

ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ В КУБИЧЕСКИХ МАГНЕТИКАХ С ОРБИТАЛЬНО ВЫРОЖДЕННЫМИ ЦЕНТРАМИ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

© М.А.Иванов, В.Я.Митрофанов, Л.Д.Фальковская,
А.Я.Фичман, Б.С.Цукерблат

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 10 марта 1996 г.)

Исследованы особенности поведения динамического тензора диэлектрической проницаемости магнитных кристаллов с примесными ян-теллеровскими центрами, представляющими кластеры из $3d$ -ионов смешанной валентности. Такие кластеры благодаря сочетанию в вырожденном основном состоянии дипольного и незамороженного орбитального моментов могут приводить к аномальному возрастанию антисимметричных компонент тензора и, соответственно, эффектов Фарадея и магнитного кругового дихроизма. При этом указанные эффекты имеют место и в нетрадиционном для «диэлектрического» вклада интервале частот: в инфракрасной и далекой инфракрасной областях. Показано, что рассматриваемые спектры эффектов Фарадея и магнитного кругового дихроизма являются резко анизотропными и сильно зависящими от дисперсии случайных кристаллических полей на ян-теллеровских кластерах.

В настоящей работе проведен теоретический анализ эффекта Фарадея ($\Delta\Phi$) и магнитного кругового дихроизма (МКД) в кубических магнетиках с кластерами смешанной валентности (СВ), основное состояние которых орбитально вырождено. Такие кластеры из нескольких магнитных $3d$ -ионов с локализованным на них избыточным зарядом возникают в кристаллах при неэквивалентных замещениях или при наличии анионных (катионных) вакансий. Снятие орбитального вырождения на кластере может приводить к неоднородному распределению избыточного заряда q между магнитными ионами и как следствие к появлению дополнительного дипольного момента у кластера в основном состоянии. Указанный дипольный момент кластера оказывается сравнительно большим $\sim qR_0$, где R_0 — расстояние между источником избыточного заряда и ближайшими к нему $3d$ -ионами кластера. Если при этом кластер обладает также незамороженным в основном состоянии орбитальным моментом, то можно ожидать аномального возрастания антисимметричных компонент динамического тензора диэлектрической проницаемости и, соответственно, $\Delta\Phi$ и МКД, обусловленных примесными центрами в магнитном кристалле.

Интерес к $\Delta\Phi$ и МКД в кристаллах с орбитально вырожденными центрами связан также с тем, что эти эффекты позволяют получить

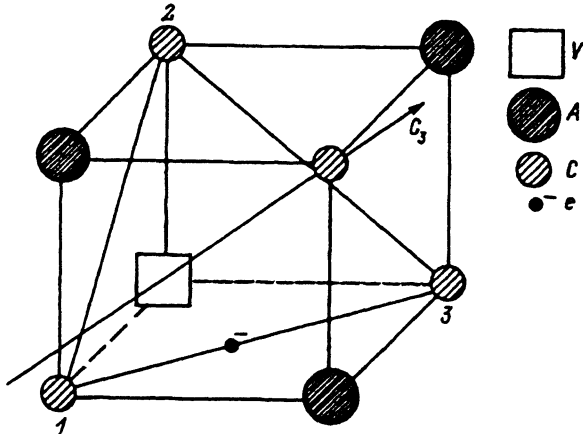


Рис. 1. Кластер СВ вблизи анионной вакансии, образованный катионами в октапозиции шпинели с локализованным на них электроном.
 V — вакансия, C — катион, A — анион, e — электрон.

важную дополнительную информацию о распределении энергий расщепления примесных состояний. В случае МКД это относится, например, к диапазону частот, где резонансные переходы при обычном поглощении не наблюдаются в силу доминирующего вклада релаксационных процессов. В то же время, в отличие от поглощения электромагнитного излучения и звука (см., например, [1-4]), детальное исследование указанных эффектов, существенных для систем с ионами СВ, не проводилось.

Особое внимание в работе уделено анализу зависимости ЭФ и МКД (их дисперсионных характеристик) от угла между намагниченностью и кристаллографическими осями, а также от ширины распределения случайных кристаллических полей в магнетике.

В качестве объектов исследования выбраны кластеры СВ тригональной симметрии в решетке шпинели (рис. 1) с большим внутриваграночным интегралом переноса b избыточного заряда. Предполагается, аналогично [5-8], что возмущения, локализуя избыточный заряд, много меньше по абсолютной величине интеграла переноса b .

1. Дипольный момент кластера. Антисимметричные компоненты тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ik}(\omega)$

При анализе энергетического спектра кластера, представленного на рис. 1, выберем в качестве базисных такие состояния, которые отвечают локализации избыточного $e_g(t_{2g})$ -электрона или дырки на одном из трех магнитных ионов кластера с образованием электронной конфигурации $3d^{n\mp 1}$. Предполагается, что низший уровень энергии для ионов с такой конфигурацией двукратно вырожден по орбитальному квантовому числу (тригональный E -терм). Основное электронное состояние двух других магнитных ионов с конфигурацией $3d^n$ считается орбитально невырожденным. Тогда каждому из магнитных состояний рассматриваемой системы с заданным значением проекции M_S полного спина соответствует шесть орбитальных уровней кластера, кото-

рые могут быть классифицированы по неприводимым представлениям Γ группы симметрии C_{3v}

$$\Gamma = A_1 + A_2 + 2E. \quad (1)$$

Соответствующие волновые функции рассматриваемого комплекса могут быть представлены в виде [5,6]

$$\Phi_{\Gamma\mu} = \sum_{k=1}^3 \left(C_{\Gamma\mu,k}^{(\vartheta)} \varphi_k(E\vartheta) + C_{\Gamma\mu,k}^{(\varepsilon)} \varphi_k(E\varepsilon) \right), \quad (2)$$

где функции $\varphi_k(E\nu)$ представляют антисимметризованные произведения волновых функций ионов триады, в которой лишние $e_g(t_{2g})$ -электрон или дырка занимают позицию с номером k ($k = 1-3$), а соответствующий катион с конфигурацией $3d^{n\mp 1}$ находится в одном из вырожденных состояний $E\nu$ ($\nu = \vartheta, \varepsilon$).

Рассмотрим для определенности комплекс с t_{2g} -дыркой и ограничимся спектром состояний с максимальной проекцией M_{\max} полного спина системы. Именно среди этой группы состояний находится основной уровень комплекса, так как наибольшее понижение энергии за счет туннелирования t_{2g} -дырки между магнитными ионами комплекса имеет место в случае параллельной ориентации их спинов. Соответствующие выражения для энергий основного и низших возбужденных состояний триады при $M = M_{\max}$ имеют вид [6]

$$E(A_1) = h_0 + b_1 - 2b_2,$$

$$E(A_2) = -h_0 + b_1 + 2b_2,$$

$$E_{\mp}(E) = -b_1/2 \mp \left\{ [h_0 + b_2]^2 + (1.5b_1)^2 \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

где энергии отсчитываются от основного ферромагнитного состояния кристалла без учета спин-орбитального взаимодействия; двукратно вырожденные уровни энергии $E_-(E)$ и $E_+(E)$ относятся к повторяющимся E -представлениям из набора (1); b_1 и b_2 — интегралы переноса, h_0 — величина низкосимметричного кристаллического поля на ионе с конфигурацией $3d^{n+1}$.

Видно, что при значениях $h_0 > 0$ и $b_1/b_2 \sim 1/2$ низшим в комплексе оказывается двукратно вырожденное состояние с энергией $E_-(E)$ [6]. Дипольный момент рассматриваемых комплексов с вырожденным основным состоянием (тригональный E -терм) может быть описан следующими операторами [8]:

$$P_x = -\sqrt{3m_x p_0} (\mathcal{U}_{E\vartheta} - \sqrt{3}\mathcal{U}_{E\varepsilon}), \quad P_y = -\sqrt{3m_y p_0} (\mathcal{U}_{E\vartheta} + \sqrt{3}\mathcal{U}_{E\varepsilon}),$$

$$P_z = 2\sqrt{3m_z p_0} \mathcal{U}_{E\vartheta}, \quad \mathcal{U}_{E\vartheta} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{U}_{E\varepsilon} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad p_0 = \beta q R, \quad (4)$$

где β — фактор редукции ($\beta \leq 1$) [6], величина которого зависит от соотношения между низкосимметричным полем h_0 источника избыточного заряда и интегралом переноса b , \mathbf{m} — единичный вектор, направленный вдоль тригональной оси кластера, координатная система x, y, z связана с осями четвертого порядка кубического кристалла. Орбитальные операторы $\mathcal{U}_{E\vartheta}$ и $\mathcal{U}_{E\epsilon}$ — заданы в пространстве функций $E\vartheta$ и $E\epsilon$ основного E -терма комплекса. Дипольный момент \mathbf{P} (4) лежит в плоскости, перпендикулярной тригональной оси кластера: $\mathbf{P}\mathbf{m} = 0$. Снятие орбитального вырождения на кластерах приводит к стабилизации в системе определенной конфигурации дипольных моментов, зависящей от доминирующего механизма расщепления основного состояния: спин-орбитального взаимодействия, случайных или внешних полей.

Выражения, аналогичные (4), имеют место и для операторов дипольного момента, описывающих переход с основного E -терма на низшие возбужденные уровни кластера с энергиями $E(A_1)$, $E(A_2)$, $E_+(E)$ (3). При этом меняются лишь соответствующие факторы редукции $\beta \rightarrow \beta(E \rightarrow \Gamma_i)$ и вид операторов $\mathcal{U}_{E\vartheta}$ и $\mathcal{U}_{E\epsilon}$.

Наличие существенных дипольных моментов на кластерах смешанной валентности приводит к соответствующей перенормировке за счет примесей тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega)$. При этом в случае незамороженного орбитального момента кластера могут аномально возрастать антисимметричные компоненты $\epsilon_a(\omega)$ тензора $\epsilon_{ij}(\omega)$

$$\epsilon_a(\omega) = -2\pi i \sum_{r=1}^4 \sum_s \left(\langle\langle P_{\bar{x},rs} | P_{\bar{y},rs} \rangle\rangle_{\omega} - \langle\langle P_{\bar{y},rs} | P_{\bar{x},rs} \rangle\rangle_{\omega} \right), \quad (5)$$

где индекс s нумерует примесные кластеры с заданным типом r тригональной оси (оси $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$ в кубическом кристалле), символ $\langle\langle \dots | \dots \rangle\rangle_{\omega}$ — означает фурье-образ двухвременной функции Грина [9], а черта над индексами \bar{x} и \bar{y} указывает на использование системы координат с осью \bar{z} , параллельной направлению намагниченности \mathbf{M} кристалла.

Для электромагнитной волны, распространяющейся вдоль намагниченности \mathbf{M} среды, собственные значения волновых векторов с правой и левой круговой поляризациями равны [10,11]

$$k_{\pm} = k_0 \left([\epsilon(\omega) \mp \epsilon_a(\omega)] [\mu(\omega) \mp \mu_a(\omega)] \right)^{1/2}, \quad k_0 = \omega/c, \quad (6)$$

где c — скорость света, $\epsilon(\omega)$ и $\mu(\omega)$ — симметричные (диагональные) компоненты тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей, а $\epsilon_a(\omega)$ и $\mu_a(\omega)$ — антисимметричные (недиагональные).

Будем полагать, что исследуемые ЭФ и МКД определяются перенормировкой диэлектрической проницаемости за счет примесных кластеров. Тогда выражение для комплексного удельного вращения Φ плоскости поляризации электромагнитного излучения может быть представлено в виде

$$\Phi = (k_+ - k_-)/2,$$

$$\Phi = k_0 (\mu(\omega)\epsilon(\omega))^{1/2} \left\{ (1 + \epsilon_a(\omega)/\epsilon(\omega))^{1/2} - (1 - \epsilon_a(\omega)/\epsilon(\omega))^{1/2} \right\} / 2,$$

$$\varepsilon_\alpha(\omega) = -i\pi p_0^2 \sum_{\tau=1}^4 \sum_s C_\tau(n) \left[\langle \langle \mathcal{U}_{E\vartheta,rs} | \mathcal{U}_{E\varepsilon,rs} \rangle \rangle_\omega - \langle \langle \mathcal{U}_{E\vartheta,rs} | \mathcal{U}_{E\varepsilon,rs} \rangle \rangle_{-\omega} \right],$$

$$C_\tau(n) = 12\sqrt{3} \left(m_x^{(\tau)} m_y^{(\tau)} n_z + m_x^{(\tau)} m_z^{(\tau)} n_y + m_z^{(\tau)} m_y^{(\tau)} n_x \right), \quad n = M/|M|. \quad (7)$$

Для анализа выражений (6), (7) необходимо конкретизировать механизмы расщепления собственных состояний кластера и релаксации орбитальной подсистемы.

2. ЭФ и МКД в частотном диапазоне, отвечающем расщеплению основного состояния кластеров СВ

Рассмотрим здесь вклад в $\varepsilon_\alpha(\omega)$, связанный со снятием вырождения на основном состоянии кластера. Главными механизмами, определяющими расщепление низшего E -терма, являются спин-орбитальное взаимодействие ($\mathcal{H}^{(SO)}$) и случайные кристаллические поля ($\mathcal{H}^{(rand)}$). Гамильтониан, описывающий энергию изолированного примесного центра с тригональной осью τ , можно представить в виде

$$\mathcal{H}_\tau = \sum_{\Gamma\mu} \nu_\tau(\Gamma\mu) \mathcal{U}_{\Gamma\mu} = \mathcal{H}_\tau^{(SO)} + \mathcal{H}^{(rand)}, \quad (8)$$

$$\mathcal{H}_\tau^{(SO)} = \sqrt{3}\lambda \left(m_x^{(\tau)} m_y^{(\tau)} n_z + m_x^{(\tau)} m_z^{(\tau)} n_y + m_z^{(\tau)} m_y^{(\tau)} n_x \right) \mathcal{U}_{A_2} +$$

$$+ D \left(\mathcal{U}_{E\vartheta} (2n_z^2 - n_x^2 - n_y^2) + \sqrt{3} \mathcal{U}_{E\varepsilon} (n_x^2 - n_y^2) \right) / 2, \quad \mathcal{U}_{A_2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$\mathcal{H}^{(rand)} = h_{E\vartheta} \mathcal{U}_{E\vartheta} + h_{E\varepsilon} \mathcal{U}_{E\varepsilon}, \quad (10)$$

где λ и D — константы спин-орбитального взаимодействия первого и второго порядков на кластере, n_x , n_y , n_z — направляющие косинусы намагниченности, $h_{E\vartheta}$ и $h_{E\varepsilon}$ — компоненты двумерного случайного кристаллического поля на ян-теллеровском (ЯТ) кластере. Характерные значения параметров $\mathcal{H}^{(SO)}$ и $\mathcal{H}^{(rand)}$ составляют $\lambda \sim (10-10^2)$, $D \sim (1-10)$, $h_{E\vartheta}$ и $h_{E\varepsilon} \sim (10-10^2) \text{ см}^{-1}$ [6,12]. В результате энергии расщепления \mathcal{E} вырожденных основных состояний кластеров СВ также лежат в области значений $\mathcal{E} \leq 10^2 \text{ см}^{-1}$, а обусловленные такими кластерами ЭФ и МКД должны проявляться в инфракрасной и далекой инфракрасной областях спектра.

При рассмотрении релаксационных процессов ограничимся взаимодействием вырожденного терма с фононами¹

$$\mathcal{H}_{ph} = \sum_s \sum_\nu (V_{\nu,E\vartheta} \mathcal{U}_{E\vartheta} + V_{\nu,E\varepsilon} \mathcal{U}_{E\varepsilon}) (a_\nu + a_{-\nu}^\dagger) \exp(ikR_s), \quad \nu = j, k, \quad (11)$$

¹ Взаимодействие с магнонами можно не учитывать, поскольку возбуждение спиновых волн должно приводить к изменению проекции полного спина и соответственно энергии примесного комплекса на большую величину, пропорциональную интегралам переноса $b_{1,2}$.

где a_ν и $a_{-\nu}^\dagger$ — операторы уничтожения и рождения фононов j -ой ветви спектра с волновым вектором \mathbf{k} , $V_{\nu, E\mu}$ — параметры вибронного взаимодействия для ЯТ кластера.

В дальнейшем при расчетах удобно перейти от базисных функций $\Phi_{E\mu}$ основного состояния комплекса к функциям $\Psi_E^{(\mp)}$, диагонализующим гамильтониан (8) и, соответственно, заменить орбитальные операторы $\mathcal{U}_{\Gamma\mu}$ на обычные двумерные операторы $\tau_\zeta, \tau^+, \tau^-$: (см., например, [9])

$$\mathcal{H}_r = \mathcal{E}_r \tau_\zeta, \quad \mathcal{E}_r = \left\{ (V_r(E\vartheta))^2 + (V_r(E\varepsilon))^2 + (V_r(A_2))^2 \right\}^{1/2},$$

$$\mathcal{U}_{\Gamma\mu} = \gamma(\Gamma\mu)\tau_\zeta + A(\Gamma\mu)\tau^+ + A^*(\Gamma\mu)\tau^- \quad (\Gamma\mu = E\vartheta, E\varepsilon, A_2). \quad (12)$$

Тогда выражение для комплексного ЭФ (5) преобразуется к следующему виду:

$$\Phi \cong -(\pi/4)k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} p_0^2 \sum_s \sum_{r=1}^4 C_r(n) \gamma_{rs}(A_2) \left[\langle\langle \tau_{rs}^+ | \tau_{rs}^- \rangle\rangle_\omega - \langle\langle \tau_{rs}^+ | \tau_{rs}^- \rangle\rangle_{-\omega} \right],$$

$$\gamma_{rs}(A_2) = V_r(A_2)/\mathcal{E}_{rs} = \sqrt{3}\lambda \left(m_x^{(r)} m_y^{(r)} n_z + m_x^{(r)} m_z^{(r)} n_y + m_z^{(r)} m_y^{(r)} n_x \right) / \mathcal{E}_{rs}.$$

Функции Грина, входящие в выражение (13), могут быть получены во втором порядке теории возмущений по отношению к гамильтониану (11) с использованием стандартной процедуры расщепления цепочки уравнений движения по операторам рождения и уничтожения фононов [9]

$$\langle\langle \tau_{rs}^+ | \tau_{rs}^- \rangle\rangle_\omega - \langle\langle \tau_{rs}^+ | \tau_{rs}^- \rangle\rangle_{-\omega} = 2\langle\tau_{xi,rs}\rangle \left[\left(\omega + \mathcal{E}_{rs} - \Sigma_r(\omega) - \Sigma'_r(\omega + \mathcal{E}_{rs}) \right)^{-1} + \left(\omega - \mathcal{E}_{rs} - \Sigma_r(\omega) - \Sigma'_r(\omega - \mathcal{E}_{rs}) \right)^{-1} \right], \quad \langle\tau_{xi,rs}\rangle = -(1/2) \text{th}(\mathcal{E}_{rs}/(2T)), \quad (14)$$

где $\Sigma_r(\omega)$ и $\Sigma'_r(\omega \mp \mathcal{E}_{rs})$ — операторы собственной энергии, связанные с однофононными процессами.

Соответствующие выражения для величин $\Sigma_r(\omega)$ и $\Sigma'_r(\omega \mp \mathcal{E}_{rs})$ имеют следующий вид:

$$\Sigma_r(\omega) = 2\omega \sum_\nu |\Delta_{r\nu}|^2 (1 + 2n_\nu) / (\omega^2 - \omega_\nu^2),$$

$$\Sigma'_r(\omega \mp \mathcal{E}_{rs}) = \omega \sum_\nu |d_{r\nu}|^2 (1 + 2n_\nu) / [(\omega \mp \mathcal{E}_{rs})^2 - \omega_\nu^2],$$

$$\Delta_{r\nu} = \sum_\mu V_{\nu, E\mu} A_r(E\mu), \quad d_{r\nu} = \sum_\mu V_{\nu, E\mu} \gamma_r(E\mu), \quad (15)$$

где ω_ν и n_ν — энергия и средние числа заполнения для фонона j -й ветви спектра с волновым вектором \mathbf{k} . Видно, что собственно-энергетические операторы $\Sigma_r(\omega)$ и $\Sigma'_r(\omega \mp \mathcal{E}_{rs})$ зависят от угла между

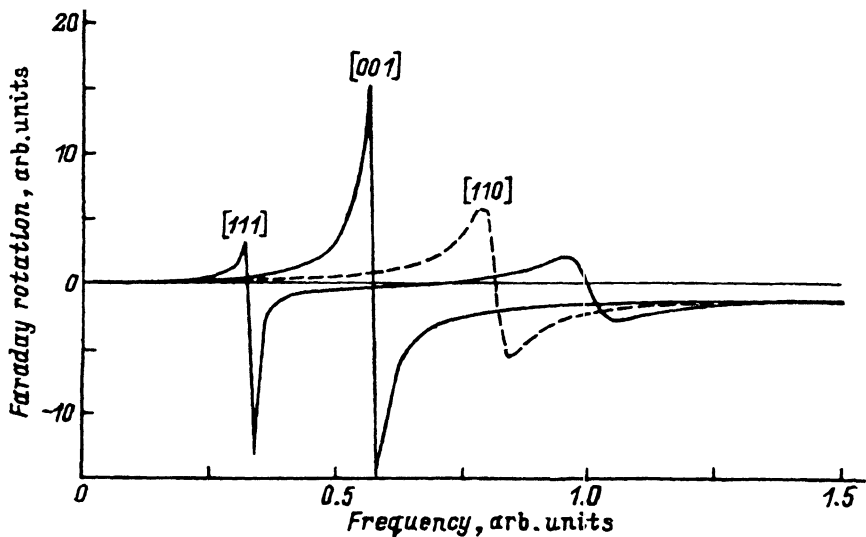


Рис. 2. Частотные зависимости примесного вклада в ЭФ в отсутствие случайных полей для направлений намагниченности, параллельных кристаллографическим осям [001], [111] и [110].

направлением тригональной оси комплекса и намагниченностью кристалла и вносят, таким образом, дополнительный вклад в анизотропию ЭФ и МКД.

Частотная и угловая зависимости этих эффектов определяются главным образом поведением мнимых частей функций $\Sigma_r(\omega)$ и $\Sigma'_r(\omega \mp \varepsilon_{rs})$. Соответствующие оценки для них дают

$$\text{Im } \Sigma_r(x) = (1/2)[1 + \gamma_r^2(A_2)]\Gamma(x), \quad \text{Im } \Sigma'_r(x) = [1 - \gamma_r^2(A_2)]\Gamma(x),$$

$$\Gamma(x) = \pi x \sum_{\nu} |V_{\nu, E\mu}|^2 (1 + 2n_{\nu}) \delta(x^2 - \omega_{\nu}^2) = \text{cth}[x/(2T)] V_E^2 x^3 / \omega_D^4,$$

где V_E — константа ЯТ связи комплекса в вырожденном основном состоянии с E_g -деформациями, ω_D -дебаевская частота для фононов.

При анализе выражений (13)–(16) остановимся на наиболее характерных особенностях ЭФ и МКД: их частотных и угловых зависимостях, изменении формы спектров с ростом дисперсии случайных кристаллических полей в системе.

1) Частотные и угловые зависимости ЭФ. Рассмотрим вначале особенности ЭФ в исследуемой системе, пренебрегая случайными кристаллическими полями на примесных кластерах СВ. При этом энергия расщепления ε_r (12) основного E -терма указанных кластеров определяется спин-орбитальными взаимодействиями и характеризуется следующей угловой зависимостью от направления p намагниченности в кристалле

$$\varepsilon_r = \left[3\lambda^2 (m_x^{(r)} m_y^{(r)} n_z + m_x^{(r)} m_z^{(r)} n_y + m_z^{(r)} m_y^{(r)} n_x)^2 + D^2 (1 - 3 \sum_{i < j} n_i^2 n_j^2) \right]^{1/2} \quad (17)$$

Расчеты зависимости примесного вклада в $\Delta\Phi$ от частоты представлены на рис. 2 для симметричных направлений намагниченности [001], [111] и [110] в кубическом магнетике. В качестве безразмерного параметра частоты взято отношение ω к λ , т.е. к максимальному возможному расщеплению основного дублета за счет линейного спин-орбитального взаимодействия. Отметим, что как здесь, так и далее при численных расчетах использован один и тот же набор значений T , D и v ($v = (V_E\lambda)^2/\omega_D^4$): $T/\lambda = 0.1$, $v = 0.05$, $D/\lambda = 0.05$.

Видно, что даже для направления [111] результирующее поведение дисперсионной кривой определяется наложением двух частотных зависимостей: от центров с тригональной симметрией [111] и центров с тригональными осями $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$. Для произвольного же направления намагниченности все четыре типа кластеров СВ дают различные вклады в $\Delta\Phi$.

Характерные асимптотические дисперсионные зависимости $\Delta\Phi$ для областей частот $\omega \ll \lambda$ и $\omega \gg \lambda$ при $\mathcal{E}_r/T \ll 1$ и $D = 0$ имеют вид

$$\operatorname{Re} \Phi \sim k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} \kappa \omega / \lambda, \quad \omega \ll \lambda, \quad (18)$$

$$\operatorname{Re} \Phi \sim -k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} \kappa \lambda / \omega, \quad \omega \gg \lambda,$$

где $\kappa = c_{JT} p_0^2 / T$ — статическая диэлектрическая восприимчивость примесной подсистемы (κ / c_{JT} — поляризуемость кластера СВ), c_{JT} — объемная концентрация ЯТ кластеров.

В области резонансного поведения дисперсионной кривой, когда $\omega \cong \mathcal{E}_r$, можно получить следующую оценку экстремального значения удельного вращения Φ :

$$\operatorname{Re} \Phi \sim k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} \kappa \lambda / \Gamma(\omega) = k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} \kappa \lambda \omega_D^4 / (V_E^2 \omega^3). \quad (19)$$

Видно, что исследуемый диэлектрический вклад в $\Delta\Phi$ может оказаться весьма заметным в инфракрасной и далекой инфракрасной областях частот при сравнительно малых концентрациях кластеров СВ. В частности, это относится к системам с $3d$ -ионами смешанной валентности (см., например, [10,12]), где обнаружены характерные для ЯТ примесей особенности поведения резонансного поля и ширины ФМДР при концентрациях $c_{JT} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Типичные зависимости величины $\Delta\Phi$ от направления намагниченности (и, соответственно, направления распространения электромагнитных волн) относительно кристаллографических осей представлены на рис. 3 для нескольких характерных значений частоты ω . Рассмотрено изменение \mathbf{n} в плоскости $(1\bar{1}0)$. Видно, что в отсутствие случайных полей имеет место резко анизотропный $\Delta\Phi$, что особо четко выражено в области частот $\omega \ll \lambda$.

С ростом температуры $\Delta\Phi$ уменьшается, что связано с выравниванием заселенностей расщепленных состояний (падением $\langle \tau_{\zeta, r_s} \rangle$) и увеличением обратного времени релаксации $\Gamma(x)$ орбитальной подсистемы.

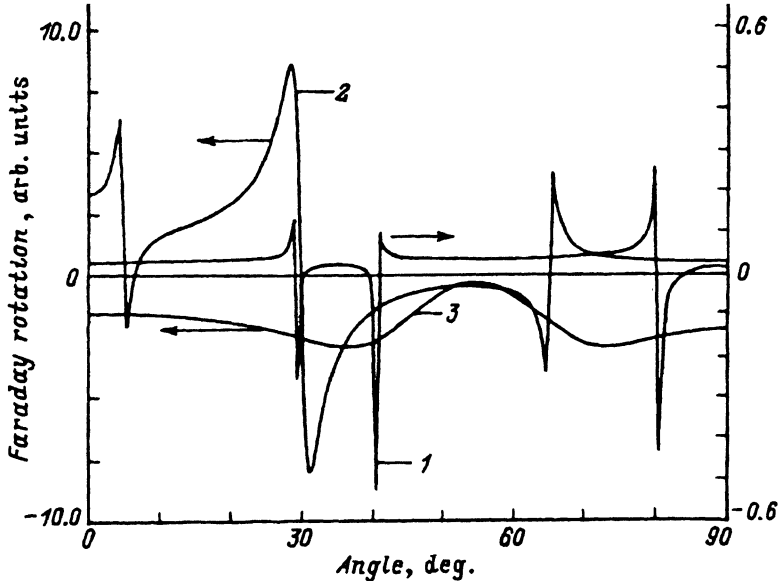


Рис. 3. Зависимость примесного вклада в ЭФ от угла между намагниченностью, лежащей в плоскости $(1\bar{1}0)$, и осью $[001]$ при различных частотах в отсутствие случайных полей в системе.
 ω/λ : 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 1.

Существенное влияние на ЭФ оказывают случайные кристаллические поля. За счет обусловленного ими усреднения по величинам расщепления основного дублета снижается анизотропия исследуемых свойств, в целом уменьшается величина ЭФ (см. рис. 4 и 5). Так, например, в случае дисперсий случайных полей Δ , превосходящих спин-орбитальное взаимодействие λ , для величины $\text{Re } \Phi$ имеем

$$\text{Re } \Phi \cong (3\pi/4)k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} \kappa(\lambda T/\Delta^2) \sum_{r=1}^4 (\text{nm}^{(r)})^2 F_r(\omega),$$

$$F_r(\omega) = (\omega/T) \ln |\Delta^2/(\omega^2 - \varepsilon_r^2)|, \quad T > \Delta; \quad F_r(\omega) = 2 \ln \left| \frac{\omega + \varepsilon_r}{\omega - \varepsilon_r} \right|, \quad T < \Delta, \quad (20)$$

где $\varepsilon_r = |\lambda(\text{nm}^{(r)})|$. Видно, что величина ЭФ падает с ростом дисперсии как $1/\Delta^2$, а сам ЭФ в широком диапазоне частот перестает зависеть от направления намагниченности.

2) Частотные и угловые зависимости МКД. Вклад кластеров СВ в эффект МКД связан с резонансным поглощением электромагнитного излучения одной круговой поляризации при переходах между уровнями расщепленного основного состояния кластера. Интерес к МКД в значительной степени определяется тем обстоятельством, что он позволяет получать информацию о распределении энергий расщепления примесных состояний в том диапазоне частот, где при обычном поглощении это невозможно в силу доминирующего вклада релаксационных процессов.

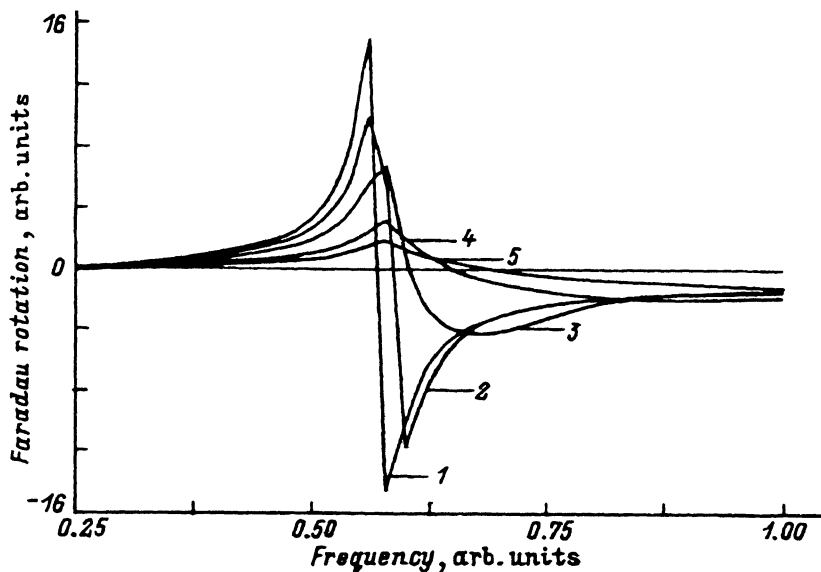


Рис. 4. Частотные зависимости $\Theta\Phi$ при различных значениях дисперсии случайных кристаллических полей ($M[001]$).
 Δ/λ : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.25, 4 — 0.5, 5 — 0.75.

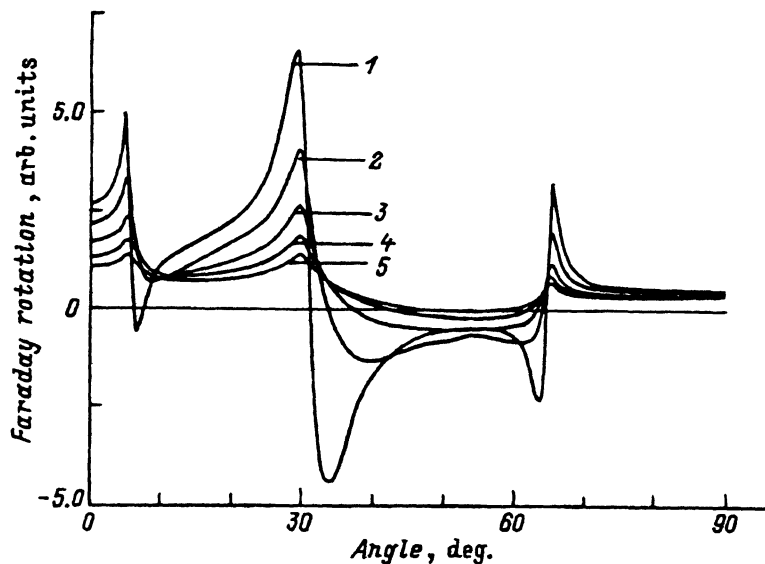


Рис. 5. Угловые зависимости $\Theta\Phi$ на частоте $\omega = 0.5\lambda$ при различных значениях дисперсии случайных кристаллических полей.
 Δ/λ : 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5.

Рассмотрим вначале особенности поведения МКД в системах, где случайные кристаллические поля пренебрежимо малы. Характерные частотные и угловые зависимости МКД-поглощения приведены на рис. 6 (кривые 1-3) и рис. 7 (кривые 1-3). Видно, что спектр МКД имеет ярко выраженный резонансный характер, при этом ширина представ-

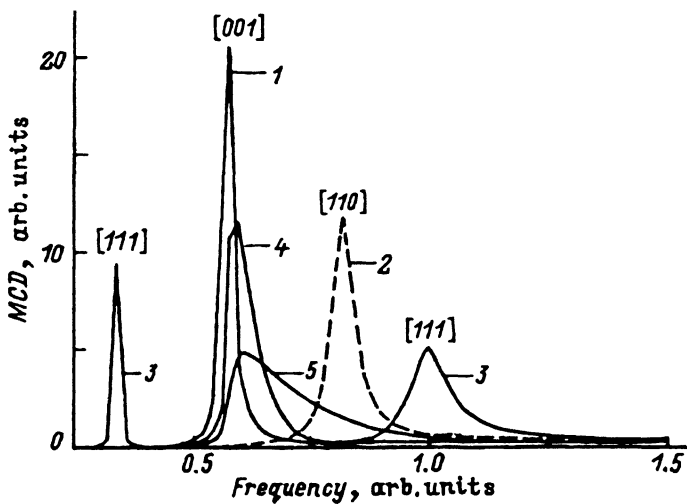


Рис. 6. Частотные зависимости примесного вклада в МКД для направлений намагниченности, параллельных кристаллографическим осям [001], [111] и [110]. Δ/λ : 1-3 — 0, 4 — 0.2, 5 — 0.4.

вленных в нем резонансных пиков $\Gamma(\omega)$ растет с увеличением частоты как $\omega^3 \text{cth}(\omega/2T)$. Общее число резонансных пиков на дисперсионной кривой зависит от направления намагниченности M . Максимальное количество их равно четырем, что отвечает числу типов тригональных осей в кристалле. В случае направлений M , параллельных кристаллографическим осям, их оказывается два для осей типа [111] и один — для осей [001], [110].

Максимумы на угловых зависимостях МКД также связаны с резонансным поглощением электромагнитного излучения. Их положение при заданной частоте ω определяется выполнением условий резонанса $\mathcal{E}_r = \omega$ при изменении угла между намагниченностью и кристаллографическими осями (например, при вращении образца вокруг направления M). В случае относительно малых частот $\omega \ll \lambda$ резонанс может иметь место (см. выражение (17)) лишь для направлений намагниченности, почти ортогональных тригональной оси кластера (направления [112] и [110] в плоскости $(1\bar{1}0)$). Соответствующая высота резонансного пика оказывается обратно пропорциональной частоте ω и имеет величину порядка $\omega_D^4 (V_E^2 \omega \lambda)$. В остальной области углов величина МКД мала, почти постоянна и пропорциональна $V_E^2 \omega^4 / (\lambda \epsilon_r \omega_D^4)$.

При частотах $\omega \sim \lambda$ угловая зависимость МКД оказывается более гладкой: пики выражены менее резко на общем фоне. Для интервала частот $\omega > \lambda$ угловая зависимость МКД определяется спадающими частями резонансных кривых и является сравнительно слабой $\sim \sum_r |\text{nm}^{(r)}|$.

Случайные поля по мере роста их дисперсии Δ могут существенно изменять поведение дисперсионных и угловых зависимостей МКД, приводя к частичному или полному сглаживанию их резонансного характера. Вначале это сказывается на форме резонансных пиков, причем учет слабых случайных полей ($\Delta < \lambda$) становится актуальным,

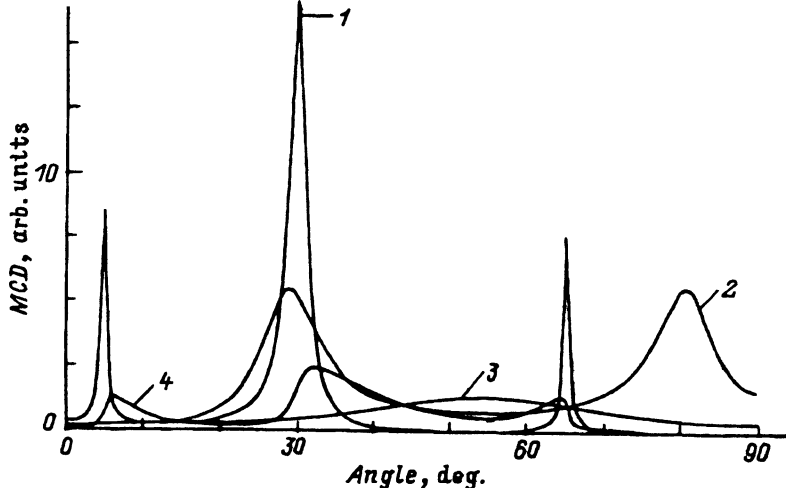


Рис. 7. Зависимости примесного вклада в МКД от угла в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$ между намагниченностью и осью $[001]$ при различных частотах. $\Delta = 0$, $\omega/\lambda = 0.5$ (1), 0.9 (2), 1.1 (3), $\Delta/\lambda = 0.3$, $\omega/\lambda = 0.5$ (4).

когда выполняется условие $\Delta^2 > \omega\Gamma(\omega)$ (т.е. $\Delta > |V_E\omega^2/\omega_D^2|$). В этом случае ширина пика частотной зависимости МКД определяется величиной дисперсии Δ , а его высота оказывается пропорциональной $\omega\lambda/\Delta^2$.

В случае дисперсий Δ , сопоставимых с параметром спин-орбитального взаимодействия λ , случайные поля существенно изменяют границы резонансной области в угловом и частотном диапазонах, а значит, и характер соответствующих зависимостей. При этом релаксационные процессы оказываются существенными лишь в узкой области спектра вблизи нижней границы поглощения кластера, где $\omega < \varepsilon_\tau$, и резонанс невозможен. В широком же интервале частот ω , превышающих величину ε_τ , спектр МКД при таких дисперсиях случайных полей может быть описан с помощью простых аналитических выражений, полученных при замене мнимых частей гриновских функций в (13) соответствующими дельта-функциями

$$\text{Im } \Phi \cong 3\pi^2 p_0^2 k_0 \left(\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \right)^{1/2} (\lambda/\omega) \text{th}(\omega/(2T)) \sum_{\tau=1}^4 (nm^{(\tau)})^2 G_\tau(\omega).$$

$$G_\tau(\omega) \cong \sum_s \delta(\omega - \varepsilon_{\tau s}) = (c_{JT}/2) \vartheta(\omega - \varepsilon_\tau) \omega f(\omega^2 - \varepsilon_\tau^2),$$

$$f(z) = \Delta^{-2} \exp\{-z/\Delta^2\}(a), \quad f(z) = (\Delta/2)(z + \Delta^2)^{-3/2}(b), \quad (21)$$

где $G_\tau(\omega)$ — плотность состояний для энергий расщепления кластера СВ с заданным типом тригональной оси, $\vartheta(z)$ — тэта-функция, а характер зависимости $f(z)$ связан с гауссовским (a) или лоренцевским (b) типом распределения случайных кристаллических полей [13].

Из выражения (21) видно, что форма спектра МКД в случайных полях может стать резко асимметричной, когда при четко выраженной нижней границе полосы поглощения имеет место плавное падение интенсивности линии с ростом частоты ω на ее высокочастотном краю. Такой характер спектра МКД качественно отличается от резких Λ -образных пиков, типичных для случая малых дисперсий ($\Delta/\lambda \rightarrow 0$).

Влияние роста дисперсии случайных полей на спектры МКД иллюстрируется кривыми 2, 3 на рис. 6 и кривой 4 на рис. 7, полученными с помощью численных расчетов. Видно, что случайные поля приводят к заметному размыванию резонансных областей для частотной и угловой зависимостей и сглаживанию соответствующих кривых.

Проведенное рассмотрение показало, что в магнитных кристаллах с ян-теллеровскими кластерами из $3d$ -ионов смешанной валентности может иметь место аномальная величина антисимметричных компонент тензора диэлектрической проницаемости в области частот, отвечающей инфракрасной и далекой инфракрасной областям. В связи с этим должны сильно изменяться спектральные характеристики ЭФ и МКД в таких системах. Соответствующие эффекты должны носить сильно анизотропный характер, причем с ростом дисперсии случайных кристаллических полей анизотропия спектров ЭФ и МКД уменьшается, как и сами величины указанных эффектов. Существенно, что рассмотренные здесь эффекты должны стать достаточно заметными уже при относительно малых концентрациях центров СВ, когда $c_{JT} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Представляло бы интерес проведение соответствующих экспериментальных исследований с целью проверки рассмотренных эффектов. В качестве объекта исследования можно было бы предложить, например, хромовые халькогенидные шпинели с неизо валентными замещениями или нестехиометрией, т.е. такие ферромагнитные соединения, для которых в спектрах ФМР наблюдались особенности, обусловленные центрами СВ [10,12]. Кроме того, для этих систем имеются экспериментальные данные, указывающие на наличие в спектрах ЭФ и МКД примесных линий [14]. Наличие таких линий всегда связано с тем или иным механизмом переноса заряда, и это еще раз указывает на то, что в указанных веществах имеются примесные комплексы со смешанной валентностью.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (проект MY1000, ISF), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-03-08035) и Международного фонда «Возрождение» (грант ISSEP SPU042026).

Список литературы

- [1] S. Hunklingen, W. Arnold. Phys. Acoustics / Ed. R.N. Thurson, W.A. Mason. Academic. N. Y. (1976). V. 12. P. 155.
- [2] J. Jacle. Z. Phys. **257**, 212 (1972).
- [3] В.Л. Гуревич, Д.А. Паршин. ФТТ **24**, 5, 1372 (1982); ЖЭТФ **83**, 6, 2301 (1982).
- [4] С.В.Малеев. ЖЭТФ. **79**, 11, 1995 (1980).
- [5] В.Я. Митрофанов, А.Я. Фишман. ФТТ **32**, 9, 2598 (1990).
- [6] М.А. Иванов, В.Я. Митрофанов, Л.Д. Фальковская, А.Я. Фишман. ФТТ **35**, 7, 2025 (1993).
- [7] В.Я. Митрофанов, А.Я. Фишман, Б.С. Цукерблат. Письма в ЖЭТФ **59**, 1, 46 (1994).

- [8] М.А. Иванов, В.Я. Митрофанов, А.Я. Фишман, Б.С. Цукерблат. ФТТ **37**, 7, 2025 (1995).
- [9] С.В. Тябликов. Методы теории магнетизма. М. (1989). 430 с.
- [10] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. Магнитные колебания и волны. М. (1994). 464 с.
- [11] Г.А. Смоленский, В.В. Леманов, Г.М. Недлин, М.П. Петров, Р.В. Писарев. Физика магнитных диэлектриков. Л. (1974). 454 с.
- [12] Н.И. Солин, Л.Д. Фальковская. ФТТ **36**, 8, 3090 (1994).
- [13] М.А. Ivanov, V.Ya. Mitrofanov, L.D.Falkovskaya, A.Ya. Fishman. J. Magn. Magn. Mater. **36**, 1, 26 (1983).
- [14] T.J. Coburn, F. Moser, R.K. Ahrenkiel, K.J. Teegarden. IEEE Trans. Magn. MAG-7, 3, 392 (1971).