

УДК 538.22

© 1990

СВОЙСТВА КУБИЧЕСКИХ МАГНЕТИКОВ С ПЕРЕОРИЕНТИРУЮЩИМИСЯ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ, ОБУСЛОВЛЕННЫМИ НЕИЗОВАЛЕНТНЫМИ ЗАМЕЩЕНИЯМИ

В. Я. Митрофанов, А. Я. Фишман

Исследованы свойства переориентирующегося центра Cr^{2+} в магнетике со структурой шпинели. Показано, что в зависимости от величины интеграла переноса лишнего e_g -электрона между магнитными катионами, ближайшими к замещенному иону, поведение примесного центра характеризуется особенностями, типичными для статического или динамического пределов эффекта Яна—Теллера. Рассмотрена конкуренция механизмов двойного ферромагнитного и косвенного антиферромагнитного обмена взаимодействиями на примесном комплексе и проанализирована структура основного состояния магнетика. Устранены имевшиеся расхождения с теорией экспериментальных данных по спектрам ФМР.

Существует большой класс кубических магнетиков со структурой перовскита, шпинели и граната, где магнитные $3d$ -зоны могут присутствовать одновременно в двух валентных состояниях [1]. В качестве примера можно указать на халькогенидные хромовые шпинели, где в зависимости от способа термообработки или характера примесей замещения наряду с ионами Cr^{3+} представлены ионы Cr^{2+} либо Cr^{4+} . Обычно при интерпретации экспериментальных данных по угловым зависимостям резонансного поля H_{res} и ширины линии ФМР ΔH_{res} предполагается, что минимальная величина H_{res} в направлениях [001]-типа и максимальная величина ΔH_{res} в направлениях [111]-типа обусловлены центрами Cr^{2+} . Минимальная величина H_{res} при направлении намагниченности вдоль тригональных осей и максимальная величина ΔH_{res} в направлении тетрагональных осей связываются с наличием центров Cr^{4+} (см., например, [2-4]). Однако если проанализировать поведение изолированных центров Cr^{2+} и Cr^{4+} , то их свойства должны качественно отличаться от указанных.

Пусть наличие указанных ионов связано с неизовалентным замещением ионов Cd^{2+} или Hg^{2+} в тетрапозиции шпинели (рис. 1). Тогда вклад изолированных магнитных примесей Cr^{2+} в энергию магнитной анизотропии должен приводить при учете сравнительно большого низкосимметричного тетрагонального кристаллического поля к стабилизации легкой оси [111]-типа аналогично ионам Mn^{3+} в ряде шпинельных систем [5, 6]. Это противоречит имеющимся экспериментальным данным.

Для ионов Cr^{4+} , двукратно вырожденных в тригональном кристаллическом поле, орбитальные уровни испытывают существенное расщепление за счет спин-орбитального взаимодействия λ при направлении намагниченности M вдоль осей [111] или [001]. Легкой осью магнетика с такими изолированными центрами является направление [001] аналогично ионам Co^{2+} [7]. Это расходится с опытными данными по угловым зависимостям не только H_{res} , но и ΔH_{res} , если пользоваться традиционным представлением о максимуме ширины линии ФМР в направлении, отвечающем максимальному сближению (вырождению) орбитальных уровней [2-4].

Указанные противоречия снимаются, если учесть возможность переноса избыточного заряда между ионами Cr, ближайшими к позиции неизова-

лентной примеси замещения. Это легко увидеть, например, для переориентирующегося центра Cr^{2+} в случае малых интегралов переноса b лишнего e_g -электрона. Тогда перескоки электрона между позициями с различными направлениями локальных тетрагональных кристаллических полей, обусловленных примесями In^{3+} или Ga^{3+} , эквивалентны переориентациям ян-теллеровского (ЯТ) центра между тетрагональными минимумами адиабатического потенциала в статическом пределе эффекта ЯТ [8]. При этом уровни энергии рассматриваемого центра вырождены в отсутствие случайных полей при направлении намагниченности вдоль тригональных осей кристалла и максимально расщеплены, когда направление намагниченности совпадает с осями [001]-типа, являющимися легкими осями примесной подсистемы. Для ионов Cr^{4+} аналогичные эффекты имеют место при учете переноса t_2 -дырки [9].

В настоящей работе проводится более детальный анализ поведения переориентирующихся центров типа Cr^{2+} (рис. 1) в кубическом магнетике

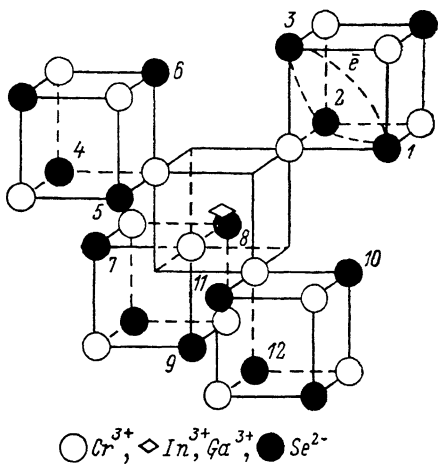


Рис. 1. Переориентирующийся центр с e_g -электроном на 12 ионах хрома в решетке шпинели, обусловленный неэквивалентным замещением катиона в тетрапозиции.

со структурой шпинели. Исследуется зависимость магнитных характеристик системы от величины параметра переноса в примесном кластере. Процессы переноса, приводящие к так называемому двойному обмену [10], стабилизируют ферромагнитное состояние системы (соответствующей подрешетки). Наряду с этим из-за наличия лишнего e_g -электрона в системе могут возникать сравнительно сильные антиферромагнитные связи, стремящиеся выстроить магнитный момент иона с локализованным на нем избыточным зарядом антипараллельно спинам ближайших соседей. В результате нарушаются условия переноса e_g -электрона между центрами. Конкуренция указанных механизмов определяет структуру основного и нижайших возбужденных состояний примесного кластера и, следовательно, свойства примесного магнетика.

1. Гамильтониан примесного кластера с избыточным зарядом

Рассмотрим в качестве структурного элемента исследуемого переориентирующегося центра триаду обменно-связанных ионов Cr^{3+} с лишним e_g -электроном (например, ионы 1, 2, 3 с выделенной тригональной осью [111] на рис. 1). Такой кластер может представлять также самостоятельный интерес для некоторых типов переориентирующихся центров, в частности возникающих при замене Se^{2-} или S^{2-} на Br^- . Результаты, полученные для него в предположении независимости интегралов переноса в триаде и между триадами с различными ориентациями тригональных осей, обладают высокой наглядностью и легко обобщаются на весь переориентирующийся центр с 12 ионами Cr .

Гамильтониан триады представим в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{res}} + \sum_i \hat{H}_i, \quad (1)$$

где \hat{H}_{res} — гамильтониан, описывающий резонансное взаимодействие в триаде; \hat{H}_i — гамильтониан кластера, отвечающий локализации e_g -

электрона на центре i ($i = 1, 2, 3$). Приведем для примера выражение для \hat{H}_3

$$\hat{H}_3 = h_0 \hat{\lambda}_{E\vartheta} + \sum_{\Delta} \left(J_0 + \sum_{\mu=\vartheta, \epsilon} J_1 U_{E\mu, \Delta} \hat{\lambda}_{E\mu} \right) (S_3 S_{3+\Delta}) + \sum_{\mu=\vartheta, \epsilon} \hat{\lambda}_{E\mu} \hat{D}_{E\mu} +$$

$$+ \sum'_{\Delta} \sum_{j=1, 2} J (S_j S_{j+\Delta}) + D \{ (S_{1z})^2 + (S_{2z})^2 \},$$

$$\hat{D}_{E\vartheta} = D_0 [S_z^2 - S(S+1)/3], \quad \hat{D}_{E\epsilon} = D_0 [S_z^2 - S_y^2]/\sqrt{3}, \quad (2)$$

где h_0 — параметр, описывающий низкосимметричное тетрагональное кристаллическое поле на изолированном ионе Cr^{2+} ; $\hat{\lambda}_{E\mu}$ — орбитальные операторы, аналогичные матрицам Паули [11]; J — параметр обменной связи между ионами матрицы; J_0, J_1 — константы обменного взаимодействия ионов Cr^{2+} с ионами Cr^{3+} ; индекс Δ нумерует ближайших соседей к ионам примесного кластера; штрих у суммы по Δ означает, что $\Delta \neq 3$, коэффициенты унитарного преобразования $U_{E\mu, \Delta}$ приведены в [12]. Спин-орбитальное взаимодействие λ проявляется для иона Cr^{2+} во втором порядке теории возмущений по отношению к кристаллическому полю ($D_0 \sim \lambda^2/\Delta_{\text{cub}}$), а для Cr^{3+} — в третьем ($D \sim \lambda^2 \Delta_{\text{trig}}/\Delta_{\text{cub}}^2$, где Δ_{trig} — параметр тригонального кристаллического поля). При этом для каждого иона Cr^{3+} выделяется свое направление ζ оси анизотропии.

Резонансное взаимодействие в примесном кластере можно описать следующим выражением:

$$\hat{H}_{\text{res}} = \sum_{i \neq j} \sum_{\beta, \gamma} b_{i\beta, j\gamma} C_{i\beta}^+ C_{j\gamma}, \quad \beta, \gamma = E\vartheta, E\epsilon, \quad (3)$$

где $C_{i\beta}^+$ — оператор рождения e_g -электрона на центре i в орбитальном состоянии β .

Проанализируем более детально знаки обменных параметров в (2). Соответствующие микроскопические выражения для них имеют вид

$$J = (1/9) \sum_{\beta, \gamma} j_{\beta\gamma}, \quad J_0 = (1/24) \left\{ \sum_{\beta, \gamma} 2j_{\beta\gamma} + \sum_{\beta} (j_{E\vartheta, \beta} + j_{E\epsilon, \beta}) \right\},$$

$$J_1 = (\sqrt{3}/24) \sum_{\beta} (j_{E\vartheta, \beta} - j_{E\epsilon, \beta}), \quad \beta, \gamma = t_2\zeta, t_2\xi, t_2\eta, \quad (4)$$

где $j_{\beta\gamma}$ — одноэлектронные обменные параметры теории сверхобмена [10]. Согласно [4], обменный параметр J соответствует ферромагнитной связи и имеет порядок $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Параметры J_0 и J_1 содержат по сравнению с J дополнительно большой антиферромагнитный вклад $j_{E\vartheta, t_2\zeta}$, поскольку орбитали $E\vartheta$ и $t_2\zeta$ на разных центрах сильно перекрываются. В результате можно допустить, что обменные параметры J_0 и J_1 будут соответствовать антиферромагнитной связи между ионами Cr^{2+} и Cr^{3+} .

Величину низкосимметричного поля h_0 можно оценить, например, в предположении, что основной вклад в нее вносит заряд — квадрупольное взаимодействие. Тогда для $h_0 = -Ae^2 \langle r^2 \rangle / (\epsilon a^3)$ ($A = (8/\sqrt{11})^5/28$, e — заряд электрона, $\langle r^2 \rangle$ — среднее значение r^2 для иона Cr^{2+} , a — параметр решетки, ϵ — эффективная диэлектрическая постоянная) можно получить $h_0 \sim -240/\epsilon \text{ см}^{-1}$. Видно, что при разумных значениях $\epsilon \sim 5-10$ [13] вырождение на ионе Cr^{2+} снимается и в отсутствие переноса специфика ЯТ центра утрачивается. Вклад указанных ионов Cr^{2+} в первую константу анизотропии оказывается отрицательным [5]: $k_1 = -(11/2) D_0^2 / |H_{\text{ex}}|$, где H_{ex} — обменное поле на ионе Cr^{2+} , а величина k_1 приведена в расчете на один ион. (Отметим, что для иона Cr^{3+} соответствующий вклад равен $k_1 = (11/3) D^2 / |H_{\text{ex}}(\text{Cr}^{3+})|$ [1]).

2. Энергетический спектр комплекса из трех ионов Cr^{3+}

Рассмотрим вначале состояния с максимальной величиной проекции полного спина триады на ось квантования. Волновые функции комплекса $\Psi_{\Gamma p}$, отвечающие неприводимым представлениям Γ группы C_{3i} , могут быть представлены в виде

$$\Psi_{A_1} = (2\sqrt{3})^{-1} (2\varepsilon_3 + \sqrt{3}\vartheta_2 + \varepsilon_2 + \sqrt{3}\vartheta_1 - \varepsilon_1),$$

$$\Psi_{A_2} = (2\sqrt{3})^{-1} (2\vartheta_3 - \sqrt{3}\varepsilon_2 + \vartheta_2 - \sqrt{3}\varepsilon_1 - \vartheta_1),$$

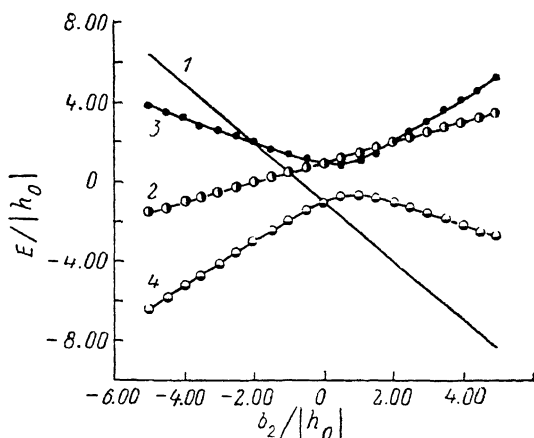
$$\Psi_{E_g^{(1)}} = (2\sqrt{6})^{-1} (4\varepsilon_3 - \sqrt{3}\vartheta_2 - \varepsilon_2 - \sqrt{3}\vartheta_1 + \varepsilon_1), \quad \Psi_{E_g^{(1)'}} = 2^{-3/2} (\sqrt{3}\vartheta_2 + \varepsilon_2 - \sqrt{3}\vartheta_1 + \varepsilon_1),$$

$$\Psi_{E_g^{(2)}} = 2^{-3/2} (\vartheta_2 - \sqrt{3}\varepsilon_2 + \vartheta_1 + \sqrt{3}\varepsilon_1), \quad (5)$$

$$\Psi_{E_g^{(2)'}} = (2\sqrt{6})^{-1} (-4\vartheta_3 + \vartheta_2 - \sqrt{3}\varepsilon_2 - \vartheta_1 - \sqrt{3}\varepsilon_1),$$

где функции $\vartheta_i, \varepsilon_i$ обозначают антисимметризованные волновые функции трех центров с избыточным e_g -электроном на центре i в E_g - или E_g -одноэлектронных состояниях. Уровни энергии триады могут быть описаны в пренебрежении эффектами спин-орбитального взаимодействия следующими выражениями:

Рис. 2. Энергетические уровни триады с локализованным на ней e_g -электроном при различных величинах интеграла переноса b_2 .
1 — $E(A_1)$, 2 — $E(A_2)$, 3 — $E_+(E)$, 4 — $E_-(E)$.



$$E(A_1) = h_0 - b_1 - 3(b_2 - b_1)/2, \quad E(A_2) = -h_0 - b_1 + (b_2 - b_1)/2,$$

$$E_{\pm}(E) = (b_1 + b_2)/4 \pm \{ [h_0 + (b_2 - b_1)/2]^2 + 9(b_1 + b_2)^2/16 \}^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь энергии отсчитываются от основного ферромагнитного состояния магнетика с лишним e_g -электроном, $b_1 = b_{1Eg, 2Eg}$, $b_2 = b_{1Eg, 2Eg}$, а уровни $E_{\pm}(E)$ относятся к повторяющимся представлениям $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$. В выражении (6) принято во внимание, что для 90° -сверхобмена интеграл переноса $b_{1Eg, 2Eg} = 0$.

Схема энергетических уровней (6) представлена на рис. 2. При этом учтено, что для 90° -сверхобмена $|b_1| \ll |b_2|$ ($b_2 < 0$, если основной вклад в интеграл переноса вносит прямой обмен).

Учтем теперь в качестве возмущения поле анизотропии и случайные кристаллические поля с дисперсией Γ . Характерные параметры анизотропии для ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} составляют $D_0 = -(3 \div 5)$ и $D \sim 1 \text{ см}^{-1}$, а дисперсии Γ в рассматриваемых системах, как правило, невелики: $\Gamma \sim (1 \div 10) \text{ см}^{-1}$ [8, 14], т. е. $|D_0|, \Gamma \ll |h_0|$.

Пусть отношение величин $|b_2/h_0| \ll 1$. Тогда если энергия расщепления трех нижайших состояний ($E(A_1)$ и $E_-(E)$) полем анизотропии и случайными полями много больше величины b_2 , то указанные состояния являются аналогом уровней энергии ЯТ центра в статическом пределе эффекта ЯТ для кубического E -терма. При этом интеграл переноса b_2 играет роль параметра туннелирования. Учет межкластерного переноса (переориентация от одной триады к другой) не меняет физической сути картины, накладывая лишь дополнительное четырехкратное вырождение

на каждое состояние. Лигандное окружение ионов Cr^{2+} в трех типах переориентационных состояний оказывается растянутым вдоль соответствующей тетрагональной оси ($h_0 < 0$). В результате переориентирующиеся центры вносят следующий вклад в константы магнитной анизотропии и магнитострикции: $\Delta k_1 > 0$, $\Delta \lambda_{100} > 0$ [6, 8].

При значениях $|b_2| \geq |h_0|$ нижайшими в триаде оказываются синглетное состояние при $b_2 > 0$ и дублетное при $b_2 < 0$. Для синглетного основного состояния энергия анизотропии имеет вид

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

где α_i ($i=x, y, z$) — направляющие косинусы оси квантования магнитного момента, константа D_{eff} по порядку величины равна D . Таким образом, свойства синглетного кластерного состояния и основного состояния иона Cr^{3+} , направление локальной тригональной оси которого совпадает с осью симметрии триады, оказываются аналогичными.

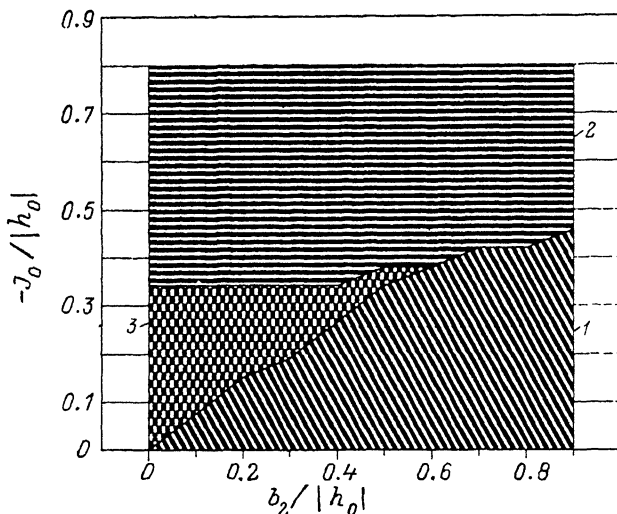


Рис. 3. Структура основного магнитного состояния триады при различных значениях параметров обмена J_0 и переноса b_2 : M_{max} (1), $M_{\text{max}} - 1$ (2), $M_{\text{max}} - 4$ (3).

В дублетном основном состоянии поведение кластера благодаря эффектам переноса сохраняет специфику ЯТ центра: сильное линейное взаимодействие с вырожденными тетрагональными и тригональными деформациями (симметрии E_g) и большая величина константы спин-орбитального взаимодействия $\sim D_0$.

Рассмотрим теперь энергетические уровни системы с проекцией полного спина, на единицу меньшей, чем в основном ферромагнитном состоянии. Обменный вклад в энергию магнетика будем анализировать для простоты в модели Изинга. В случае спинового возбуждения, локализованного на ионах Cr^{3+} , не входящих в примесный кластер (рис. 1), его энергия оказывается равной $\omega = -2J_0 - 15J/2$ и не зависит от симметрии состояния триады. Из всей совокупности энергий возбуждений с $M_{\text{max}} - 1$ в триаде приведем лишь те, что являются нижайшими ($E(A_1)$ при $b_2 > 0$ и $E_-(E)$ при $b_2 < 0$) и отвечают изменению проекции спина на ионе Cr^{2+}

$$E(A_1) = h_0 + E_{\text{ex}} - 3b_2/8, \quad E_{\text{ex}} = -9J_0,$$

$$E_-(E) = E_{\text{ex}} + b_2/16 - 0.5 [(2h_0 + b_2/4)^2 + 9b_2^2/64]^{1/2}. \quad (7)$$

Можно было бы ожидать, что состояние с максимальной проекцией полного спина системы оказывается основным, если выполняются следующие условия ($b_2 < 0$):

$$\omega > 0 \quad (|J| > 4J_0/15), \quad E_-(E, M = M_{\text{max}} - 1) > E_-(E, M = M_{\text{max}}). \quad (8)$$

Однако при достаточно больших значениях интеграла переноса b_2 и параметра обмена J_0 (по отношению к h_0) смена основного магнитного состояния на триаде может происходить с ростом J_0 не с M_{\max} на $M_{\max} - 1$, а на $M_{\max} - 4$. В этом состоянии с полнотью перевернутым спином иона Cr^{2+} перенос e_g -электрона в кластере становится запрещенным из-за неэквивалентности спиновых состояний иона Cr, и в результате имеем $E(M_{\max} - 4) = -36J_0$. Зависимость характера основного состояния триады от величин параметров J_0 и b_2 при ферромагнитном упорядочении остальной части магнетика приведена на рис. 3.

В случае, когда низкосимметричное поле h_0 много больше по модулю интеграла переноса b_2 , второе из условий (8) преобразуется к виду $|b_2| > > 16J_0$. С ростом J_0 происходит подворот спинов вначале на ионах хрома в триаде в соответствии с рис. 3, если $|b_2| > 60|J|$, и на атомах матрицы, не входящих в кластер, при обратном знаке этого неравенства.

При значениях $|b_2| \geq |h_0|$ с ростом обменного параметра J_0 ферромагнитное состояние на триаде остается устойчивым вплоть до значений $J_0 \sim |b_2|$, а изменение магнитного состояния системы происходит за счет поворота спинов матрицы. При этом подворот спинов матрицы с увеличением J_0 будет продолжаться до тех пор, пока антиферромагнитное состояние на ионе Cr^{2+} ($E(M_{\max} - 4)$ на триаде) не станет основным. Рассмотренная ситуация качественно отличается от поведения обычной антиферромагнитно связанной примеси в ферромагнитной матрице.

Очевидно, что для случая $|b_2| \geq |h_0|$ эффекты переноса e_g -электрона между триадами с различными направлениями тригональных осей играют существенную роль. Перейдем поэтому к анализу спектра всего переориентирующегося центра, считая соответствующий интеграл переноса t между триадами независимым (от b_2) параметром теории и ограничиваясь рассмотрением состояния с максимальной проекцией полного спина.

3. Поведение переориентирующегося центра. Случай $|b_2| \geq |h_0|$

Классификацию состояний переориентирующегося центра Cr^{2+} (при учете межкластерного переноса) по неприводимым представлениям Γ группы T_d будем проводить с указанием использованных исходных состояний триады (Γ^i)

$$A_2 [A_1^i], A_1 [A_2^i], 2E [2E^i], T_1 [A_1^i], T_2 [A_2^i], 2T_1 [2E^i], 2T_2 [2E^i].$$

При расчете спектра по-прежнему используются приближения, характерные для геометрии с углом сверхобменной связи 90° . Выражения для энергий указанных состояний при учете лишь интегралов переноса b_2 и t имеют вид

$$\begin{aligned} E_1 &\equiv E(A_2 [A_1^i]) = E(T_1 [A_1^i]), & E_2 &\equiv E(A_1 [A_2^i]), & E_{3,4} &\equiv E(2E [2E^i]), \\ E_{5,6} &\equiv E(2T_1 [2E^i]), & E_{7,8,9} &\equiv E(T_2 [A_2^i], T_2 [2E^i]), \\ E_1 &= h_0 - 3b_2/2, & E_2 &= -h_0 + b_2/2 + t, \end{aligned}$$

$$E_{3,4} = (E_+(E^i) + E_-(E^i) + t \pm \{(E_+(E^i) - E_-(E^i) + t \cos 2\alpha)^2 + t^2 \sin^2 2\alpha\}^{1/2})/2,$$

$$E_{5,6} = (E_+(E^i) + E_-(E^i) - t \pm \{(E_+(E^i) - E_-(E^i) - t \cos 2\alpha)^2 + t^2 \sin^2 2\alpha\}^{1/2})/2,$$

$$\text{Det} |V_{ij} - E\delta_{ij}| = 0, \quad E = E_7, E_8, E_9,$$

$$V_{11} = -h_0 + b_2/2 - t/3, \quad V_{12} = (2\sqrt{2}/3)t \cos \alpha, \quad V_{13} = (2\sqrt{2}/3)t \sin \alpha,$$

$$V_{22} = E_+(E^i) + (t/3) \cos^2 \alpha, \quad V_{23} = (t/6) \sin 2\alpha, \quad V_{33} = E_-(E^i) + (t/3) \sin^2 \alpha,$$

$$\sin^2 \alpha = [1 - (2h_0 + b_2)/\{(2h_0 + b_2)^2 + 9b_2^2/4\}^{1/2}]/2. \quad (9)$$

В широком диапазоне изменения параметра t ($b_2, t < 0$) основным состоянием переориентирующегося центра является E_2 -терм, а следующим за ним оказывается $T_2 [E^i]$ -уровень. В частности, энергии указанных со-

стояний в пренебрежении эффектами «взаимодействия термов» ($|b_2|$, $|t| < |h_0|$) равны

$$E(E) = F(E') + t \sin^2 \alpha, \quad E(T) = E(E') + (1/3)t \sin^2 \alpha.$$

Схема энергетических уровней системы при совпадающем с b_2 значении параметра межкластерного переноса t представлена на рис. 4.

Эффективный гамильтониан переориентирующегося центра в базисе функций основного E -терма ($M = M_{\max}$) имеет вид

$$\hat{H} = \lambda_{Fe} \{V_E e_{Eg} + D(3\alpha_z^2 - 1)\} + \lambda_{Fe} \{V_E e_{Eg} + \sqrt{3} D(\alpha_x^2 - \alpha_y^2)\},$$

$$D = -D_0/2, \quad V_E = -V_E/2, \quad (10)$$

где V_E — константа взаимодействия с E_g -деформациями.

Вклад центров с таким гамильтонианом в константы магнитной анизотропии и магнитострикции при низких температурах исследовался в ряде работ [5, 6, 8, 15] (см. динамический предел эффекта ЯТ). При этом примес-

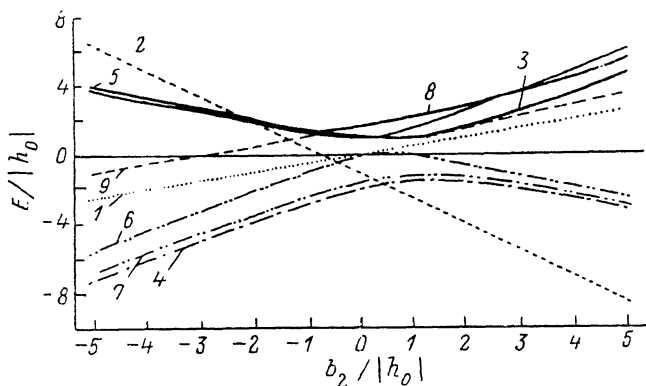


Рис. 4. Энергетические уровни переориентирующегося центра при учете переноса e_g -электрона между триадами, отличающимися направлениями тригональной оси ($-d/|h_0| = 1.0$).

ная подсистема характеризуется легкими осями [001]-типа (при малых дисперсиях случайных полей) и сравнительно большим положительным вкладом в константу магнитострикции λ_{100} .

Описание спектра ФМР для тетраэдрических ионов Fe^{2+} , являющихся аналогом рассматриваемых центров, проводилось в работах [14, 16, 17] с использованием феноменологического подхода. Можно отметить, что угловые зависимости резонансных полей и ширины линии для широкого класса экспериментально исследованных халькогенидных систем с Cr^{2+} -центрами могут быть описаны с помощью соответствующих закономерностей (см. также работу [18], использующую микроскопический подход). В заключение обратим внимание на следующие вопросы.

1. Хотя теоретические оценки указывают на сравнительно большую величину антиферромагнитного обмена в паре ионов $Cr^{2+} - Cr^{3+}$, в экспериментальных данных для халькогенидных хромовых шпинелей соответствующие проявления отсутствуют. Это может свидетельствовать о том, что величина интегралов переноса составляет $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$.

2. Полученные результаты носят в известной степени качественный характер, так как оказываются чувствительными к углу сверхобменной связи между ионами хрома. С изменением угла могут меняться величина и в принципе знак параметров b_2 и b_1 , становится отличным от нуля интеграл переноса $b_{1Eg, 2Eg}$.

3. Требуется дополнительного анализа интерпретация экспериментальных данных по поведению констант магнитострикции в системе $HgCr_2S_4$ [19].

где наблюдался заметный рост констант λ_{111} при определенных условиях термообработки.

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

Список литературы

- [1] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.
- [2] Гуревич А. Г., Эмирян Л. М., Васильев Л. Н. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1980. Т. 44. № 7. С. 1447—1450.
- [3] Эмирян Л. М., Гуревич А. Г., Шукюров А. С., Бержанский В. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 2916—2922.
- [4] Цуркан В. В., Радауца С. И., Тэзлаван В. Е. Магнитные полупроводники на основе селенохромита меди. Кишинев: Штиинца, 1984. 149 с.
- [5] Novak P. // Czech. J. Phys. B. 1970. V. 20. N 3. P. 259—266.
- [6] Ivanov M. A., Mitrofanov V. Ya., Fishman A. Ya // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 121. N 2. P. 547—559.
- [7] Slonczewski J. C. // J. Appl. Phys. 1961. V. 23. N 6. P. 253S—263S.
- [8] Falkovskaya L. D., Fishman A. Ya., Ivanov M. A., Mitrofanov V. Ya. // J. Magn. Magn. Mater. 1988. V. 71. N 3. P. 337—354.
- [9] Иванов М. А., Фишман А. Я. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 3. С. 278—287.
- [10] Anderson P. W. Magnetism / Ed. G. T. Rado, H. Suhl. N. Y.: Academic Press, 1963. V. 1. P. 25—83.
- [11] Ham F. S. // Electron paramagnetic resonance. N. Y.: Plenum Press, 1972. P. 1—119.
- [12] Фишман А. Я., Иванов М. А., Митрофанов В. Я. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 10. С. 2961—2966.
- [13] Novak P. // Czech. J. Phys. B. 1972. Т. 22. N 11. P. 1134—1154.
- [14] Солян Н. И., Самохвалов А. А., Шумилов И. Ю. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2188—2193.
- [15] Иванов М. А., Митрофанов В. Я., Фишман А. Я. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 574—580.
- [16] Hoekstra B., van Staple R. P., Voermans A. B. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 7. P. 2762—2769.
- [17] Hoekstra B. // Phys. St. Sol. (b) 1973. V. 55. N 2. P. 607—613.
- [18] Иванов М. А., Фальковская Л. Д., Фишман А. Я. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 211—219.
- [19] Викторавичус В. С., Галдикас А. П., Гребинский С. И. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 271—272.

Институт металлургии УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
8 февраля 1990 г.