

ЭФФЕКТ ДИНАМИЧЕСКОГО СУЖЕНИЯ СПЕКТРА ЯМР ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ИОНОВ Mn^{3+} В ЛИТIEВOM ФЕРРИТЕ

В.Я.Митрофанов, А.Я.Фишман¹⁾, А.А.Шемяков*

Институт металлургии УРО РАН
620219 Екатеринбург, Россия

*Донецкий физико-технический институт НАН Украины
340114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 20 февраля 1995 г.

Проведено экспериментальное исследование высокотемпературного спектра ЯМР ян-теллеровских ионов с сильным анизотропным сверхтонким взаимодействием. Обнаружен эффект динамического сужения спектра ЯМР ионов Mn^{3+} в литиевом феррите, обусловленный релаксационными процессами в орбитальной подсистеме. Показано, что с ростом температуры происходит выравнивание заселенностей ян-теллеровских состояний, приводящих к уменьшению квадрупольного расщепления отдельных линий и сужению всей полосы поглощения.

1. В настоящей работе проведено экспериментальное исследование спектрального распределения частот ЯМР примесных ян-теллеровских (ЯТ) ионов в кубических магнетиках при высоких температурах. В качестве объекта исследования выбраны ЯТ ионы Mn^{3+} в октапозициях (В) литиевого феррита. Сверхтонкие поля на ядрах ионов $Mn^{3+}(B)$ характеризуются значительной анизотропной составляющей и таким образом существенно зависят от состояния орбитальной подсистемы. Расщепление нижайших вибронных состояний иона $Mn^{3+}(B)$ определяется в основном низкосимметричным кристаллическим полем литиевой подрешетки феррита.

При низких температурах, когда характерный параметр расщепления вырожденного термина $E \gg k_B T$, а квантовые и квантово-статистические средние орбитальных переменных практически совпадают, спектр ЯМР не зависит от соотношения между резонансной частотой ω и временем релаксации τ ЯТ подсистемы. При этом результирующий спектр ЯМР представляет наложение нескольких анизотропных спектров ионов Mn^{3+} в кристаллографически различающихся октапозициях.

При высоких температурах $k_B T \geq E$ ситуация радикально изменяется, если $\omega\tau \ll 1$. Анизотропные составляющие сверхтонких полей определяются разницей заселенностей расщепленных состояний и стремятся к нулю с ростом температуры. В результате должно иметь место заметное сужение полосы поглощения ЯМР ЯТ ионов. Подобный эффект, наблюдавшийся в ЭПР ионов Cu^{2+} , получил название динамического сужения спектра (см., например, [1]). Особенностью рассматриваемых внутриядерных переходов является наличие зависимости от температуры не только ширины всей полосы поглощения, но и формы отдельных пиков. Это связано с тем, что параметры квадрупольного взаимодействия, определяющие ширину этих пиков, также зависят от заселенности расщепленных в низкосимметричных полях ЯТ состояний.

¹⁾e-mail: imet.guv@imm.e-burg.su

2. Измерения спектров ЯМР ионов $Mn^{3+}(B)$ проведены методом спинового эха на монокристаллах литиевых ферритов, легированных марганцем (1,5 масс.%), при температурах 77 К и 300 К. Спектр ЯМР этой системы при 4,2 К был исследован в работе [2]. К сожалению, из-за недостаточной интенсивности сигналов ЯМР $Mn^{3+}(B)$ измерить спектры во внешнем магнитном поле на одиночной монокристалле не удалось. Поэтому для увеличения массы образец приготавливался в виде неупорядоченного набора монокристаллов, зафиксированных в парафине. При наложении насыщающего внешнего магнитного поля намагниченность M в каждом монокристалле имеет свое направление. Суммарный спектр представляет собой суперпозицию спектров ЯМР $Mn^{3+}(B)$ от каждого монокристалла. При 77 К спектры измерены в полях до 2,5 кЭ. Форма спектров в диапазоне внешних полей (1,5–2,5) кЭ практически не изменялась. При 300 К измерения проведены во внешнем поле 1,5 кЭ. В больших полях интенсивность сигнала ЯМР была недостаточной.

Спектры ЯМР ионов $Mn^{3+}(B)$ в нулевом внешнем магнитном поле (а) и поле 1,5 кЭ (b) при температурах 300 К и 77 К представлены на рис.1 и 2, соответственно. Видно, что в отсутствие внешнего поля, то есть при направлениях M , параллельных осям [111], ширина линий в спектрах ЯМР ионов $Mn^{3+}(B)$ при повышении температуры от 77 К до 300 К уменьшается с 9 до 4 МГц. В интервале температур от 4,2 К до 77 К эта ширина не изменяется.

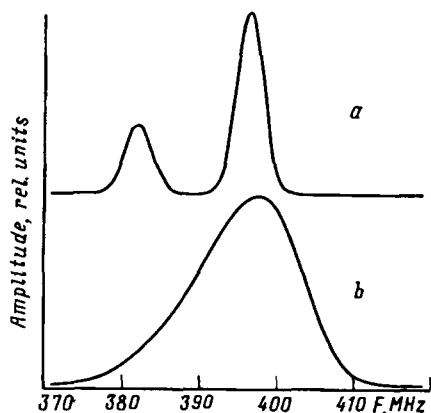


Рис.1. Спектры ЯМР $Mn^{3+}(B)$ в монокристаллах $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4:Mn$ при 300 К: а - $H_0 = 0$, б - $H_0 = 1,5$ кЭ

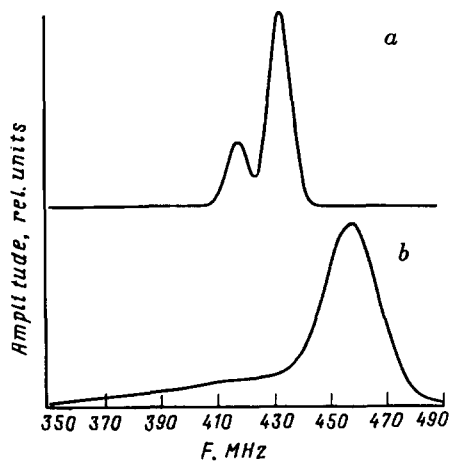


Рис.2. Спектры ЯМР $Mn^{3+}(B)$ в монокристаллах $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4:Mn$ при 77 К: а - $H_0 = 0$, б - $H_0 = 1,5$ кЭ

При наличии внешнего магнитного поля 1,5 кЭ с ростом температуры происходит уменьшение диапазона частот в спектре. Максимум поглощения при 300 К сдвинут по отношению к 77 К более чем на 25 МГц в сторону низких частот.

3. Гамильтонианы сверхтонкого (H_{HF}) и квадрупольного (H_Q) взаимодействий иона Mn^{3+} в октапозиции шпинели с тригональной осью [111] имеют следующий вид:

$$H_{HF} = H_{HF}^{cub} + H_{HF}^{trig}; \quad (1)$$

$$H_{HF}^{cub} = A_1(IS) + (A_2/2)\{U_{E\varphi}(3I_x S_x - (IS)) + \sqrt{3}U_{E\epsilon}(I_x S_x - I_y S_y)\},$$

$$H_{HF}^{trig} = A_3(3I_\zeta S_\zeta - (IS)) + (A_4/4)\{U_{E\theta}(2I_x S_y + 2I_y S_x - I_x S_x -$$

$$- I_x S_x - I_y S_x - I_x S_y) + \sqrt{3}U_{E\epsilon}(I_y S_x + I_x S_y - I_x S_x - I_x S_x)\},$$

$$I_\zeta = (I_x + I_y + I_z)/\sqrt{3}, \quad S_\zeta = (S_x + S_y + S_z)/\sqrt{3};$$

$$H_Q = (C/2)\{U_{E\theta}(3I_x^2 - I(I+1)) + \sqrt{3}U_{E\epsilon}(I_x^2 - I_y^2)\}, \quad (2)$$

где S и I - электронный и ядерный спины иона Mn^{3+} ; A_1 и A_2 , A_3 , A_4 - параметры изотропного и анизотропного сверхтонкого взаимодействий [3], C - параметр квадрупольного расщепления, $U_{E\theta}$ и $U_{E\epsilon}$ - орбитальные операторы, действующие в пространстве функций кубического E -терма [4]. Квадрупольные взаимодействия, обусловленные наличием затравочной тригональной симметрии в октапозициях, опущены для краткости ввиду их сравнительной малости. Погрешение симметрии октапозиций в литиевом феррите учитывается наличием соответствующего расщепления вырожденного состояния.

В соответствии с выражениями (1), (2) частота ЯМР ионов $Mn^{3+}(B)$ в рассматриваемой позиции оказывается равной

$$\omega = \gamma_n |H|, \quad H_i = \sum_{j=x,y,z} T_{ij} M_j / |M|, \quad \gamma_n T_{ij} = \begin{pmatrix} c - \Delta_- & h & d_+ \\ h & c - \Delta_+ & d_- \\ d_+ & d_- & c - \Delta \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$c = A_1 \langle S \rangle_T, \quad \Delta = A_2 \langle S \rangle_T \langle U_{E\theta} \rangle, \quad \Delta_{\pm} = A_2 \langle S \rangle_T \langle -U_{E\theta} \pm \sqrt{3}U_{E\epsilon} \rangle / 2,$$

$$h = (A_3 + A_4 \langle U_{E\theta} \rangle / 2) \langle S \rangle_T, \quad d_{\pm} = (A_3 - A_4 \langle U_{E\theta} \pm \sqrt{3}U_{E\epsilon} \rangle / 4) \langle S \rangle_T,$$

где γ_n - ядерное гиромангнитное отношение, $\langle \dots \rangle_T$ означает квантово-статистическое среднее, а $\langle \dots \rangle$ - соответственно квантовое ($\omega\tau \gg 1$) или квантово-статистическое среднее ($\omega\tau \ll 1$), $\langle S \rangle_T \equiv | \langle S \rangle_T |$.

Расщепленным орбитальным состояниям иона $Mn^{3+}(B)$ отвечают растянутые вдоль оси z , x или y кислородные октаэдры. Тип растяжения в основном состоянии определяется симметрией октапозиции в литиевом феррите. Собственные значения операторов $U_{E\theta}$ и $(-U_{E\theta} \pm \sqrt{3}U_{E\epsilon})/2$ в указанных состояниях равны

$$1, -1/2, -1/2 (z); \quad -1/2, 1, -1/2 (x); \quad -1/2, -1/2, 1 (y).$$

При низких температурах ($k_B T \ll E$) заселено лишь основное состояние ионов $Mn^{3+}(B)$. В результате из низкотемпературного спектра могут быть непосредственно определены параметры гамильтониана (1)

$$A_1 = c/2, \quad A_2 = \Delta/2 = -\Delta_{\pm}, \quad A_3 = (h + 2d)/6, \quad A_4 = 2(h - d)/3, \quad (4)$$

где рассмотрены позиции с растянутым вдоль оси z кислородным октаэдром ($d_+ = d_- = d$). В соответствии с данными работы [2] имеем

$$A_1 = -211,15, \quad A_2 = 52, \quad A_3 = 2,85, \quad A_4 = -0,6 \text{ МГц.}$$

Рассмотрим вначале эффект сужения полосы поглощения в магнитном поле с ростом температуры. Опустим для простоты в частотах ЯМР (3) малые слагаемые, обусловленные H_{HF}^{trig} и H_Q :

$$\omega_k = (A_1^2 + A_2^2 p^2 / 2 + A_2 p (A_1 + A_2 p / 4) (3n_k^2 - 1))^{1/2} \langle S \rangle_T, \quad n = M/|M|, \quad (5)$$

где $k = x, y, z$ в зависимости от типа растяжения кислородного октаэдра в занимаемой Mn^{3+} октапозиции, а p - параметр, характеризующий величину этой деформации:

$$p \equiv p(T) = (1 - \exp\{-E/(k_B T)\}) / (1 + 2 \exp\{-E/(k_B T)\}), \quad \omega \tau \ll 1. \quad (6)$$

Верхний, ω_{max} , и нижний, ω_{min} , края полосы поглощения достигаются при направлениях намагниченности n , отвечающих значениям $n_k = 1$ и 0 , то есть для $M \parallel [001], [110]$...

$$\omega_{max} = |A_1 - A_2 p(T) / 2| \langle S \rangle_T, \quad \omega_{min} = |A_1 + A_2 p(T)| \langle S \rangle_T. \quad (7)$$

Таким образом, полная ширина поглощения ЯМР при случайном распределении намагниченности различных монокристаллов во внешнем поле составляет $\sim (3/2) A_2 \langle S \rangle_T p(T)$. С ростом температуры до 300 К соответствующее уменьшение $\langle S \rangle_T$ оказывается порядка 7%, и, таким образом, эффект сужения спектра определяется в основном температурной зависимостью параметра тетрагональности $p(T)$ (6). Предложенная модель достаточно хорошо объясняет наблюдаемый эффект при разумных величинах расщепления орбитального дублета $E \sim 10^2$ К низкосимметричным полем литиевой подрешетки.

Квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению частот переходов (3) между различными ядерными подуровнями m_I

$$\delta\omega(m_I - 1 \rightarrow m_I) = (3C/2) \langle U_{E\theta} \rangle (3\beta_z^2 - 1)(m_I - 1/2), \quad (8)$$

где рассмотрен тот же, что и в (4), тип октапозиций, а β_i - направляющие косинусы оси квантования ядерного спина. Направления намагниченности M и ядерного спина I в общем случае не совпадают из-за существенного анизотропного сверхтонкого взаимодействия

$$\beta_z \cong n_z [A_1 + A_2 \langle U_{E\theta} \rangle] / (A_1^2 + A_2^2 \langle U_{E\theta} \rangle^2 (1 + 3n_z^2) / 4 + A_1 A_2 \langle U_{E\theta} \rangle (3n_z^2 - 1))^{1/2}.$$

В результате для $\delta\omega$ в случае $M \parallel [111]$ получаем

$$\begin{aligned} \delta\omega(m_I - 1 \rightarrow m_I) &= 3C(A_2 p^2 (A_1 + A_2 p / 4) / (A_1^2 + A_2^2 p^2 / 2)) (m_I - 1/2) \cong \\ &\cong 3C(A_2 p^2 / A_1) (m_I - 1/2). \end{aligned} \quad (9)$$

Видно, что квадрупольный вклад в ширину пиков спектра ЯМР при направлении намагниченности вдоль тригональных осей (в отсутствие внешнего магнитного поля) должен падать с ростом температуры как $p^2(T)$. Это объясняет наблюдаемое уменьшение ширины пиков в спектре ЯМР ионов $Mn^{3+}(B)$.

В заключение отметим, что рассмотренный эффект может иметь место и для широкого класса систем с ЯТ ионами, чье орбитальное вырождение

снимается случайными кристаллическими полями. Отличие от рассмотренной ситуации при этом может быть существенным для интенсивности спектра в центре полосы поглощения. Здесь из-за распределения случайных полей могут уже при низких температурах заметную роль играть центры с энергией расщепления E порядка T .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08035) и Международного научного фонда.

-
1. И.Б.Берсукер, В.З.Полингер, Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах, М.: Наука, 1983.
 2. А.А.Шемяков, В.А.Клочан, ЖЭТФ 101, 1014 (1992).
 3. F.S.Ham, In: *Electron Paramagnetic Resonance*, Ed. S.Geschwind, Plenum Press, New York, 1972, pp.1-119.
 4. М.А.Иванов, В.Я.Митрофанов, А.Я.Фишман, А.А.Шемяков, ФТТ 32, 433 (1990).