. Макаров

СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД ИЗ НЕМАТИЧЕСКОЙ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКУЮ ФАЗУ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

1. Изменения структуры жидких кристаллов (ЖК) под действием магнитных и электрических полей (статических и низкочастотных) подробно изучены как теоретически, так и экспериментально [1]. Расширяющиеся в последнее время исследования нелинейных оптических эффектов (генерация гармоник, вынужденные рассеяния, самовоздействие) делают актуальным анализ деформаций ЖК электромагнитными полями большой интенсивности. Пример такой деформации — увеличение шага холестерической структуры (ХС) в поле бегущей волны [2] с частотой, лежащей вне полосы кругового дихроизма [3]. ХС может быть наведена в жидкости спиральной стоячей волной (ССВ) [4]. Показатель дихроизма при этом пропорционален интенсивности, вращательная способность квадратична по интенсивности, и величина ее, по оценкам, сравнима с таковой для обычных оптически активных кристаллов [5].

В настоящей работе показано, что при превышении пороговой величины интенсивности, зависящей от длины ЖК, ССВ преобразует нематическую структуру в ХС с шагом, близким к длине волны. При воздействии длинного светового импульса оптическая активность образца определяется анизотропией восприимчивости ЖК, т. е. имеет большую величину. Рассмотренный эффект перспективен в приложениях; его использование является способом создания однородных в большом объеме образцов оптически активных ЖК (степень однородности ЖК важна, например, при их применении в нелинейных оптических преобразователях).

2. Изменения медленных амплитуд циркулярно поляризованных компонентов поля A_{\pm} в ЖК описываются уравнениями [3]:

$$(d^2/dz^2 + \omega^2 \epsilon_0/c^2) A_{\pm} + \omega^2 \epsilon_a/2c^2 A_{\mp} \exp(\pm 2i\theta) = 0. \quad (1)$$

Световую волну считаем плоской; ϵ_0 и ϵ_a выражаются через поперечную и продольную части проницаемости; $\theta(z)$ — определяющая компоненты директора угловая переменная. Влияние на нее светового поля учитывается уравнением Эйлера — Лагранжа для функционала свободной энергии ЖК в поле:

$$d^2\theta/dz^2 = \epsilon_a [\operatorname{Re}(A_{+} A_{-}^*) \sin(2\theta) + i \operatorname{Im}(A_{+} A_{-}^*) \cos(2\theta)]/4\kappa, \quad (2)$$

κ — модуль упругости. Из (1), (2) следует, что в среде устанавливается ХС, если поле — суперпозиция двух встречных циркулярно поляризованных волн ССВ:

$$\theta = kz, \quad A_{\pm} = 2E_0 \exp(\pm ikz), \quad k = \omega(\epsilon_0 + \epsilon_0/2)^{1/2}/c. \quad (3)$$

Решение (3) справедливо для безграничной среды; учет граничных условий приводит, как и в переходе Фредерикса [1], к появлению пороговой зависимости интенсивности поля от длины образца.

3. В ЖК конечной длины при произвольных граничных условиях наведенная ХС искажается вблизи границ. Размер области неоднородности находим, считая искажения ССВ в ней малыми. Теперь (2) имеет вид

$$d^2\theta/dz^2 = \epsilon_a E_0^2 \sin[2(\theta - kz)]/\kappa. \quad (4)$$

и его решение выражается в общем случае через эллиптические функции Якоби. Полагая $\theta(0) = \pi/2$ худшее для наших целей граничное условие, $\theta(z > L/2) \approx kz$, L — длина образца, получаем: