

УДК 541.13.139.001.24

А.В.Леонтьев, канд. физ.-мат. наук, А.С.Ковчур, д-р техн. наук, И.С.Алексеев, канд. техн. наук

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА КОСВЕННОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАГНИТОДИЭЛЕКТРИКАХ

В работе [1] приведены экспериментальные данные по магнитным характеристикам в бинарной системе $Li_{1-x}Fe_{2.5x}Ga_xO_4$, $0 \leq x \leq 2,5$. Установлено, что в диапазоне замещений $x = 0,125 \dots 0,5$ величина междоузельного обменного взаимодействия $J_{AB}(R)$ остается практически постоянной, а по данным работы [2] даже возрастает, хотя температура Кюри T_K понижается достаточно сильно. Одним из факторов, влияющих на $J_{AB}(R)$ является так называемый кинематический обмен, величина которого пропорциональна четвертой степени интеграла перекрытия S волновых функций лиганда O^{2-} и катиона Fe^{3+} [1]:

$$S = \int \psi_k^*(z) \psi_l(\bar{z} - \bar{c}) dv, \quad J_{AB} \propto S^4 \quad (1)$$

где S определяется перекрытиями $d\sigma$ и $p\sigma$ орбиталей Fe^{3+} и O^{2-} соответственно. Для расчета использовался метод \mathcal{L} -функций Левина [3]. Радиальные волновые функции R_{3d} и R_{2p} задавались в виде линейной комбинации орбиталей слэтеровского типа. Коэффициенты разложения C_{α} и орбитальные экспоненты были взяты из таблицы Клементи:

$$R_{\alpha} = \sum C_{\alpha} R_{\alpha}, \quad R_{\alpha} = (2\zeta)^{n_{\alpha} + 1/2} [(2n_{\alpha})!]^{-1/2} \zeta^{n_{\alpha} - 1} \exp(-\zeta \alpha \zeta). \quad (2)$$

Функции R_{3d} и R_{2p} включали в себя пять одноэкспонентных функций.

Внутриатомный обмен обычно значительно превосходит межатомные взаимодействия. Поэтому он формирует основное состояние иона с максимально возможным спином, что является следствием положительности внутриатомных обменных интегралов. Следовательно, при анализе межатомных обменных взаимодействий можно исходить из определенных атомных волновых функций.

Значения постоянной решетки в бинарной системе литиевых ферритов-галлатов определялись из рентгенограмм, получен-

ных в излучениях $CoK\lambda$. Через постоянные решетки рассчитывались расстояния между ионами Fe^{3+} и O^{2-} . Значения $S(x)$ приведены в таблице. При увеличении параметра решетки на 0,4 % интеграл перекрытия возрастает на 1,6 %, что свидетельствует о его сильной зависимости от межионного расстояния. Таким образом, на $J_{AB}(x)$ влияют два фактора: увеличение интеграла перекрытия с ростом x и постоянство отношения $T_K(x)/m(x)$. Величина $J_{AB}(x)$ остается практически постоянной до $x = 0,5$, затем отношение $T_K(x)/m(x)$ начинает уменьшаться. Согласно теории интегралов перекрытия S их зависимость от межатомного расстояния записывается следующим образом:

$$S = A \exp(-z/\rho), \quad (3)$$

где A и ρ - постоянные; z - расстояние между центрами двух орбиталей.

С помощью метода наименьших квадратов из данных $S(z)$ были определены $A = 1,3761$ и $\rho = 0,5294$. Теперь можно найти величину интеграла перекрытия по формуле (3) для тех шинделей, где главный вклад в кинематический обмен дает перекрытие $d\delta$ орбитали Fe^{3+} и перекрытие $p\sigma$ орбитали O^{2-} .

Используя полученные значения Spd , проведем некоторые количественные расчеты величин косвенного обменного взаимодействия в рассматриваемой системе. Удобное для оценочных расчетов выражение интеграла сверхобмена выведено в работе [4]:

$$J = 4J_8^2 / Jd - Sd^2 - 4J_8^4 \frac{E_1^2}{U} - 8J_8^4 \frac{E_1^2}{E_2}, \quad (4)$$

где J_8 - параметр ковалентности связи анион-катион; Jd - интеграл прямого обмена между электронами катиона и аниона $Jd \cdot c \cdot S^2$; U - энергия кулоновского отталкивания электронов на ионе металла; E_1, E_2 - энергия возбуждения с аниона на катион одного и двух электронов соответственно. Значение E_2 находится по формуле

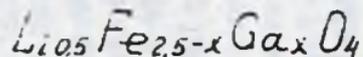
$$E_2 = 2E_1 + U_L - \frac{3e^2}{2a_0}, \quad (5)$$

где U_L определяется разницей между первым и вторым ионизационными потенциалами аниона; a_0 - расстояние анион-катион.

В формуле (5) первый член обусловлен механизмом Крамер-

Таблица

Катионное распределение и обменные параметры в системе



X	m эксп	m теор	X _A	X _B	$\frac{T_K}{T_{эксп}}$, К	S · 10 ²	J _{AB} ² , К	J _{AB} ^{теор} , К
0,0	7,20	7,20	0,0	0,0	125	2,6848	30,1	32,6
0,125	6,76	6,81	0,110	0,015	125	2,6873	30,1	32,6
0,250	6,34	6,38	0,225	0,025	125	2,6934	30,1	32,5
0,375	6,00	6,00	0,310	0,065	125	2,6970	30,1	32,5
0,500	5,57	5,63	0,350	0,150	125	2,6995	30,1	32,4
0,625	5,32	5,28	0,380	0,245	125	2,7004	28,6	32,4
0,750	5,00	4,92	0,440	0,310	119	2,7118	31,0	32,4
0,875	4,50	4,50	0,500	0,375	129	2,7118	23,6	32,3
1,000	4,20	4,17	0,540	0,460	108	2,7190	24,1	32,2
1,125	3,90	3,86	0,560	0,565	100	2,7290	23,2	32,1
1,250	3,50	3,53	0,600	0,625	97	-	-	-

са, второй — механизмом Андерсона, а третий дает вклад от анионных оболочек, т.е. антиферромагнитный вклад в J механизмом Несбета [5]:

$$J_H = \sum_{ij} \frac{\langle \psi_{i\ell\ell'} \rangle \langle \psi_{i'j} \rangle}{\Delta E_{\ell\ell'}} \quad (6)$$

Эффективный обменный интеграл $J_{эф} = J/4$.

Значения U для большинства парамагнитных ионов можно найти в работе [5]. Для иона Fe^{3+} $U = 10$ эВ. Формулу (4) для проведения расчетов удобно представить несколько в ином виде. Учитывая связь E_2 с интегралом переноса $|b| = \sqrt{2} \gamma_8^2 E_2$, можно записать

$$J_{эф} = \gamma_8^2 |J_d - S^2 U| - \frac{b^2}{24} - \frac{b^2}{E_2} \quad (7)$$

В таком виде (7) связывает еще три неизвестных параметра (γ_8, b, E_2). Число неизвестных $Li-Ga$ ферритов можно свести к двум. Расчеты вкладов W_k и U_L в E_2 показали, что они практически компенсируют друг друга. Поэтому на первом этапе допустим, что $E_2 = 2E_1$. Тогда

$$J_{эф} = \gamma_8^2 |J_d - S^2 U| - \frac{b^2}{24} - \frac{\gamma_8^2 b}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

Известно, что для литиевого феррита $J_{эф} = -32,6$ К, а верхние значения γ_8 определяются полученным эффективным ионным зарядом $\gamma_8(max) = 0,125$. Следовательно, учитывая, что $\gamma_8 > 0$ и $|b|/U = 0,1$, подберем γ_8 и b . Имеем $\gamma_8 = 0,108$, $|b| = 0,2$ эВ и $E_2 = 12,1$ эВ. Значение E_2 вполне разумно, так как E_2 обычно на несколько электронвольт больше U (например, для Ni^{2+} : $U = 6,3$ эВ, $E_2 = 67,7$ эВ). Расчет E_2 можно вести с учетом влияния поправок W_k и U_L .

При вычислении значения $J_{эф}(x)$ (см. таблицу) для нескольких первых составов литиевых ферритов-галлатов полагаются, что величина γ_8 остается постоянной. Такое допущение основывается на том, что величина $J_{эф}$ в этом случае практически постоянна. Слабая зависимость $J_{эф}(x)$ не противоречит найденному по теории Джилео. Подобный расчет $J_{эф}(x)$ носит скорее качественный, чем количественный характер: трудности прямого расчета $J_{эф}$ общеизвестны. Даже полуэмпирический подход к расчету $J_{эф}$, основанный на методе Малликена —

Вольсбурга — Гельмгольца ($|b|$) [6], довольно затруднителен. В настоящее время авторами ведутся работы по применению ме-

тогда ЛВГ к рассмотренной задаче.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилькович М.И., Леонтьев А.В. // Вестн. БГУ. Сер. I, 1986. № I. С. 21-24.
2. Башниров Ш.Ш. и др. // УМЖ. 1976. Т. 21. № 4. С. 543-546.
3. Suzuki N // J Math Phys. 1984. V. 25. № 4. P. 1133 - 1138.
4. Лебедев В.И. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 9. С. 2868-2869.
5. Anderson P.W. // Phys Rev 1959. V. 115. P. 2 - 13.
6. Губанов В.А. и др. Магнетизм и химическая связь в кристаллах. М.: Наука, 1985.

УДК 546.291.001.8.06:54-31

И.С.Алексеев, канд. техн. наук, А.С.Ковчур, д-р техн. наук, А.В.Леонтьев, канд. физ.-мат. наук.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ИОНОВ ГЕЛИЯ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Разработка и внедрение эффективных методов неразрушающего анализа сложных оксидных соединений (ферритов, стекол и т.д.) являются необходимыми условиями решения важнейших задач материаловедения. Используемые в настоящее время методики основаны, как правило, на измельчении образцов. Ядерно-физические методики анализа соединений появились сравнительно недавно и только с созданием поверхностно-барьерных полупроводниковых детекторов ускоренных частиц начали широко использоваться в лабораторных исследованиях. Резерфордское обратное рассеяние (РОР) легких ионов H^+ , He^+ с энергией 1-3 МэВ — наиболее доступный, быстрый и вместе с тем информативный метод.

В настоящей работе представлены результаты анализа состава натрово-силикатных и свинцово-силикатных стекол с дольностью Pb_2O_3 , а также некоторых ферритов, используемых для устройств СВЧ-диапазона. Все спектры РОР получены в нор-