

УДК 537.622

©1994

**СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)
3d-ИОНОВ С ТРИГОНАЛЬНЫМ E-ТЕРМОМ
В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ**

В.Я. Митрофанов, В.Б. Фетисов, А.Я. Фшман, М.Я. Флягин

Проведен анализ спектрального распределения частот ЯМР 3d-ионов с двукратно вырожденным основным состоянием в позициях тригональной симметрии магнитоупорядоченного кристалла. Показано, что характер спектров ЯМР рассматриваемых ионов определяется эффектами неоднородного уширения в случайных кристаллических полях за счет сильных анизотропных сверхтонких взаимодействий. Рассмотрено влияние эффектов переноса заряда на спектр ЯМР в случае тригонального E-терма, связанного с комплексом 3d-ионов смешанной валентности.

В ряде кубических магнетиков (например, ферритах со структурой шпинели или граната) основное состояние ряда 3d-ионов в позициях с тригональной симметрией оказывается двукратно вырожденным. При этом в основном состоянии может сохраняться достаточно сильное спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к аномально высокому вкладу таких ионов в константы магнитной анизотропии и магнитострикции [1,2]. Задачей настоящей работы является анализ специфических особенностей спектрального распределения частот ЯМР ионов с указанным орбитальным вырождением в неидеальных кристаллах со случайными полями.

В разделе 1 рассмотрено неоднородное уширение спектров ЯМР, которое обусловлено анизотропными сверхтонкими взаимодействиями (СТВ), зависящими от орбитального состояния вырожденного иона. В разделе 2 исследуется влияние на неоднородное уширение спектра ЯМР процессов переноса заряда. Такой эффект имеет место в случае, когда вырожденное E-состояние с тригональной симметрией возникает в комплексе из нескольких ионов смешанной валентности, образованном вблизи неизовалентной примеси или катионной и анионной вакансий. Примерами подобных комплексов могут служить триады из ионов $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, $Cr^{4+}-Cr^{3+}$ и т.д.

Полученные теоретические результаты используются для обсуждения спектров ЯМР ионов Co^{2+} в ферритах и ионов хрома смешанной валентности в магнетиках типа $CdCr_2Se_4$.

1. Анализ частот ЯМР $3d$ -ионов с тригональным E -термом в основном состоянии

Запишем гамильтониан сверхтонкого взаимодействия \hat{H}_{hf} рассматриваемых вырожденных центров (Cr^{4+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) в позициях с тригональной осью [111]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{hf} = & A_0(\mathbf{IS}) + \frac{1}{\sqrt{3}}A_1\hat{\sigma}_\zeta(I_x + I_y + I_z) + \frac{1}{3}A_2(I_x + I_y + I_z)(S_x + S_y + S_z) + \\ & + \frac{1}{2}A_3\left(\hat{\sigma}_\eta\left([3I_zS_z - (\mathbf{IS})] + \rho[2I_xS_y + 2I_yS_x - I_xS_z - I_zS_x - I_yS_z - I_zS_y]\right) - \right. \\ & \left. - \sqrt{3}\hat{\sigma}_\xi\left([I_xS_x - I_yS_y] + \rho[I_yS_z + I_zS_y - I_xS_z - I_zS_x]\right)\right), \quad (1) \end{aligned}$$

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

где \mathbf{I} — ядерный спин $3d$ -иона; \mathbf{S} — спин этого иона; A_0 — параметр изотропного СТВ; A_1 , A_2 , A_3 и $A_3\rho$ — параметры анизотропного СТВ; $\hat{\sigma}_{\zeta,\eta,\xi}$ — орбитальные операторы, определенные в пространстве функций тригонального электронного E -терма; индексы x, y, z обозначают проекции спинов на тетрагональные оси кубического магнетика. Квадрупольные взаимодействия в (1) опущены.

Расщепление вырожденного тригонального E -терма спин-орбитальным взаимодействием и низкосимметричным кристаллическим полем определяется следующим эффективным гамильтонианом [2,3]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} = & -\mathbf{H}_{ex}\mathbf{S} - \frac{1}{\sqrt{3}}\alpha\lambda\hat{\sigma}_\zeta(S_x + S_y + S_z) + (h_\xi + \hat{D}_\xi)\hat{\sigma}_\xi + (h_\eta + \hat{D}_\eta)\hat{\sigma}_\eta, \\ \hat{D}_\xi = & \frac{\sqrt{3}}{2}D(S_x^2 - S_y^2 + S_yS_z + S_zS_y - S_xS_z - S_zS_x), \\ \hat{D}_\eta = & \frac{1}{2}D\left(3S_z^2 - S(S+1) + 2S_xS_y + 2S_yS_x - \right. \\ & \left. - S_xS_z - S_zS_x - S_yS_z - S_zS_y\right), \quad (2) \end{aligned}$$

где H_{ex} — обменное молекулярное поле на ян-теллеровском ионе, λ — параметр спин-орбитального взаимодействия, h_ξ и h_η — компоненты случайного низкосимметричного кристаллического поля, коэффициент α определяется происхождением тригонального E -терма и равен по порядку величины единице. Параметр одноионной анизотропии D для указанных ионов равен по порядку величины λ^2/Δ_T , где Δ_T — величина расщепления кубического T -терма в тригональном поле.

Низшие энергетические уровни вырожденного центра с гамильтонианом (2), относящиеся к максимальной проекции полного спина, описываются следующим выражением [2]:

$$E(\mp) = \mp E = \mp \left\{ (\alpha \lambda S(\mathbf{n}_1 \mathbf{n}))^2 + D_0^2 f_1^2(\mathbf{n}) + h^2 + 2hD_0 f_1(\mathbf{n}) \cos(\varphi - \delta_1) \right\}^{1/2},$$

$$D_0 = DS(S - 1/2), \quad f_1(\mathbf{n}) = 1 - \frac{1}{3}(n_x + n_y + n_z)^2,$$

$$h^2 = h_\xi^2 + h_\eta^2, \quad \text{ctg } \varphi = h_\xi/h_\eta,$$

$$\text{ctg } \delta_1 = \sqrt{3} (n_x^2 - n_y^2 + 2n_z(n_y - n_x)) / (3n_z^2 - 1 + 4n_x n_y - 2n_x n_z - 2n_y n_z), \quad (3)$$

где n_1 и n — единичные векторы, направленные вдоль тригональной оси [111] и намагниченности соответственно. Здесь и в дальнейшем пренебрегается несовпадением в общем случае направлений спина вырожденного иона и намагниченности, т.е. эффектами порядка $\sim \alpha \lambda / H_{ex}$.

Ограничимся рассмотрением низкотемпературного предела $T \ll E$, когда выражения для частот ЯМР будут соответствовать низшему электронному состоянию $E^{(-)}$ рассматриваемого центра. Тогда в указанных приближениях выражение для резонансной частоты ω_0 принимает вид

$$\omega_0 = \left\{ H_x^2 + H_y^2 + H_z^2 \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

где параметры сверхтонкого поля H_β ($\beta = x, y, z$) могут быть легко получены из выражения (1). Так, например, для величины $H_z^{[111]}$ имеем

$$H_z = A_0 S n_z + \frac{1}{\sqrt{3}} A_1 \langle \sigma_\zeta \rangle + \frac{1}{3} A_2 S (n_x + n_y + n_z) + \frac{1}{2} A_3 S \left(\langle \sigma_\eta \rangle (2n_z - \rho(n_x + n_y)) - \sqrt{3} \langle \sigma_\xi \rangle \rho(n_y - n_x) \right), \quad (5)$$

$$\langle \sigma_\zeta \rangle = \alpha \lambda S(\mathbf{n}_1 \mathbf{n}) / E, \quad \langle \sigma_\xi \rangle = (h \cos \varphi + D_0 \cos \delta_1) / E,$$

$$\langle \sigma_\eta \rangle = (h \sin \varphi + D_0 \sin \delta_1) / E.$$

Для качественного анализа неоднородного уширения спектра ЯМР рассмотрим вначале случай, когда константы СТВ A_2 , A_3 и $A_3 \rho$ можно считать малыми параметрами, например, в пренебрежении диполь-дипольным взаимодействием и эффектами порядка $\lambda / \Delta T$. Тогда для ω_0 из выражения (4) получаем

$$\omega_0 = \left((A_0 S)^2 + (A_1 \langle \sigma_\zeta \rangle)^2 + 2A_0 A_1 S \langle \sigma_\zeta \rangle (\mathbf{n}_1 \mathbf{n}) \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Видно, что вклад анизотропного СТВ ($\sim A_1$) в частоту ЯМР существенно зависит от соотношения между величиной случайного кристаллического поля h и энергией спин-орбитального взаимодействия

$\alpha\lambda S(\mathbf{n}_1\mathbf{n})$. При этом случайные кристаллические поля, редуцируя величину $\langle\sigma_C\rangle$, подавляют анизотропный вклад в ω_0 .

Интенсивность поглощения вырожденными ионами $I(\omega)\sim\overline{\delta(\omega-\omega_0)}$ должна быть усреднена по различным конфигурациям случайных кристаллических полей h_ξ, h_η с использованием их функций распределения $f(h_\xi, h_\eta)$ [3,4]

$$a. f(h_\xi, h_\eta) = (2\pi)^{-1} \Gamma (h_\xi^2 + h_\eta^2)^{-3/2},$$

$$b. f(h_\xi, h_\eta) = (\pi)^{-1} \Gamma^{-2} \exp \{ - (h_\xi^2 + h_\eta^2) / \Gamma^2 \},$$

где Γ — дисперсия случайных полей для двумерных распределений лоренцевского (а) и гауссовского (б) типов.

Полученные в результате усреднения спектральные распределения имеют достаточно простой вид лишь в случае, когда выполняется условие $|A_0S| \gg |A_1\langle\sigma_C\rangle|$ (например, при достаточно больших дисперсиях случайных полей $\Gamma > |\alpha\lambda S(\mathbf{n}_1\mathbf{n})|$)

$$a. I(\omega) = (2\pi)^{-1} \gamma_1 (A_1(\mathbf{n}_1\mathbf{n}))^2 (\Omega^2(\gamma_1^2 - 1) + A_1^2(\mathbf{n}_1\mathbf{n})^2)^{-3/2},$$

$$b. I(\omega) = (\pi\gamma_1^2|\Omega|^3)^{-1} (A_1(\mathbf{n}_1\mathbf{n}))^2 \exp \{ - (A_1^2(\mathbf{n}_1\mathbf{n})^2/\Omega^2 - 1) / \gamma_1^2 \}, \quad (7)$$

$\Omega \equiv \omega - |A_0|S$, $\text{sign}(\Omega) \equiv \text{sign}(\alpha\lambda A_1)$, $|\Omega| \leq |A_1(\mathbf{n}_1\mathbf{n})|$, $\gamma_1 = \Gamma/|\alpha\lambda S(\mathbf{n}_1\mathbf{n})|$.

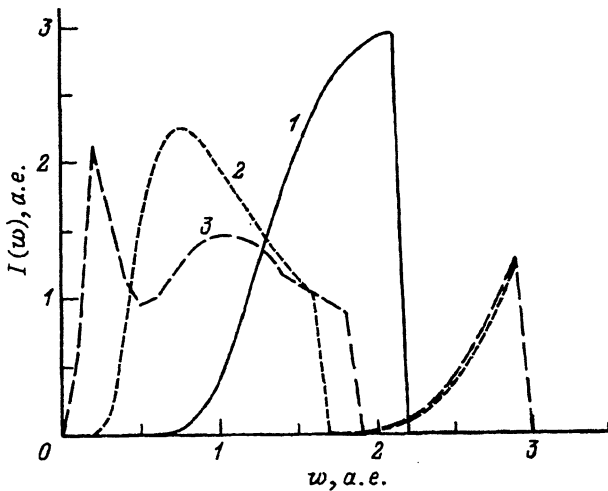
Видно, что в обоих случаях характер спектральных распределений существенно зависит от величины параметра γ_1 и, следовательно, от угла между направлениями намагниченности и тригональной оси. При этом в случае лоренцевского распределения случайных полей (а) максимум интенсивности отвечает значению $\Omega = 0$ при $\gamma_1 > 1$ и максимально возможным значениям $|\Omega| = |A_1(\mathbf{n}_1\mathbf{n})|$ при $\gamma_1 < 1$.

В случае гауссовского типа распределения случайных кристаллических полей интенсивность $I(\omega)$ имеет максимум при значениях $|\Omega| = \sqrt{2/3}|A_1(\mathbf{n}_1\mathbf{n})/\gamma_1|$ при $\gamma_1 \geq \sqrt{2/3}$, а при $\gamma_1 < \sqrt{2/3}$ соответствующий экстремум отсутствует и максимальная интенсивность достигается при $|\Omega| = |A_1(\mathbf{n}_1\mathbf{n})|$.

Отметим, что для направлений намагниченности, перпендикулярных или почти перпендикулярных к данной тригональной оси, спектральное распределение имеет максимум на частоте $\omega = |A_0|S$ или близкой к ней.

В кубических магнетиках со структурой шпинели и граната присутствуют четыре типа тригональных осей: $[111](i=1)$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}](i=2)$, $[\bar{1}\bar{1}1](i=3)$, $[\bar{1}1\bar{1}](i=4)$ и интегральная интенсивность складывается из соответствующих парциальных вкладов

$$I(\omega) = \sum_{i=1}^4 I_i(\omega). \quad (8)$$



Спектральное распределение частот ЯМР орбитально вырожденных ионов в позициях с тригональной симметрией.

$\Gamma/|\alpha\lambda S| = 0.4$, $|A_0 S/A_1| = 1$, $\omega = [\omega^2 - (A_0 S)^2]/A_1^2$, $\vartheta = 0$ (1), $\arccos(1/\sqrt{3})$ (2), $\pi/4$ (3).

Характерные спектральные распределения, полученные с использованием выражений (4) и (6) при различных углах ϑ между намагниченностью, лежащей в плоскости (110), и осью [001], представлены на рисунке.

Укажем теперь на особенности спектрального распределения, связанные с константами анизотропного СТВ A_2 , A_3 и $A_3\rho$. Они становятся существенными (в случае их малости по сравнению с A_0 и A_1) при направлениях намагниченности, перпендикулярных или почти перпендикулярных тригональной оси, а также при больших случайных полях; когда величина $A_1\langle\sigma_\zeta\rangle(\mathbf{n};\mathbf{n})$ стремится к нулю. При этом, если в выражениях (4), (5) опустить соответствующие слагаемые $\sim A_1\langle\sigma_\zeta\rangle(\mathbf{n};\mathbf{n})$, для частоты ЯМР ω_0 можно получить

$$\omega_0 \cong |A_0|S + \text{sign}(A_0) \left(A_2 S (\mathbf{n};\mathbf{n})^2 + A_3 S f_i(\mathbf{n}) \cos(\varphi - \delta_i) \right), \quad (\rho = 1), \quad (9)$$

где приближенно полагалось $\langle\sigma_\xi\rangle = \cos\varphi$, $\langle\sigma_\eta\rangle = \sin\varphi$. Усреднение по направлениям случайных кристаллических полей приводит к появлению в интенсивности $I_i(\omega)$ двух максимумов поглощения на частотах

$$\omega_0 \cong |A_0|S + \text{sign}(A_0) \left(A_2 S (\mathbf{n};\mathbf{n})^2 \mp A_3 S f_i(\mathbf{n}) \right) \quad (10)$$

и минимуму спектрального распределения на частоте

$$\omega_0 \cong |A_0|S + \text{sign}(A_0) A_2 S (\mathbf{n};\mathbf{n})^2. \quad (11)$$

Таким образом, относительно слабые анизотропные СТВ вызывают появление дополнительных особенностей в спектре ЯМР вблизи частоты, отвечающей изотропному СТВ

$$\omega_0 \cong |A_0|S.$$

2. Спектральное распределение при наличии эффектов переноса заряда

В кубических магнетиках со структурой шпинели и граната достаточно часто представлены два разновалентных состояния ионов одного элемента. Если среди них имеется электронная конфигурация, отвечающая рассматриваемому типу орбитального вырождения, то на спектр ЯМР указанных ионов существенное влияние могут оказывать процессы переноса заряда. Такие процессы разрешены между ионами, находящимися в однотипных кристаллографических позициях, в том числе по отношению к локальному окружению. Для нас в первую очередь представляет интерес случай, когда перенос избыточного заряда осуществляется лишь между ближайшими соседними ионами, образующими в результате центр (кластер) с тригональной симметрией и вырожденным основным состоянием.

Примером центров тригональной симметрии может служить триада обменно связанных $3d$ -ионов с лишним e_g -электроном или дыркой. Такой комплекс образуется, например, при наличии анионных или катионных вакансий в шпинельных системах. Проанализируем здесь особенности спектрального распределения ЯМР для подобных комплексов, когда конфигурация $3d^n$ для рассматриваемых ионов характеризуется невырожденным основным состоянием, а $3d^{n\pm 1}$ — тригональным дублетом (см., например, [5]).

Ограничимся рассмотрением лишь электронных состояний триады с максимальной величиной проекции полного спина. Тогда волновые функции комплекса имеют вид

$$\Psi(\Gamma\mu) = \sum_{k=1}^3 \left(C_{\Gamma\mu,k}^{(+)} \varphi_k(+) + C_{\Gamma\mu,k}^{(-)} \varphi_k(-) \right), \quad \Gamma = A_1, A_2, E, \quad (12)$$

где функции типа $\varphi_k(\mp)$ представляют антисимметризованные произведения волновых функций ионов триады с t_{2g} -электроном или дыркой на позиции k ($k = 1-3$) в одном из дублетных состояний $E\mu$ ($\mu = \mp$), $\Gamma = A_1, A_2, E$ — неприводимые представления группы симметрии триады C_{3v} , $C_{\Gamma\mu,k}^{(\mp)}$ — коэффициенты соответствующего унитарного преобразования [5].

Рассмотрим спектр ЯМР $3d$ -ионов комплекса в случае вырожденного основного состояния (E -терм) триады. При этом в гамильтониане СТВ для $3d$ -иона с конфигурацией $3d^n$ будем учитывать для простоты лишь изотропное слагаемое

$$\hat{H}_{hf}(3d^n) = A'_0(\mathbf{IS}'), \quad (13)$$

а СТВ в состоянии $3d^{n\mp 1}$ описывается гамильтонианом (1). Как и в случае изолированного иона с основным тригональным E -термом, расщепление вырожденного состояния кластера связано со спин-орбитальным взаимодействием и низкосимметричным кристаллическим полем. Волновую функцию низшего из расщепленных состояний можно представить в виде

$$\Psi_0 = \sum_{n=1}^3 \left(C_{0,k}^{(+)} \varphi_k(+) + C_{0,k}^{(-)} \varphi_k'(-) \right). \quad (14)$$

В волновой функции комплекса Ψ_0 функции отдельных центров могут быть представлены с неодинаковыми весами: понижение симметрии системы в случайных полях приводит к различным вероятностям нахождения избыточного электрона или дырки на ионах триады. В результате возникает «расщепление» частот ЯМР, связанных с разными ионами комплекса

$$\begin{aligned} \omega_k = & \left\{ [A'_0 S' + (A_0 S - A'_0 S') W_k]^2 + A_1^2 \Delta W_k^2 + \right. \\ & \left. + 2 [A'_0 S' + (A_0 S - A'_0 S') W_k] A_1 \Delta W_k (\mathbf{n}\mathbf{n}_k) \right\}^{1/2}, \\ W_k = & |C_{0,k}^{(+)}|^2 + |C_{0,k}^{(-)}|^2, \quad \Delta W_k = \left[|C_{0,k}^{(+)}|^2 - |C_{0,k}^{(-)}|^2 \right]^2, \end{aligned} \quad (15)$$

где \mathbf{n}_k — единичный вектор, направленный вдоль локальной тригональной оси иона k в триаде. Из сравнения с выражением (4) видно, что эффекты переноса заряда приводят к дополнительному расщеплению частот ЯМР за счет изотропного СТВ при разных вероятностях нахождения избыточного заряда на отдельных ионах кластера. При этом если разная заселенность ΔW_k состояний (+) и (-) на ионе k определяется спин-орбитальным взаимодействием, то различие в величинах W_k возникает лишь при наличии случайных кристаллических полей.

Рассмотрим вначале ситуацию, когда случайными полями на комплексе можно пренебречь и расщепление вырожденного триплета связано лишь со спин-орбитальным взаимодействием. Тогда, учитывая, что все $W_k = 1/3$, из выражения (15) можно получить

$$\begin{aligned} \omega_k = & \left\{ \omega_0^2 + (q A_1 / 3)^2 + 2 \omega_0 q A_1 (\mathbf{n}\mathbf{n}_k) / 3 \right\}^{1/2}, \\ \omega_0 = & |(2/3) A'_0 S' + (1/3) A_0 S|, \end{aligned} \quad (16)$$

где q — параметр редукции спин-орбитального взаимодействия в основном двукратно вырожденном по орбите состоянии триады. Видно, что в этом случае эффекты переноса приводят по сравнению со случаем одиночного вырожденного центра (4) лишь к перенормировке параметров изотропного и анизотропного СТВ.

В обратном предельном случае, когда вклад спин-орбитального взаимодействия в расщепление вырожденного термина мал по сравнению со случайными полями, для частот ЯМР ω_k имеем

$$\omega_k = \frac{1}{3} |2 A'_0 S' + A_0 S + (A'_0 S' - A_0 S) \cos(\varphi - \varphi_k)|, \quad (17)$$

$$\operatorname{ctg} \varphi = h_\xi / h_\eta, \quad \varphi_k = 2\pi k / 3.$$

Отметим, что неоднородное уширение спектра ЯМР в рассматриваемом пределе связано целиком с изотропными СТВ и обусловлено неодинаковой вероятностью нахождения избыточного заряда на различных ионах триады при заданной конфигурации случайных кристаллических полей.

Спектральное распределение для частот ЯМР после усреднения по различным конфигурациям полей приобретает следующий вид:

$$I(\omega) = \pi^{-1} \{ (A_0' S' - A_0 S)^2 / 9 - (\omega - \omega_0)^2 \}^{-1/2}. \quad (18)$$

Из выражения (18) видно, что максимумы интенсивности $I(\omega)$ имеют место для значений $\omega = \omega_0 \mp 1/3(A_0' S' - A_0 S)$, отвечающих краям спектрального распределения. Подобный характер спектра типичен для двукратно вырожденных ионов в случайных полях, например для ЭПР ионов Cu^{2+} в позициях с локальной симметрией O_h [6].

При произвольном соотношении параметров $g\alpha\lambda$ и Γ в спектре ЯМР должны проявляться оба типа рассмотренных эффектов. При этом роль эффектов переноса состоит, с одной стороны, в редукции параметров спин-орбитальной связи, а с другой — в перенормировке параметров изотропного СТВ и связанного с этим неоднородного уширения спектра ЯМР вырожденных центров в случайных кристаллических полях.

3. Обсуждение результатов

В результате проведенного рассмотрения показано, что спектральное распределение частот ЯМР для центров с тригональным E -термом в основном состоянии определяется наличием сильного анизотропного СТВ, зависящего от характера расщепления вырожденного состояния в поле анизотропии и случайных кристаллических полях.

Для исследуемых систем с ионами смешанной валентности типа $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{4+}$ и т.д. возникают дополнительные особенности в спектре ЯМР, обусловленные усреднением спиновой плотности в кластере из ионов смешанной валентности. Одним из характерных проявлений указанного эффекта может являться наличие двух максимумов интенсивности сигнала ЯМР на краях спектра.

Экспериментальные исследования спектров ЯМР вырожденных ионов рассматриваемого типа проводились, например, для кобальтсодержащих ферритов со структурой шпинели и граната [7,8]. Было показано, что для YIG: Co^{2+} [7] при симметричных направлениях намагниченности ([001], [111] и [110]) полоса поглощения имеет максимумы интенсивности в области частот ~ 300 и ~ 600 МГц. В случае кобальтового феррита, намагниченного вдоль оси [001], ЯМР октаэдрических ионов Co^{2+} наблюдался в диапазоне частот 320–380 МГц [8].

Для обсуждения этих результатов проведем вначале оценку параметров СТВ ионов Co^{2+} . Соответствующие выражения для величин A_0 , A_1 , A_2 и A_3 имеют вид

$$A_0 = \kappa P - \alpha^2 \lambda P / \Delta_T, \quad A_1 = -\alpha P, \quad A_2 = \alpha^2 \lambda P / \Delta_T, \quad A_3 = -2\alpha^2 \lambda P / 3\Delta_T, \quad (19)$$

где κP — контактный поляризационный член, $P = 2\beta\beta_N g_N \langle r^{-3} \rangle$. В выражении (19) опущен сравнительно малый вклад диполь-дипольных взаимодействий [9]. Параметр ρ в этом приближении оказывается равным единице.

Принимая во внимание характерные значения параметров: $\alpha = 3/2$, $\kappa = -0.3$, $\lambda = -140 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_T = 650 \mp 50 \text{ cm}^{-1}$ в гранате YIG [9] и

$\Delta_T \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ [2] в ферритах со структурой шпинели, получаем следующие величины параметров СТВ для рассматриваемых систем:

$$A_0 = 0.13P, \quad A_1 = -1.5P, \quad A_2 = 0.29P, \quad A_3 = -0.43P, \quad \text{YIG},$$

$$A_0 = -0.03P, \quad A_1 = -1.5P, \quad A_2 = 0.22P, \quad A_3 = -0.33P, \quad \text{CoFe}_2\text{O}_4, \quad (20)$$

где

$$P = (2 \div 3) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \quad [9].$$

Видно, что для ионов Co^{2+} в указанных системах анизотропные СТВ превосходят изотропное СТВ, при этом роль доминирующего взаимодействия играет A_1 . В результате можно объяснить различия в спектрах ЯМР для YIG и CoFe_2O_4 за счет случайных кристаллических полей, чья дисперсия Γ в кобальтовом феррите обычно считается намного большей, чем в железиттриевом гранате [2,3].

Так, если принять $\Gamma < |\alpha\lambda|$ для ионов Co^{2+} в YIG, то, за исключением направлений намагниченности, перпендикулярных тригональным осям ([110], [112] и т.п.), спектр ЯМР определяется одной характерной частотой $\omega \cong |A_1 \langle \sigma_\zeta \rangle| \cong |A_1|$ (~ 900 МГц). В случае же направления намагниченности вдоль оси [110] должен возникать дополнительный пик интенсивности на существенно более низкой частоте $\omega \cong (3/2)|A_0 - 3A_2 \langle \sigma_\xi \rangle / 2| \cong (3/2)|A_0 - 3A_2 / 2|$ (~ 300 МГц) за счет центров с перпендикулярной направлению [110] ориентацией тригональной оси. Такое поведение $I(\omega)$ согласуется с экспериментально полученным спектром ЯМР [7]. Проведенным качественным сравнением можно ограничиться, если учесть, что для ионов Co^{2+} в YIG величина $|\alpha\lambda|/\Delta_T$ составляет $\sim 1/3$ и не является достаточно хорошим параметром теории возмущений.

Для ионов Co^{2+} в CoFe_2O_4 наиболее вероятно обратное по отношению к YIG соотношение величин Γ и $\alpha\lambda$: $\Gamma > |\alpha\lambda|$. Как следствие, сильное анизотропное СТВ с параметром A_1 оказывается заредуцированным частично или полностью ($\langle \sigma_\zeta \rangle \ll 1$) и частоты ЯМР определяются более слабыми СТВ (см. выражения (4), (5)). При этом в соответствии с (10) спектр может иметь тонкую структуру с несколькими максимумами. Указанные особенности спектра ЯМР, связанные со сдвигом полосы поглощения в область более низких частот и ее сложной структурой, отмечены в [8].

Процессы электронного обмена в спектрах ЯМР наблюдались, согласно [10], для ионов хрома смешанной валентности в халькогенидных хромовых шпинелях и проявлялись в усреднении спиновой плотности на ядрах хрома в кластерах различного размера (пары и тройки). Существуют, однако, и альтернативные способы объяснения подобных спектров в указанных системах (за счет, например, косвенных СТВ). Мы надеемся, что настоящая работа стимулирует проведение экспериментальных исследований, позволяющих провести более детальное сопоставление теоретических и опытных результатов.

Авторы признательны М.А.Иванову и А.А.Шемякову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа поддерживалась Международным научным фондом.

Список литературы

- [1] Slonczewski J.C. // J. Appl. Phys. 1961. V. 23. N 6. P. 253S-263S.
- [2] Tachiki M. // Progr. Theor. Phys. 1960. V. 23. N 6. P. 1055-1072.
- [3] Falkovskaya L.D., Fishman A.Ya., Ivanov M.A., Mitrofanov V.Ya. // J. Magn. Magn. Mater. 1988. V. 71. N 3. P. 337-354.
- [4] Ivanov M.A., Mitrofanov V.Ya., Falkovskaya L.D., Fishman A.Ya. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 36. N 1. P. 26-38.
- [5] Иванов М.А., Митрофанов В.Я., Фальковская Л.Д., Фишман А.Я. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 7. С. 2025-2036.
- [6] Ham F.S. // Electron paramagnetic resonance. N.Y.: Plenum Press, 1972. P. 1-119.
- [7] Krishnan R. // Proceedings of international school of physics «Enrico Fermi». Course LXX «Physics of Magnetic Garnets». Amsterdam: North-Holland, 1978. P. 504-520.
- [8] Ковтун Н.М., Котельва А.М., Прокопенко А.К., Шемяков А.А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 1. С. 321-322.
- [9] Sturge M.D., Merritt F.R., Hensel J.C., Remeika J.P. // Phys. Rev. 1969. V. 180. N 1. P. 402-412.
- [10] Шемяков А.А., Прокопенко В.К., Прохоренко Ю.В. // Препринт ДонФТИ-83-9(64). Донецк, 1983. 42 с.

Институт металлургии УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
18 ноября 1993 г.