

УДК 538.22

©1993

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ПЕРЕНОСА НА ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КУБИЧЕСКИХ МАГНЕТИКАХ С ИОНАМИ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

М.А.Иванов, В.Я.Митрофанов, Л.Д.Фальковская, А.Я.Фишман

Исследованы свойства центров Cr^{4+} , возникающих при неизовалентных замещениях в магнетике со структурой шпинели. Показано, что поведение примесного комплекса находится в существенной зависимости от величины интеграла переноса лишней t_{2g} -дырки между магнитными ионами Cr, ближайшими к замещенному центру.

Халькогенидные хромовые шпинели (типа CdCr_2Se_4) являются примером магнетиков, где магнитные $3d$ -ионы могут присутствовать одновременно в двух валентных состояниях [1]. В зависимости от атмосферы отжига или характера неизовалентного замещения наряду с ионами Cr^{3+} в кристалле оказываются представленными ионы Cr^{2+} либо Cr^{4+} . Указанные зарядовые состояния ионов Cr оказываются орбитально вырожденными (в пренебрежении низкосимметричными кристаллическими полями). В результате примесные центры Cr^{2+} и Cr^{4+} заметно влияют на магнитные, термодинамические и резонансные свойства магнетика. Это проявляется в аномальных изменениях констант магнитной анизотропии [2-5] и магнитострикции [6] и резком усилении соответствующих фотоиндуцированных эффектов [7,8], изменении угловых зависимостей резонансного поля и ширины линии ФМР [9]. Отмечены также отклонения от традиционных низкотемпературных зависимостей $\sim T^{3/2}$ намагниченности [10] и теплоемкости [11]. Кроме того, рассматриваемые примесные центры с электронным обменом могут быть источниками конкурирующей или случайной анизотропии в системе [12], а также приводить к возникновению фрустрированных связей, в частности, из-за эффекта двойного обмена [13]. Неудивительно, что рассматриваемые магнетики с $3d$ -ионами смешанной валентности характеризуются разнообразием магнитных состояний, включающих в себя фазу спинового стекла [14].

Интерпретация экспериментальных данных [3-5] по угловой зависимости резонансного поля H_{res} и ширины линии ΔH_{res} в спектрах ФМР обычно основывается на корреляции между этими величинами и расщеплением самого нижнего состояния примесных центров Cr^{2+} и Cr^{4+} за счет спин-орбитального взаимодействия, так что минимуму H_{res} отвечает максимальное, а максимуму ΔH_{res} — минимальное значение расщепления. При этом используются представления о характере расщепления, отвечающие высокосимметричной конфигурации кристаллического

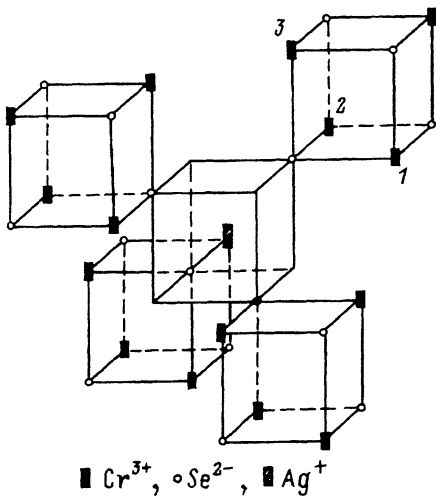


Рис. 1. Переориентирующийся центр с t_{2g} -дыркой на 12 ионах хрома в решетке шпинели, обусловленный неэквивалентным замещением катиона в тетрапозиции.

поля. В результате минимумы H_{res} в направлениях $[100]$ -типа и максимумы ΔH_{res} в направлениях $[111]$ -типа связываются с вкладом от Cr^{2+} примесей, а максимумы H_{res} в $[100]$ направлении и минимумы ΔH_{res} в $[111]$ направлении — с ионами Cr^{4+} .

Однако подобная интерпретация экспериментальных данных представляется далеко не очевидной в первую очередь из-за значительных низкосимметричных кристаллических полей, которые возникают на примесных ионах Cr^{2+} и Cr^{4+} из-за наличия источника избыточного заряда в их ближайшем окружении. В работе [13] было показано, что адекватное описание экспериментальных данных по спектрам ФМР в халькогенидных шпинелях с центрами Cr^{2+} возможно лишь при учете переноса избыточного заряда между ионами хрома в примесном кластере.

В настоящей работе будет проведено исследование структуры основного состояния и магнитных свойств центров Cr^{4+} , возникающих из-за наличия одновалентных примесей замещения (типа Ag^{+}) в тетрапозиции халькогенидной шпинели (рис. 1). Наряду с сильным спин-орбитальным взаимодействием учитываются эффекты, связанные с наличием низкосимметричных кристаллических полей и переносом t_{2g} -дырки между различными ионами хрома в примесном кластере.

1. Переориентирующийся центр Cr^{4+} . Случай малых интегралов переноса

Рассмотрим в этом разделе ситуацию, когда расщепление уровней энергии примесного центра, связанное с переносом заряда (t_{2g} -дырки) между 12 ионами Cr^{3+} в кластере (рис. 1), много меньше, чем разброс энергий спин-орбитальной связи для различных локализованных состояний иона Cr^{4+} . Тогда процессы перескока t_{2g} -дырки между октапозициями примесного кластера эквивалентны его переориентации.

Основное состояние изолированного иона $\text{Cr}^{4+}(d^2)$, в октапозиции шпинели представляет собой орбитальный дублет, возникший при расщеплении кубического T -терма тригональным кристаллическим полем.

Гамильтониан такого иона имеет вид

$$\hat{H} = -(\mathbf{H}_{\text{ex}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) - \alpha \lambda (\hat{\sigma}_\zeta \hat{S}_\zeta) + h_\xi \hat{\sigma}_\xi + h_\eta \hat{\sigma}_\eta, \quad (1)$$

$$\hat{\sigma}_\zeta = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_\xi = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

где H_{ex} — обменное молекулярное поле на ионе Cr^{4+} ; \hat{S}_ζ и $\hat{\sigma}_\zeta$ — проекции спина и орбитального момента на тригональную ось; λ — параметр спин-орбитального взаимодействия; h_ξ и h_η — компоненты низкосимметричного кристаллического поля, связанного с наличием примеси замещения в тетрапозиции; коэффициент $\alpha = 3/2$.

Самые нижние энергетические уровни изолированного центра Cr^{4+} , относящиеся к максимальной проекции полного спина, в соответствии с (1) описываются следующим выражением:

$$E^{(\pm)} = \pm \left\{ h_0^2 + (\alpha \lambda S(\mathbf{n}^0 \cdot \mathbf{n}))^2 \right\}^{1/2}, \quad h_0^2 = h_\xi^2 + h_\eta^2, \quad (2)$$

где \mathbf{n}^0 и \mathbf{n} — единичные векторы, направленные соответственно вдоль тригональной оси и намагниченности. В рассматриваемой задаче имеются четыре типа тригональных осей, и в дальнейшем энергия иона Cr^{4+} в узле, относящемся к l -й тригональной оси, обозначается $E_l^{(\pm)}$.

Видно, что величина расщепления орбитального дублета максимальна при направлении намагниченности вдоль соответствующей тригональной оси и минимальна в плоскости, перпендикулярной к этой оси. В результате, если эффекты переноса в силу каких-нибудь причин заморожены и изолированные ионы Cr^{4+} хаотически распределены по октапозициям, свободная энергия $F(\mathbf{n})$

$$F(\mathbf{n}) = -(1/4)N(\text{Cr}^{4+})T \sum_{l=1}^4 \ln \left[2 \text{ch} \left(E_l^{(-)}/T \right) \right], \quad k_B = h = 1 \quad (3)$$

будет минимальной при направлении намагниченности вдоль тетрагональных осей кристалла (осей [001]-типа). Именно это направление в силу симметрии оказывается наиболее «устраивающим» все четыре неэквивалентных типа ионов Cr^{4+} . Подобная ситуация анализировалась впервые для ионов Co^{2+} в ферритах [15]. При этом отмечались аномально большие вклады примесных ионов — $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ в константы анизотропии и нетрадиционная угловая зависимость энергии магнитной анизотропии.

Поведение рассматриваемой системы существенно меняется при наличии эффектов переноса t_{2g} -дырки на примесном кластере. В этом случае спектр кластера из 12 ионов хрома описывается совокупностью всех состояний $E_l^{(\pm)}$, каждое из которых трехкратно вырождено. Максимальная (двенадцатикратная в отсутствие случайных полей) степень вырождения этих уровней имеет место при направлении намагниченности вдоль тригональной оси. Свободная энергия системы таких «переориентирующих» центров Cr^{4+} описывается выражением

$$F(\mathbf{n}) = -N(\text{Cr}^{4+})T \ln \left\{ 6 \sum_{l=1}^4 \text{ch} \left(E_l^{(-)}/T \right) \right\}. \quad (4)$$

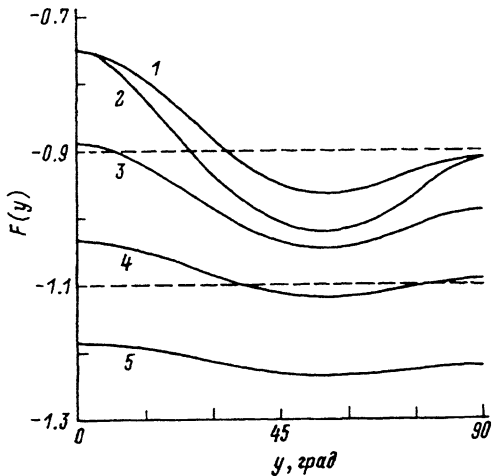


Рис. 2. Угловые зависимости свободной энергии $F(y)$ примесного центра Cr^{4+} при различных температурах ($|h_0/\lambda| = 0.2$). y — угол между M_z и осью $[001]$. $t = T/|\lambda| = 0.1$ (1,2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5). Кривая 1 показывает традиционную угловую зависимость при первой константе анизотропии $K_1 = 4(-F([001]) + F([111]))$.

Очевидно, что t_{2g} -дырка преимущественно заселяет позиции l , где максимальна величина проекции намагниченности ($\mathbf{n}^0 \cdot \mathbf{n}$) на тригональную ось. В результате магнитная анизотропия примесной подсистемы характеризуется легкими тригональными осями $[111]$ -типа. Это позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые угловые зависимости резонансного поля и ширины линии ФМР в халькогенидных шпинелях при наличии примесей одновалентных ионов.

Угловые зависимости $F(\mathbf{n})$ в плоскости (110) -типа приведены на рис. 2 для различных температур. При низких температурах отчетливо про-

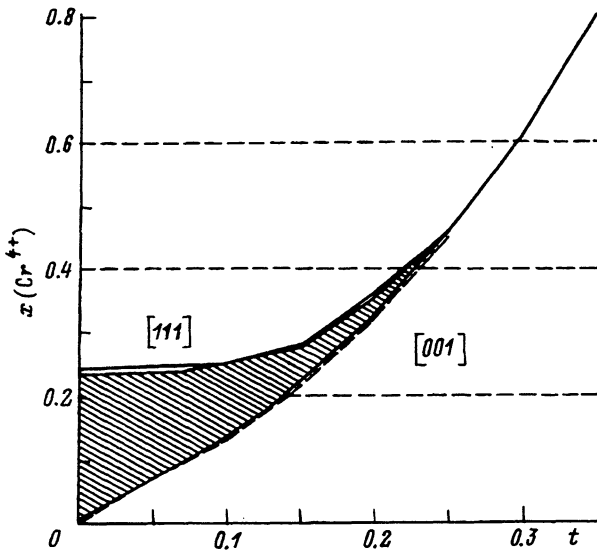


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма системы с примесями Cr^{4+} . $x(\text{Cr}^{4+})$ — относительная концентрация примесных центров ($K_1/|\lambda| = 0.01$, $|h_0/\lambda| = 0.2$, $t = T/|\lambda|$). Сплошными и штриховыми линиями обозначены соответственно линии фазовых превращений первого и второго рода.

является отличие указанных кривых от полученных с использованием традиционных инвариантов при первой и далее константах анизотропии.

В рамках рассматриваемой модели (предела малых интегралов переноса) можно ожидать следующих особенностей поведения систем с центрами Cr^{4+} .

Во-первых, в ферромагнетиках типа CdCr_2Se_4 с легкой осью анизотропии у матрицы $[001]$ должна иметь место конкурирующая примесная анизотропия, обусловленная ионами Cr^{4+} . Как следствие, в магнетике может реализоваться промежуточное магнитное состояние — угловая фаза. В ней с ростом концентрации центров Cr^{4+} вектор намагниченности постепенно поворачивается от оси типа $[001]$ к оси $[111]$ -типа. Пример фазовой диаграммы, рассчитанной в приближении молекулярного поля, приведен на рис. 3. Фазовая диаграмма подобного типа наблюдалась в системе $\text{YIG}:\text{Si}^{4+}$, где возможно появление аналогичных переориентирующихся центров Fe^{2+} [16].

Во-вторых, наличие в кристалле случайных кристаллических полей приводит к дополнительному расщеплению уровней энергии (2) кластера и соответственно случайной стабилизации одной из тригональных осей (локализации t_{2g} -дырки) на примесном центре. В результате возникает случайная магнитная анизотропия, которая может отвечать за разрушение дальнего ферромагнитного порядка и появление состояний типа спинового стекла. Такие состояния возникают также в области границы между угловой фазой и фазой с легкой осью $[001]$.

2. Эффекты переноса для простейшего типа примесного центра — триады

Рассмотрим теперь другой предельный случай, когда величины интегралов переноса t_{2g} -дырки на кластере превосходят параметр спин-орбитальной связи. Выберем в качестве структурного элемента исследуемого примесного центра триаду обменно-связанных ионов Cr^{3+} с лишней t_{2g} -дыркой (например, ионы 1, 2, 3 с выделенной тригональной осью $[\bar{1}11]$ на рис. 1). Полученные результаты в предположении о независимости интегралов переноса в триаде и между триадами с различными ориентациями тригональных осей достаточно легко обобщаются на весь примесный центр с 12 ионами Cr. Рассматриваемый простейший кластер может представлять и самостоятельный интерес для анализа поведения примесных центров, возникающих, в частности, при образовании катионной вакансии в октаподрешетке шпинели.

Представим гамильтониан триады в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{res} + \sum_m \hat{H}_m, \quad (5)$$

где \hat{H}_{res} — гамильтониан, описывающий эффекты переноса t_{1g} -дырки в триаде (двойной обмен), а \hat{H}_m — гамильтониан кластера в случае локализации t_{2g} -дырки на центре m ($m = 1, 2, 3$).

Приведем для примера выражение для \hat{H}_3

$$\hat{H}_3 = \hat{\sigma}_{3\xi} h_{3\xi} + \hat{\sigma}_{3\eta} h_{3\eta} - \alpha \lambda \hat{\sigma}_{3z} \hat{s}_{3z} + \sum_{\Delta} J_0 (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_{3+\Delta}) + \sum_{\Delta \neq 3} \sum_{j=1}^2 J (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+\Delta}), \quad (6)$$

где J — параметр обменной связи между ионами матрицы, а J_0 — между ионами Cr^{4+} и Cr^{3+} ($J, J_0 > 0$), индекс Δ нумерует ближайших соседей к иону примесного кластера.

Резонансное взаимодействие в примесном кластере имеет вид

$$\hat{H}_{res} = \sum_{m \neq m_1} \sum_{\beta, \gamma} b_{m\beta, m_1\gamma} c_{m\beta\sigma}^+ c_{m_1\gamma\sigma},$$

$$\beta, \gamma = t_{2g}\zeta, \quad t_{2g}\xi, \quad t_{2g}\eta, \quad (7)$$

где $c_{m\beta\sigma}^+$ — оператор рождения t_{2g} -дырки с проекцией спина σ на центре m в орбитальном состоянии β .

Ограничимся, как и ранее, рассмотрением состояний с максимальной величиной проекции полного спина триады на ось квантования. Соответствующие волновые функции триады равны

$$\Psi(A_1) = \left(\varphi_1(+) + \omega \cdot \varphi_1(-) - \omega \cdot \varphi_2(+) - \varphi_2(-) + \bar{\omega} \cdot \varphi_3(+) + \bar{\omega} \cdot \varphi_3(-) \right) / \sqrt{6},$$

$$\Psi(A_2) = \left(\varphi_1(+) - \omega \cdot \varphi_1(-) - \omega \cdot \varphi_2(+) + \varphi_2(-) + \bar{\omega} \cdot \varphi_3(+) - \bar{\omega} \cdot \varphi_3(-) \right) / \sqrt{6},$$

$$\Psi^1(E\vartheta) = \left(-\omega \cdot \varphi_1(+) - \bar{\omega} \cdot \varphi_1(-) + \bar{\omega} \cdot \varphi_2(+) + \omega \cdot \varphi_2(-) + \right. \\ \left. + 2\varphi_3(+) + 2\varphi_3(-) \right) / 2\sqrt{3},$$

$$\Psi^1(E\varepsilon) = \left(-\omega \cdot \varphi_1(+) - \bar{\omega} \cdot \varphi_1(-) - \bar{\omega} \cdot \varphi_2(+) - \omega \cdot \varphi_2(-) \right) / 2,$$

$$\Psi^2(E\vartheta) = \left(-\omega \cdot \varphi_1(+) - \bar{\omega} \cdot \varphi_1(-) + \bar{\omega} \cdot \varphi_2(+) - \omega \cdot \varphi_2(-) \right) / 2,$$

$$\Psi^2(E\varepsilon) = \left(-\omega \cdot \varphi_1(+) + \bar{\omega} \cdot \varphi_1(-) + \bar{\omega} \cdot \varphi_2(+) - \omega \cdot \varphi_2(-) + \right. \\ \left. + 2\varphi_3(+) - 2\varphi_3(-) \right) / 2\sqrt{3}, \quad (8)$$

где $\omega = \exp\{2\pi i/3\}$, а функции типа $\varphi m(\pm)$ являются антисимметризованными произведениями волновых функций ионов триады, две из которых имеют симметрию A_2 основного состояния иона Cr^{3+} в тригональном поле с симметрией группы C_{3v} , а третья принадлежит одному из дублетных состояний E_μ ($\mu = \pm$) иона Cr^{4+} в узле m .

Уровни энергии триады могут быть описаны в пренебрежении эффектами спин-орбитального взаимодействия следующими выражениями:

$$E(A_1) = h + b_1 - 2b_2, \quad h \equiv h_{3\zeta}, \quad |h| = h_0,$$

$$E(A_2) = -h + b_1 + 2b_2,$$

$$E_{\pm}(E) = -b_1/2 \pm \left\{ [h + b_2]^2 + (3/2 \cdot b_1)^2 \right\}^{1/2} \quad (9)$$

Здесь энергии отсчитываются от основного ферромагнитного состояния магнетика с лишней t_{2g} -дыркой; $\Gamma = A_1, A_2$; E — неприводимые представления группы симметрии триады C_{3v} ; уровни $E_{\pm}(E)$ относятся к повторяющимся E -представлениям. Интегралы переноса b_1 и b_2 равны

$$\begin{aligned} b_1 &= 1/3 \cdot [2b_{1\xi 2\xi} + b_{1\zeta 2\zeta} - b_{1\xi 2\eta}], \\ b_2 &= -1/3 \cdot [b_{1\xi 2\xi} + b_{1\zeta 2\zeta} + 2b_{1\xi 2\eta}]. \end{aligned} \quad (10)$$

Для 90° -сверхобмена, который характерен для рассматриваемого центра, знак и величина параметров b_1 и b_2 определяются в основном одноэлектронными интегралами переноса $b_{1\zeta 2\zeta}$ и $b_{1\xi 2\eta}$. При этом параметр $b_{1\zeta 2\zeta}$ представляет собой интеграл «прямого» $d-d$ переноса, величина которого зависит только от расстояния между $3d$ -ионами, а параметр $b_{1\xi 2\eta}$ определяется в значительной степени эффектами ковалентного смешивания ($b_{1\xi 2\eta} < 0$ [17]). Для рассматриваемой системы должно выполняться соотношение $|b_{1\zeta 2\zeta}| < |b_{1\xi 2\eta}|$, поскольку расстояние между $3d$ -ионами достаточно велико ($R_{ab} \sim 3.5 \text{ \AA}$). В результате оба параметра переноса b_1 и b_2 оказываются больше нуля.

При значениях $h < 0$ и $R \sim 1/2$ ($R = b_1/b_2$) самым нижним в триаде оказывается синглетное состояние, а при $h > 0$, наоборот, — дублетное (знак h оказывается отрицательным, если вклад кулоновских взаимодействий в низкосимметричное поле является преобладающим).

Учтем теперь в качестве возмущения спин-орбитальное взаимодействие. Для синглетного основного состояния энергия анизотропии имеет вид

$$E_{\text{anis}} = D_{\text{ef}} (-\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)^2, \quad (11)$$

$$D_{\text{ef}}(A_1) = (\alpha\lambda S/3)^2 \left\{ [E(A_1) - E(A_2)]^{-1} - 2(1-p)[E(A_1) - E_+(E)]^{-1} - \right. \\ \left. - 2(1+p)[E(A_1) - E_-(E)]^{-1} \right\},$$

$$p = 2(b_2 + h) / [4(h + b_2)^2 + 9b_1^2]^{1/2},$$

где α_i ($i = x, y, z$) — направляющие косинусы намагниченности. Видно, что константа D_{ef} имеет порядок величины λ^2/b и оказывается положительной при значениях $R \sim 1/2$. При этом свойства изолированного кластера в синглетном состоянии характеризуются магнитной анизотропией типа «легкая плоскость».

В дублетном основном состоянии поведение кластера благодаря эффектам переноса сохраняет специфику ян-теллеровского центра: сильное линейное взаимодействие с вырожденными деформациями (симметрии E_g) и большую величину константы спин-орбитального взаимодействия

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{anis}} &= \tilde{\lambda}\tilde{\sigma}_\eta (-\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) + D \left\{ \tilde{\sigma}_\zeta (3\alpha_x^2 - 1) + \sqrt{3}\tilde{\sigma}_\xi (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \right\} + \\ &+ C \left\{ \tilde{\sigma}_\zeta (2\alpha_x\alpha_y - \alpha_x\alpha_z + \alpha_z\alpha_y) + \sqrt{3}\tilde{\sigma}_\xi (\alpha_x\alpha_z - \alpha_z\alpha_y) \right\}, \end{aligned} \quad (12)$$

где параметры D и C по порядку величины составляют λ^2/Δ ($\Delta = \max(b_1, b_2, h)$), а параметр спин-орбитального взаимодействия $\tilde{\lambda} = q\lambda$ редуцируется по отношению к λ на величину $q = (1 - p^2)^{1/2}$. При $|\lambda| > |C, D|$, триада характеризуется анизотропией типа «легкая ось», отвечающей максимальному расщеплению E -терма.

Отметим, что процессы переноса между магнитными ионами хрома в триаде наблюдались при исследовании спектра ЯМР в рассматриваемых системах [18]. Они проявлялись в усреднении спинов на ядрах хрома: средняя величина спина \bar{S} в сверхтонком поле равнялась

$$4/3 (S(\text{Cr}^{3+}) = 3/2, \quad S(\text{Cr}^{4+}) = 1, \quad \bar{S} = (2 \cdot 3/2 + 1)/3).$$

3. Свойства центра Cr^{4+} при учете переноса между триадами

Влияние эффектов переноса t_{2g} -дырки между триадами с различными направлениями тригональных осей на свойства центра, обусловленного наличием одновалентных атомов замещения, наиболее легко понять, если считать соответствующие интегралы переноса t независимыми параметрами теории. Пусть самым нижним в триаде является E -терм. Тогда при $|t| < |b|$, $|\lambda|$ ситуация оказывается аналогичной рассмотренной в разделе 1 с точностью до замены отдельных центров с t_{2g} -дыркой на триаду с заданным направлением тригональной оси. Если же самым нижним состоянием в триаде оказывается синглетное, то свойства рассматриваемого центра при низких температурах во многом аналогичны свойствам центров со статическим эффектом Яна-Теллера (ЯТ) и локальными искажениями вдоль тригональных осей [19,20]. Это означает, что и в данном случае магнитная анизотропия примесной подсистемы характеризуется отрицательной первой константой, если дисперсия случайных полей Γ меньше обменного поля H_{ex} .

Поведение системы в случае, когда интегралы переноса t между триадами сравнимы с величинами $|b|$, $|\lambda|$, требует отдельного анализа.

Комплекс из четырех триад (рис. 1) обладает симметрией группы T_d . Состояние рассматриваемого переориентирующегося центра Cr^{4+} при учете межкластерного переноса классифицируются по неприводимым представлениям Γ этой группы (индекс « m » у представления в скобках указывает на использованное исходное состояние триады, относящееся к тригональной группе C_{3v})

$$A_2 [A_1^t], \quad A_1 [A_2^t], \quad 2E [2E^t], \quad T_1 [A_1^t], \quad T_2 [A_2^t], \quad 2T_1 [2E^t], \quad 2T_2 [2E^t].$$

При расчете спектра по-прежнему используются приближения, характерные для геометрии с углом сверхобменной связи 90° . Выражения для энергий указанных состояний с максимальной величиной проекции полного спина имеют вид

$$\begin{aligned} E_1 &\equiv E(A_2 [A_1^T]), & E_2 &\equiv E(A_1 [A_2^T]), & E_{3,4} &\equiv E(2E [2E^T]), \\ E_{5,6,7} &\equiv E(T_1 [A_1^T], \quad T_1 [2E^T]), & E_{8,9,10} &\equiv E(T_2 [A_2^T], \quad T_2 [2E^T]), \\ E_1 &= h + b_1 - 2b_2 + t/2, & E_2 &= -h + b_1 + 2b_2 + t'/2, \end{aligned}$$

$$E_{3,4} = \left(E_+(E^T) + E_-(E^T) + t \pm \left\{ \left[E_+(E^T) - E_-(E^T) + t \cos 2\alpha \right]^2 + t^2 \sin^2 2\alpha \right\}^{1/2} \right) / 2,$$

$$\text{Det } |V_{ij} - E\delta_{ij}| = 0, \quad E = E_5, E_6, E_7,$$

$$V_{11} = -h + b_1 - 2b_2 + t/2, \quad V_{12} = -\rho\omega t \cos \alpha / \sqrt{2}, \quad V_{13} = -\rho\omega t \sin \alpha / \sqrt{2},$$

$$V_{22} = E_+(E^T) + t \cos^2 \alpha, \quad V_{23} = t' \sin 2\alpha / 2, \quad V_{33} = E_-(E^T) + t \sin^2 \alpha,$$

$$\rho = \exp(i\pi/4), \quad \omega = \exp(i2\pi/3), \quad t = -2b_{\xi\eta}/3, \quad t' = 2(b_{\xi\eta} - 2b_{\zeta\zeta})/9,$$

$$\sin^2 \alpha = (1/2) \left\{ 1 - 2(h + b_2) [4(h + b_2)^2 + 9b_1^2] \right\}^{-1/2},$$

$$\text{Det } |V_{ij} - E\delta_{ij}| = 0, \quad E = E_8, E_9, E_{10},$$

$$V_{11} = -h + b_1 + 2b_2 + t'/2, \quad V_{12} = -\bar{\rho}(\bar{\omega} + 1)t' \sin \alpha / (4\sqrt{2}),$$

$$V_{22} = E_+(E^T) + t' \sin^2 \alpha, \quad V_{23} = -t' \sin 2\alpha / 2, \quad V_{33} = E_-(E^T) + t' \cos^2 \alpha. \quad (13)$$

Схема энергетических уровней системы в случае доминирующего вклада в параметры b и t интеграла переноса $b_{\xi\eta}$ представлена на рис. 4. В широком диапазоне изменения параметров t основным состоянием переориентирующегося центра является T -терм: T_2 -терм при $h > 0$ и T_2 или T_1 -терм при $h < 0$.

Для качественного анализа удобно использовать особенно в случае вырожденного основного термина метод эффективного гамильтониана

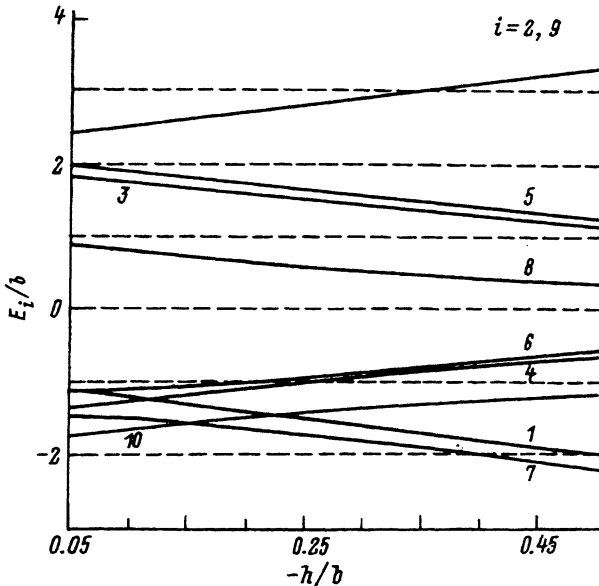


Рис. 4. Энергетические уровни E_i переориентирующегося центра при учете переноса t_{2g} -дырки между триадами, отличающимися направлениями тригональной оси ($b \equiv b_2$).

(ЭФГ). Рассмотрим, например, ЭФГ переориентирующегося центра для основного T -терма

$$\hat{H} = \lambda_T \left[\hat{X}_x \alpha_x + \hat{X}_y \alpha_y + \hat{X}_z \alpha_z \right] + C \left[\hat{X}_\vartheta (3\alpha_z^2 - 1) + \sqrt{3} \hat{X}_\epsilon (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \right] + \\ + D \left[\hat{X}_\zeta \alpha_x \alpha_y + \hat{X}_\xi \alpha_z \alpha_y + \hat{X}_\eta \alpha_x \alpha_z \right], \\ \hat{X}_\mu = \hat{X}_\mu(\Gamma), \Gamma = T_1(\mu = \zeta, \eta, \xi), T_2(\mu = x, y, z), E(\mu = \theta, \epsilon), \quad (14)$$

где матрицы операторов \hat{X}_μ определены в соответствии с [21]. Выражения для параметров λ_T , C и D при учете эффектов второго порядка теории возмущений имеют вид

$$C = (2/3)\lambda_T^2 \left\{ k^2(A_2)/\Delta(A_2) + 4k^2(E^i)/\Delta(E_i) - k^2(T_1^i)/\Delta(T_1^i) - k^2(T_2^i)/\Delta(T_2^i) \right\}, \\ D = (1/2)\lambda_T^2 \left\{ k^2(A_2)/\Delta(A_2) - 2k^2(E^i)/\Delta(E_i) + k^2(T_1^i)/\Delta(T_1^i) - \right. \\ \left. - k^2(T_2^i)/\Delta(T_2^i) \right\}, \\ \lambda_T = k(T_2^1)\alpha\lambda + D, \quad (15)$$

где $\Delta(\Gamma^i) = E(\Gamma^i) - E(T^1)$, $k(\Gamma^i)$ — соответствующие факторы редукции параметра спин-орбитального взаимодействия, которые зависят от соотношения параметров b , t и h (см. (13)). В случае T_1 -терма в основном состоянии в выражении (15) нужно заменить лишь представления A_2 на A_1 и T_2 на T_1 .

В выражении (15) опущены слагаемые $\sim \lambda^2/\Delta_{cub}$ ($\Delta_{cub} \sim 10Dq$, Dq — параметр кристаллического поля), традиционные для изолированных центров в триплетном орбитальном состоянии [22]. Эффективные параметры спин-орбитальной связи λ_T , C и D , описываемые выражениями (15), оказываются доминирующими при выполнении достаточно очевидного условия $\Delta_{cub} \gg |b, t|$. Если параметр спин-орбитальной связи $\lambda_T \gg |D|, |C|$, то имеет место традиционное разложение свободной энергии по кубическим инвариантам направляющих косинусов α_i . При этом первая константа магнитной анизотропии оказывается равной (при $T = 0$)

$$K_1 = -(3/4)C + D. \quad (16)$$

Аналогичное выражение имеет место для констант магнитной анизотропии ЯТ ионов с трехкратно вырожденным основным состоянием Ni^{2+} , Mn^{3+} , Su^{2+} в тетрапозициях ферритов-шпинелей [19,22-24]. При этом примесная подсистема также описывается гамильтонианом типа (14) с параметрами D и $C \sim \lambda^2/\Delta_{cub}$. В результате для примесных ионов Ni^{2+} и Mn^{3+} получен положительный знак константы K_1 . Для ионов Su^{2+} со спином $1/2$ такой же результат имеет место при учете анизотропного обменного взаимодействия.

Для рассматриваемых в настоящей работе центров Cr^{4+} знак K_1 определяется конкуренцией двух разных вкладов теории возмущений, связанных с типом возбужденных (E или T_1) состояний, в то время как возбуждение в A_2 и T_2 состояния не вносит вклада в K_1 . Видно, что константа K_1 может быть отрицательной при доминировании вклада от переходов на E -состояния. Очевидно, что при $T < |\lambda T|$ величина $K^{eff}(T)$ экспоненциально слабо зависит от температуры, а при температурах $T > |\lambda T|$ спадает с ростом T как $(C - 4D/3)^3/T$.

Непонятен в этом смысле результат работы [25], где первая константа анизотропии изолированного центра Cr^{4+} с T -термом в основном состоянии в пренебрежении тригональными полями оказалась отрицательной, а температурная зависимость K_1 определялась членами порядка $\sim (\lambda^2/\Delta_{cub})^3/T^2$ при $T > \lambda^2/\Delta_{cub}$.

Остановимся теперь кратко на поведении системы, если основным окажется E -терм. В этом случае эффективный гамильтониан рассматриваемого центра, описывающий магнитную анизотропию, имеет вид

$$\hat{H} = C \left[\hat{X}_\vartheta (3\alpha_z^2 - 1) + \sqrt{3} \hat{X}_\epsilon (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \right].$$

В результате максимальное расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, достигается при направлении намагниченности вдоль оси [001]-типа. При этом легкими осями намагничивания для примесной подсистемы должны оказаться тетрагональные оси, если дисперсия случайных полей Γ в системе будет не слишком велика ($\Gamma < H_{ex}$ [19]).

В случае же, когда основным состоянием примесного кластера окажется синглетное, такой центр не будет вносить существенных вкладов ни в константы магнитной анизотропии и магнитострикции, ни в ширину линии ФМР, и поэтому здесь такая ситуация не рассматривается.

Проведенный анализ эффектов переноса t_{2g} -дырки на примесном кластере в рассматриваемой системе показал, что по крайней мере в двух предельных случаях $|b| > |\lambda|$ и $|b| < |\lambda|$ можно получить систематику уровней энергии примесного кластера, необходимую для объяснения экспериментальных данных по угловой зависимости частот и ширины линии ФМР. Однако остается открытым вопрос, каким образом достигается идентичная картина поведения центров Cr^{4+} в случае систем с избыточными анионами или катионными вакансиями, поскольку симметрия таких центров существенно ниже, чем для рассмотренной модели примесного кластера. Тем не менее, если считать, что область локализации t_{2g} -дырки не ограничена первой координационной сферой, при малых интегралах переноса можно ожидать, что в этом случае сохраняются результаты качественного анализа, проведенного в начале статьи.

Остановимся кратко на специфике поведения системы в случайных кристаллических полях. Снимая орбитальное вырождение, они редуцируют аномальный по величине вклад переориентирующихся центров в константы магнитной анизотропии и магнитострикции [26]. Теплоемкость с магнетика с центрами Cr^{4+} в случайных полях может характеризоваться наличием вклада с линейной зависимостью от температуры при $T < \Gamma$ [27]

$$c \sim T \exp \left\{ -E^2/\Gamma^2 \right\} / \Gamma,$$

где E — энергия расщепления вырожденного состояния спин-орбитальным взаимодействием. Аномальная температурная зависимость должна наблюдаться для изменения намагниченности, связанной с примесными орбитальными моментами $\alpha\mu_B g_L \langle \sigma_z \rangle$ (μ_B — магнетон Бора, g_L — орбитальный g -фактор).

Авторы признательны Б.С.Цукерблату за интерес к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов: В 2-х т. М., 1976. Т. 2. 504 с.
- [2] Hoekstra B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1973. V. 55. N 2. P. 607-613.
- [3] Гуревич А.Г., Эмирян Л.М., Васильев Л.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. № 7. С. 1447-1450.
- [4] Эмирян Л.М., Гуревич А.Г., Шукюров А.С., Бержанский В.Н. // ФТТ. 1981. Т. 3. № 10. С. 2916-2922.
- [5] Цуркан В.В., Радауцан С.И., Тэзвалан В.Е. Магнитные полупроводники на основе селенохромита меди. Кишинев, 1984. 119 с.
- [6] Викторавичус В.С., Галдикас А.П., Гребинский С.И. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 271-272.
- [7] Коваленко В.Ф., Нагаев Э.Л. // УФН. 1986. Т. 148. № 4. С. 561-602.
- [8] Виноградова Г.И. Магнитные полупроводники. М., 1982. Т. 139. С. 3-36.
- [9] Солин Н.И., Самохвалов А.А., Шумилов И.Ю. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2188-2193.
- [10] Иванова Н.Б., Чернов В.К. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1941-1943.
- [11] Иванов М.А., Коуров Н.И., Медге Х. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1585-1588.
- [12] Иванов М.А., Фишман А.Я. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 3. С. 278-287.
- [13] Митрофанов В.Я., Фишман А.Я. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2598-2605.
- [14] Noguees M., Saifi A., Hamedoun M. et al // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. P. 7699-7701.
- [15] Slonczewski J.C. // J. Appl. Phys. 1961. V. 23. N 6. P.253S-263S.
- [16] Ballestrino G., Geller S., Tolksdorf W. et al. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 5. P. 2282-2288.
- [17] Freeman S. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 8. P. 3960-3986.
- [18] Шемяков А.А., Прокопенко В.К., Прохоренко Ю.В. // Препринт ДонФТИ-83-9(64). 1983.
- [19] Ivanov M.A., Mitrofanov V.Ya., Fishman A.Ya. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 121. N 2. P. 547-559.
- [20] Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition metal ions in crystals. N.Y., 1970. 193 p.
- [21] Ham F.S. Electron paramagnetic resonance. N.Y., 1972. P. 1-119.
- [22] Novak P. // Czech. J. Phys. B. 1972. V. 22. N 11. P. 1134-1154.
- [23] Pointon A.J., Wetton J.A. // AIP Conf. Proc. (USA). 1972. V. 10. P. 1573-1577.
- [24] Novak P. // Intern. J. Magnetism. 1972. V. 2. P. 177-181.
- [25] Ерухимов М.Ш., Овчинников С.Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 33-39.
- [26] Falkovskaya L.D., Fishman A.Ya., Ivanov M.A. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. 1988. V. 71. N 3. P. 337-354.
- [27] Иванов М.А., Фишман А.Я. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1334-1343.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург
Институт металлургии УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
15 июля 1992 г.
В окончательной редакции
16 марта 1993 г.