

УДК 539.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ БОРАТА ЖЕЛЕЗА И ГЕМАТИТА

Болотин Д.Д., Максимова Е.М., Стругацкий М.Б.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: solidstat@crimea.edu*

Проанализированы различия в кристаллической и магнитной структуре ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллов FeVO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, что рассмотренные структурные особенности могут определять наблюдаемые различия магнитных свойств бората железа и гематита.

Ключевые слова: борат железа, гематит, слабый ферромагнетик, магнитная структура, поверхностный магнетизм.

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы бората железа, FeVO_3 , и гематита, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, относятся к ромбоэдрическим слабым ферромагнетикам одной и той же группы симметрии. Однако многие магнитные свойства этих кристаллов существенно различаются. Это, в частности, относится к точке Морина, которая существует только в гематите, и эффектам поверхностного магнетизма. В работе анализируются различия в кристаллической и магнитной структуре кристаллов и делается попытка связать такие различия с наблюдаемыми различиями в магнитных свойствах.

1. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ FeVO_3 И $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и борат железа FeVO_3 являются представителями кристаллов с пространственной формулой симметрии $R\bar{3}c\text{-}D_{3d}^6$. Точечная группа симметрии кристаллической структуры – $\bar{3}m\text{-}D_{3d}$, однако борат железа изоструктурен кальциту, CaCO_3 , а гематит – корунду, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные кристаллы принадлежат к средней категории тригональной (ромбоэдрической) сингонии. Борат железа в диапазоне температур от 0К до точки Нееля ($T_N = 348\text{K}$) обладает неколлинеарной магнитной структурой. Это легкоплоскостной антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом.

Гематит при температурах от 0К до точки Морина ($T_M = 262\text{K}$) – легкоосный ($11C_3$) коллинеарный антиферромагнетик. При температуре выше T_M происходит спиновая переориентация, и вплоть до $T_N = 948\text{K}$ сохраняется легкоплоскостное слабоферромагнитное состояние.

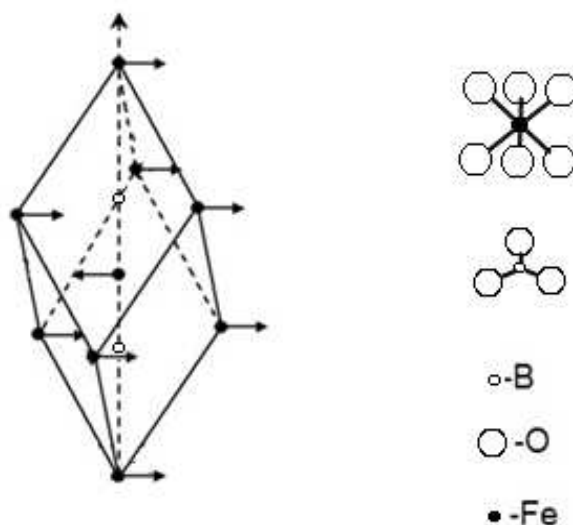


Рис. 1. Ромбоэдрическая ячейка FeBO_3 и координационные многогранники.

На рис. 1 изображена ромбоэдрическая ячейка бората железа, параметры которой $a=5,516 \text{ \AA}$ и угол $\alpha=49,581^\circ$. В ячейке выделены, также, координационные многогранники. Как видно, железо лежит в октаэдрическом окружении кислорода (расстояние Fe-O составляет $2,045 \text{ \AA}$). Бор лежит в центрах кислородных треугольников (расстояние B-O $1,342 \text{ \AA}$), образующих кислородные плоскости. Атомы Fe расположены между этими плоскостями.

Рис. 2 представляет ромбоэдрическую ячейку гематита, которая выбирается не по атомам железа, как это сделано в случае FeBO_3 , а по пустотам, лежащим в центрах кислородных треугольников. Параметры ячейки: $a = 5,424 \text{ \AA}$, $\alpha = 55,283^\circ$. Ячейка содержит 4 атома железа, которые находятся в октаэдрическом окружении кислорода. Существенным является то, что расстояние Fe-O в октаэдрах различное [1]. Для верхней кислородной тройки оно составляет $1,942 \text{ \AA}$, для нижней – $2,111 \text{ \AA}$. В FeBO_3 атомы железа располагаются на равных расстояниях от верхнего и нижнего кислородных треугольников.

Рис. 1 и 2 демонстрируют, также, направления магнитных моментов в борате железа и гематите.

Расстояния между соседними атомами Fe, лежащими на главной оси в борате железа, одинаковы. Их магнитные моменты антипараллельны (с точностью до угла скоса $\sim 1^\circ$, определяющего слабый ферромагнитный момент). В гематите же между атомами железа на главной оси существует два типа расстояний, которые чередуются. Если это расстояние «короткое» – $2,892 \text{ \AA}$, то магнитные моменты антипараллельны, если же расстояние «длинное» – $3,973 \text{ \AA}$, то они сонаправлены.

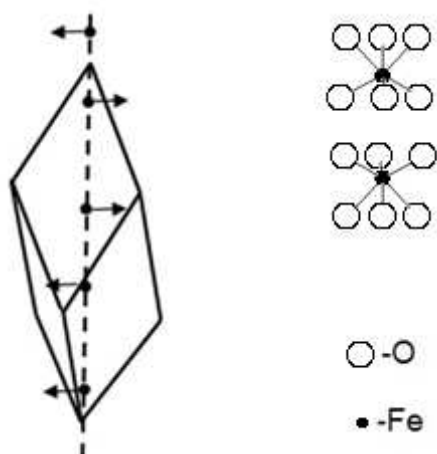


Рис. 2. Ромбоэдрическая ячейка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T > T_M$) и координационные многогранники.

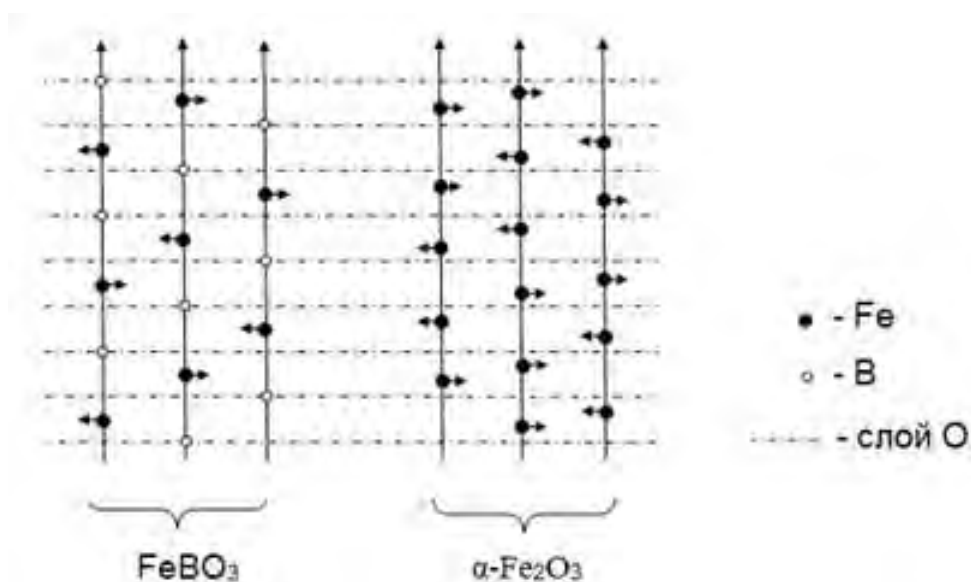


Рис. 3. Расположение атомов Fe вдоль осей C_3 .

Из рис. 3 видно, что атомы железа в FeBO_3 располагаются вдоль оси C_3 через 3 кислородных слоя, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – попеременно: через один или два кислородных слоя. Сами же слои Fe в рассматриваемых кристаллах располагаются между всеми парами соседних кислородных слоев. При этом в гематите слои Fe имеют в 2 раза большую плотность по сравнению со слоями в борате железа. Кроме того, слои

железа, располагающиеся между соседними кислородными слоями в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являются двойными (рис. 3) с относительным смещением монослоев $\approx 0,6 \text{ \AA}$.

Рис. 4 поясняет особенности структуры слоев Fe в кристаллах. Здесь эти слои изображены в плоскости рисунка. Видно, что двойной слой Fe в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 4а) отличается от слоя Fe в FeVO_3 (рис. 4б). Монослои, образующие двойной слой в гематите, показаны на рис. 4в и 4г.

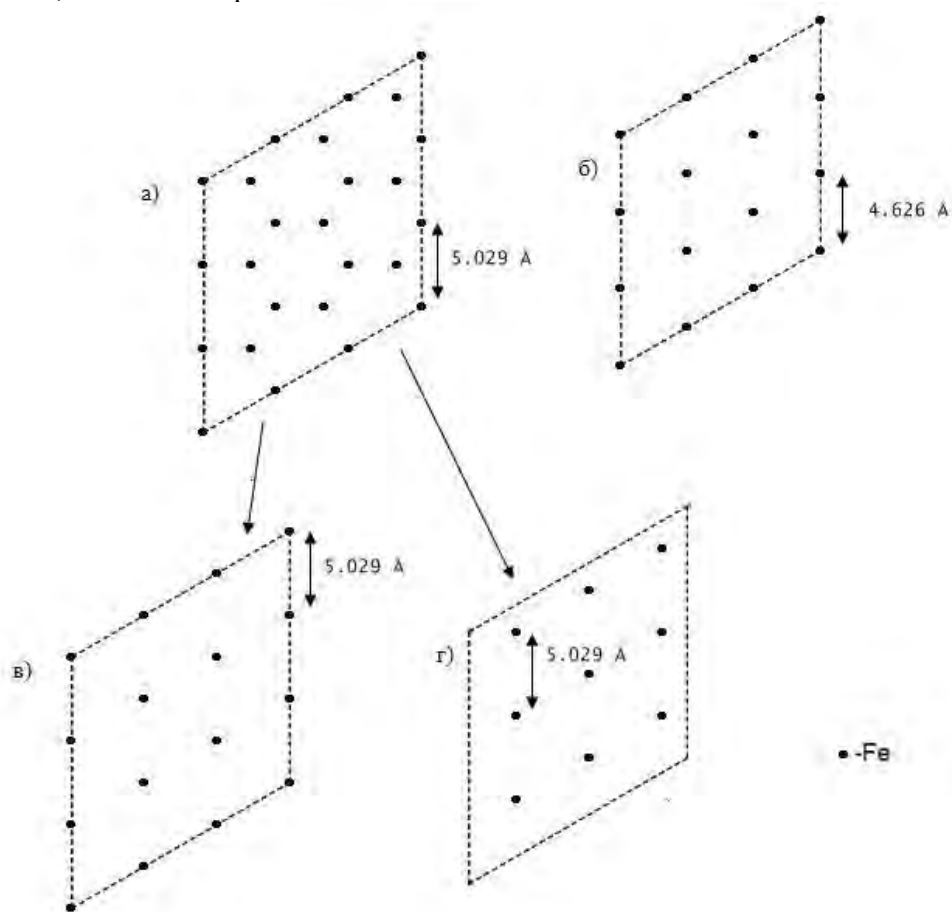


Рис. 4. Слои железа в плоскости перпендикулярной оси C_3 : а – двойной слой Fe в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; б – слой Fe в FeVO_3 ; в и г – монослои Fe в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образующие двойной слой.

При очевидном различии в структуре кристаллов существует и внутреннее сходство. Можно «построить» из бората железа гематит по следующему алгоритму (рис. 5):

- Замещение $\text{B} \rightarrow \text{Fe}$
- Перемещение ионов железа (и «старых», и «новых») из центрального положения вверх

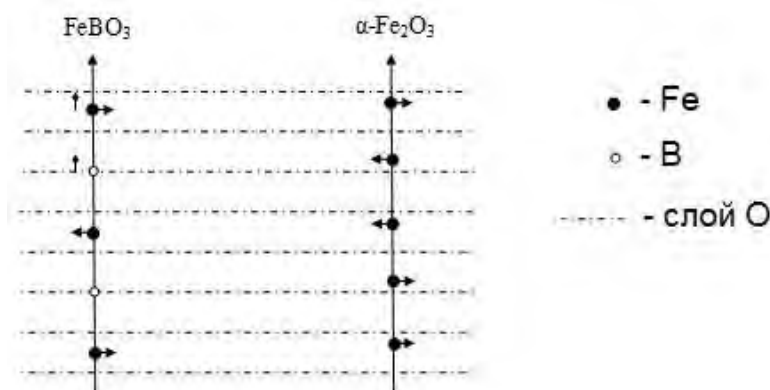


Рис. 5. «Трансформация» $\text{FeBO}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Удвоенная концентрация атомов железа в гематите по сравнению с боратом железа не может не привести к различиям в магнитных свойствах этих кристаллов. Осознавая, что связь магнитных свойств с концентрацией Fe чрезвычайно сложна (поскольку не только концентрация влияет на эти свойства), мы все же в некоторых случаях изменение магнитных свойств, можем сопоставить с изменением концентрации атомов Fe. В частности, температура Нееля в гематите, $T_N = 948\text{K}$, значительно выше, чем в борате железа, $T_N = 348\text{K}$, что естественно при сближении магнитных атомов и увеличении их количества.

Следующий эффект: гематит обладает точкой Морины ($T_M = 262\text{K}$) – температурой спиновой переориентации из легкоплоскостного состояния ($T > T_M$) в легкоосное ($T < T_M$). В борате железа такая переориентация не обнаружена. Известно, что в гематите одноосная анизотропия включает два механизма – одноионный и магнитодипольный [2], имеющие разные знаки. Эффективное поле одноосной анизотропии в слабоферромагнитной фазе при комнатной температуре таково: $H_a = 210\text{Э}$ [3]. Расчет для дипольного вклада в эту анизотропию дает величину намного большую – $H_{a \text{ dip}} \sim 10^4\text{Э}$. Это означает, что вклады в анизотропию почти сбалансированы и при понижении температуры до T_M полностью компенсируют друг друга. В борате железа экспериментальное значение поля анизотропии таково: $H_a \cong 3\text{кЭ}$ [4]. Расчет дипольного вклада привел к следующей величине: $H_{a \text{ dip}} \cong 3,6\text{кЭ}$ [5], т.е. одноосная анизотропия почти полностью определяется дипольным вкладом. Если смотреть на борат железа как на «разбавленный» гематит, то различия в анизотропии можно пояснить следующим образом. Одноионная анизотропия определяется, главным образом, ближайшим окружением магнитных атомов – атомами кислорода, образующими октаэдры. «Автономия» магнитных атомов при «разбавлении» сохраняется. Дипольная анизотропия определяется парными взаимодействиями магнитных атомов, и она должна при «разбавлении» изменяться значительно сильнее одноионной. Таким образом, при «трансформации» гематита в борат

железа механизмы анизотропии должны измениться, что мы и наблюдаем. Нужно, конечно, учесть еще и то, что ближайшее окружение магнитных атомов в гематите и борате железа различно: в гематите атомы Fe смещены из центров кислородных октаэдров (два типа октаэдров), в борате железа – нет. Последнее обстоятельство должно приводить к существенному различию одноионной анизотропии в этих двух случаях.

Интересный вопрос – влияние взаимодействия Дзялошинского на величину одноосной анизотропии. Инвариант в термодинамическом потенциале, соответствующий энергии Дзялошинского, обладает осевой ($11C_3$) симметрией. С учетом этого вклада анизотропия бората железа должна возрасть. В гематите такой механизм анизотропии, видимо, тоже нужно учитывать. Однако этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

Обсудим еще эффекты поверхностного магнетизма в гематите [6] и борате железа [5,7]. На рис. 6 показаны элементарные ромбоэдры с гранями типа $(01\bar{1}2)$ для гематита и бората железа.

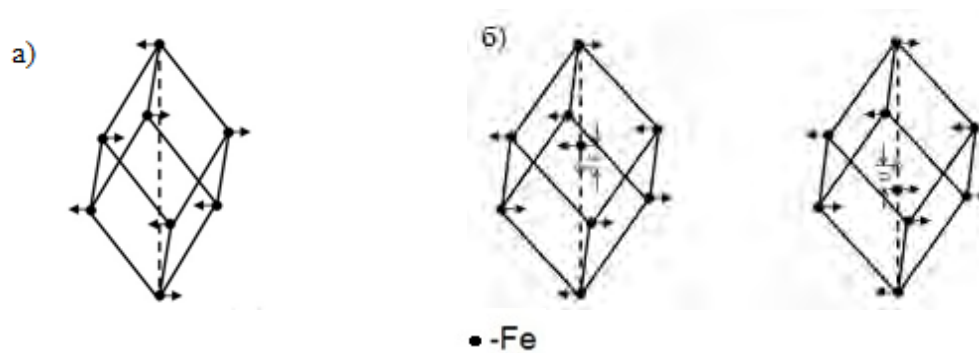


Рис. 6. Наименьший ромбоэдр с гранями $(01\bar{1}2)$ для бората железа (а) и гематита (б). U-смещение атома Fe из центра.

Эксперименты показали, что величина критического поля, намагничивающего приповерхностный магнитный слой для таких граней в гематите $H_c \sim 23$ кЭ [6], по крайней мере, на два порядка превосходит H_c в борате железа. Существенным для интерпретации такого расхождения является наличие «центрального» иона железа в ячейке гематита, что делает расстояния между слоями Fe, параллельными грани $(01\bar{1}2)$, в гематите практически в два раза меньшими, чем в борате железа. Поскольку критическое поле очень сильно зависит от расстояния между соседними магнитными атомами, $H_c \sim 1/r^{10}$ [7], уменьшение расстояния между ними приведет в гематите к резкому возрастанию поверхностной анизотропии.

Отметим, что двоякость базисных слоев железа в гематите, проявляется в неоднозначности структуры приповерхностного слоя для небазисных граней $(01\bar{1}2)$ (рис. 6). В этом случае возможно два типа окончания грани $(01\bar{1}2)$ [6]. В борате железа такой неоднозначности нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы различия в кристаллической и магнитной структуре бората железа и гематита. Показано, что рассмотренные структурные особенности этих кристаллов коррелируют с наблюдаемыми различиями в обменном взаимодействии, поверхностном магнетизме, механизмах одноосной анизотропии.

Список литературы

1. Rollmann G. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite / Rollmann G., Rohrbach A., Entel P. and Hafner J. // Phys. RevB. – 2004. – 69(12).
2. Artman J.O. Magnetic anisotropy in antiferromagnetic corundum-type sesquioxides / Artman J.O., Murphy J.C., Poner S. // Phys. Rev. – 1965. – V. 138, No. 3. – P. 912-917.
3. Jacobs I.S. Field induced magnetic phase transitions in antiferromagnetic hematite (α -Fe₂O₃) / Jacobs I.S., Beyerlein R.A., Poner S., Remyka J.P. // Int. J. Magnetism. – 1971. – V. 1, No. 2. – P. 193-202.
4. Высокочастотный антиферромагнитный резонанс в борате железа (FeBO₃) / Великов Л.В., Прохоров А.С., Рудашевский Е.Г., Селезнев В.Н. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 15, № 12. – С. 722-724.
5. Near-Surface Magnetic Structures in Iron Borate / Zubov V.E., Krinchik G.S., Seleznyov V.N. and Strugatsky M.B. // J. Magn. Magn. Mater. – 1990. – V. 86. – P. 105-114.
6. Криччик Г.С. Поверхностный магнетизм гематита / Криччик Г.С., Зубов В.Е. // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 69, № 2(8). – С. 707-721.
7. Surface magnetism of real iron borate monocrystal / Maksimova E.M., Nauhatsky I.A., Strugatsky V.B., Zubov V.E. // J. Magn. Magn. Mater. – 2010. – V. 322. – P. 477-480.

Болотін Д.Д. Порівняльний аналіз кристаломанітної структури борату заліза та гематиту / Болотін Д.Д., Максимова О.М., Стругацький М.Б. // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2010. – Т. 23(62), №3. – С. 149-155.

Проаналізовані відмінності в кристалічній і магнітній структурі ромбоєдричних антиферромагнітних кристалів FeBO₃ і α -Fe₂O₃. Показано, що розглянуті структурні особливості можуть визначати спостережувані відмінності магнітних властивостей борату заліза і гематиту.

Ключові слова: борат заліза, гематит, слабкий ферромагнетик, магнітна структура, поверхневий магнетизм.

Bolotin D.D. Comparative analysis of crystalomagnetic structure of iron borate and hematite / Bolotin D.D., Maksimova E.M., Strugatsky M.B. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No.3. – P. 149-155.

Distinctions in the crystal and magnetic structure of rhombohedral antiferromagnetic crystals FeBO₃ and α -Fe₂O₃ were analysed. It was shown that the considered structural features can determine the observed distinctions in magnetic properties of iron borate and hematite.

Keywords: iron borate, hematite, weak ferromagnetic, magnetic structure, surface magnetism.

Поступила в редакцію 20.10.2010 г.