

Федеральное агентство по образованию
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»
Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр
«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и
математическое обеспечение»

Е.С.Демидов, А.А.Ежевский, В.В.Карзанов

Магнитные резонансы в твёрдых телах

*Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации
«Новые материалы электроники и оптоэлектроники
для информационно-телекоммуникационных систем»*

Нижний Новгород

2007

*Учебно-методические материалы подготовлены в рамках
инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-
научный центр «Информационно-телекоммуникационные
системы: физические основы и математическое обеспечение»*

Демидов Е.С., Ежевский А.А., Карзанов В.В. Магнитные резонансы в твёрдых телах. Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2007, 127 с.

Предлагаемые учебно-методические материалы предназначены для научных сотрудников, аспирантов и студентов физических специальностей, которые интересуются принципами магнитных резонансов и возможностями их применения в научных исследованиях.

Данное пособие состоит из двух глав. Первая посвящена электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) с включением раздела о двойном электронно-ядерном резонансе (ДЭЯР). Вторая содержит описание ферромагнитного резонанса (ФМР). Изложение иллюстрируется как примерами измерений из литературы, так и некоторыми результатами из экспериментальной практики авторов.

Предисловие

Настоящие учебно-методические материалы посвящены радиоспектроскопии твёрдого тела. Как подчёркивал академик С. В. Вонсовский ещё в начале 60-х годов прошлого века, радиоспектроскопия в широком смысле этого слова объединяет собой большой круг процессов взаимодействия между электромагнитным полем и веществом в виде отдельных изолированных атомов или молекул (газов), в форме конденсированных фаз – жидкостей и кристаллов и даже биологических объектов. Характерным признаком этих процессов является принадлежность их к определённому интервалу длин волн (~ 1 мм – 10 см) или частот ($\sim 10^9 - 10^{11}$ с⁻¹), лежащих между далёкой инфракрасной областью и обычным радиочастотным диапазоном (ультракоротких волн - УКВ), т.е. в области так называемых сверхвысоких частот (СВЧ). В радиоспектроскопических явлениях между веществом и электромагнитным полем происходит обмен достаточно малыми квантами энергии $h\nu$, меньшими, чем кванты инфракрасного излучения. Именно вследствие того, что применяется малое возмущение исследуемого объекта, радиоспектроскопические исследования позволяют выявить тонкие детали разнообразных атомных образований, начиная от структуры электронной оболочки отдельных атомов и кончая структурой сложных электронно-ионных систем, в частности – кристаллов. Особое место по чувствительности и возможностям получения информации об исследуемом объекте занимают радиоспектроскопические методы исследования в условиях резонансного поглощения электромагнитного воздействия на вещество в присутствии внешнего медленно меняющегося магнитного поля – так называемые магнитные резонансы. В отличие от оптической спектроскопии, в которой рассматриваются переходы между атомными или молекулярными мультиплетами в магнитно-резонансных измерениях изучаются переходы внутри данного мультиплета. На возможность использования этих переходов как средства изучения вещества впервые обратил внимание Я. Г. Дорфман в 1923 г. При этом он дал качественное квантовое объяснение резонансного поглощения СВЧ излучения ферромагнетиками, которое было открыто ещё в 1911 г. В. К. Аркадьевым. В 1931 г. американский физик И. А. Раби использовал атомные и молекулярные пучки (направленные потоки атомов или молекул,двигающихся в вакууме) в магнитно-резонансных экспериментах вначале для измерения магнитных моментов ядер, а затем для измерения различных характеристик молекул, атомов и ядер. Предложенное И. А. Раби квантовомеханическое описание сверхтонкой структуры спектров в этих экспериментах в дальнейшем было применено при интерпретации спектров электронного парамагнитного

резонанса, открытого Е. К. Завойским в 1944 г. В дальнейшем получили развитие различные модификации магнитно-резонансных методов. В настоящее время существует несколько типов магнитных резонансов, связанных с наличием у электронов и ядер спинового момента количества движения: ядерный магнитный резонанс (ЯМР); электронный парамагнитный резонанс (ЭПР); двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР); оптически детектируемый ЭПР (ОДЭПР); ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР); ферромагнитный резонанс (ФМР или ФР); спин - волновой резонанс (СВР); антиферромагнитный резонанс (АФР). В предлагаемом вниманию студентов и научных сотрудников учебном пособии кратко изложены основы наиболее широко применяемых в радиоспектроскопии твёрдых тел магниторезонансные методы исследования ЭПР (вместе с ДЭЯР) и ФМР. Авторы пособия, начиная с середины 70-х годов прошлого века, применяли ЭПР - спектроскопию в лабораториях кафедр Электроники твёрдого тела и Физики полупроводников и оптоэлектроники физического факультета ННГУ для исследования примесных атомов группы железа в кремнии и соединениях A^3B^5 , радиационных дефектов в кремнии. Один из авторов (А. А. Ежевский) с применением ЭПР и ДЭЯР исследовал в лаборатории имени Зеемана в Нидерландах сложные дефекты кремния - комплексы из атомов или ионов группы железа и собственных дефектов в кремнии. В настоящее время оказалось плодотворным применение ЭПР для изучения дефектов в моноизотопном кремнии. Около 10 последних лет ЭПР применяется нами для изучения свойств гетероструктур с наночастицами кремния. Наконец, в последнее время, в связи с развитием нового научного направления – спинтроники и связанным с этим большим интересом к так называемым разбавленным магнитным полупроводникам нами (Е. С. Демидов, В. В. Карзанов), успешно применяется магнитнорезонансный метод ФМР для исследования свойств этих новых ферромагнетиков.

Данное учебное пособие состоит из двух глав. Первая посвящена ЭПР с включением раздела ДЭЯР. Вторая содержит в основном описание ФМР. В обеих частях изложение иллюстрируется как примерами измерений из литературы, так и некоторыми результатами из экспериментальной практики авторов.

В настоящее время имеется обширная учебная и научная литература по магниторезонансным методам, особенно, по ЭПР-спектроскопии. Обширные монографии известных учёных С. А. Альтшуллера и Б. М. Козырева [1], А. Абрагама и Б. Блини [2] дают основательное изложение теории метода и его многочисленных применений в экспериментальном исследовании ионов переходных элементов в твёрдых телах. Первые исследования переходных элементов и радиационных дефектов в полупроводниках суммированы в монографии Дж. Людвиг и Г. Вудбери [3]. Основы метода изложены в ряде книг учебной направленности, например, [4,5]. Цель настоящего пособия помочь

сориентироваться в многочисленной литературе. Последовательное изложение даже только ЭПР не возможно в одном пособии. Поэтому в первой части сначала в разделах 1.1 и 1.2 перечисляются возможности метода ЭПР и даётся краткое предварительное рассмотрение. Представляется спиновый гамильтониан, составляющий основу квантовомеханического описания. Показана его связь с тонкой и сверхтонкой структурой (ТС и СТС) спектров ЭПР. Описана характерная форма линий спектров. Представлены, важные для понимания свойств атомов переходных элементов в алмазоподобных полупроводниках и их ЭПР-спектроскопии, теория кристаллического поля и модель Людвиг-Вудбери. В следующем разделе 1.3 первой части даются теоретические основы метода от классической лармровской прецессии до применения матричного аппарата квантовой механики при описании ТС, СТС и суперсверхтонкой структуры (ССТС) спектров ЭПР. Показаны дополнительные возможности двойного электронно-ядерного резонанса.

Во второй части пособия описывается метод ФМР. Литература, посвящённая магнитному резонансу в ферромагнетиках, не столь обширна как в случае ЭПР. Изложение в значительной мере базируется на монографии [6] под редакцией С. В. Вонсовского, учебниках [5,7] и недавней обзорной статье [8]. В конце второй части приведены два раздела, в которых кратко излагается физика магнитных резонансов в ферромагнетиках и антиферромагнетиках, проводится сравнение с магнитным резонансом в ферромагнетиках.

Глава 1. Электронный парамагнитный резонанс

1.1. Возможности метода

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – резонансное поглощение энергии системой парамагнитных атомов, молекул или электронов проводимости, помещенных в постоянное магнитное поле. Поскольку парамагнетизм атомов и молекул главным образом обусловлен ненулевым суммарным спином электронных оболочек, а у электронов проводимости – просто наличием спина, то вместо ЭПР иногда употребляют термин электронный спиновый резонанс (ЭСР).

Парамагнитный резонанс был открыт, как уже отмечалось выше, Е. К. Завойским в 1944 г. при исследовании поглощения электромагнитного излучения на частоте 133 МГц в водном растворе медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), затем в наблюдениях ЭПР при более высоких частотах в парамагнитных кристаллах. В течение первого десятилетия после этого в ходе изучения явления и усовершенствования техники выяснились широкие возможности метода ЭПР.

Спектры ЭПР позволяют получить важную информацию о магнитных свойствах вещества, о химической связи и валентных состояниях в твёрдых телах, о динамических взаимодействиях между спинами и решёткой, о магнитных моментах ядер и т.д. ЭПР может применяться для исследования любых агрегатных состояний вещества и биологических объектов. В дальнейшем появились более сложные модификации ЭПР – двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), оптически детектируемый ЭПР – (ОДЭПР), акустический парамагнитный резонанс (АПР). Родственными ЭПР явлениями считаются ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ферромагнитный резонанс (ФМР).

Для монокристаллов, содержащих парамагнитные ионы, с помощью ЭПР можно получить следующую информацию:

- а) число неэквивалентных магнитных центров в элементарной ячейке монокристалла;
- б) ориентацию магнитных центров по отношению к кристаллографическим осям;
- в) симметрию ближайшего окружения парамагнитного иона;
- г) параметры основного и возбуждённых состояний парамагнитного иона;
- д) энергетическое расстояние между основным и возбуждённым уровнями;
- е) некоторые данные о ядре: спин, магнитный момент, квадрупольный момент;
- ж) выяснить механизмы спин-спинового и спин-решётчного взаимодействия.

Принципиально электронным парамагнетизмом обладают:

- а) все атомы, ионы и молекулы с нечётным числом электронов, например, H, Na, NO, NO_2 ;

- б) атомы, молекулы с чётным числом электронов, обладающих отличным от нуля результирующим моментом количества движения либо в основном состоянии (например, O_2), либо в возбуждённом состоянии (например, ароматические соединения);
- в) ионы, имеющие частично заполненные внутренние оболочки, например, Cu^{2+} , Fe^{3+} и т.д.;
- г) свободные радикалы, являющиеся химическими соединениями с неспаренными электронами на молекулярной орбите, например, CH_3 и др.;
- д) центры окраски - захваченные электроны или дырки, например, F- центры в щёлочно-галлоидных кристаллах ($NaCl$ и др.);
- е) свободные электроны в вакууме, металлах, полупроводниках;
- ж) радиационные дефекты в кристаллах полупроводников, диэлектриков.

В диэлектриках и не слишком сильно проводящих полупроводниках методом ЭПР исследуются свободные электроны и дырки, собственные дефекты, дислокации, поверхность, примесные дефекты. Примеси и дефекты можно исследовать в сильно проводящих полупроводниках и металлах, если использовать образцы с толщиной меньше толщины скин-слоя

$$\delta = \sqrt{2\rho / \omega \mu_a}, \quad (1.1.1)$$

где ρ – удельное сопротивление, ω – круговая частота, μ_a – магнитная проницаемость.

По крайней мере, теоретически метод ЭПР обладает большими возможностями, во всех выше перечисленных случаях может наблюдаться ЭПР. Хотя практически эти возможности удаётся реализовать далеко не всегда. Успех зависит от возможностей измерения в широком интервале температур, начиная от гелиевых температур в единицы градусов Кельвина, применения набора образцов с контролируемым содержанием различных дефектов, применения различных воздействий на вещество (давление, оптическое облучение и т.д.). И, конечно же, успех зависит от искусства расшифровки сложных спектров ЭПР.

В дальнейшем ниже, в тех случаях, когда электроны, ответственные за парамагнитное поглощение, локализованы в веществе на дефектах или примесях, мы будем использовать один термин - парамагнитный центр (ПЦ).

1.2. Предварительное рассмотрение

1.2.1. Суть явления ЭПР

В основе ЭПР лежит эффект Зеемана - явление расщепления электронных энергетических уровней ПЦ в магнитном поле. Рассмотрим вещество, содержащее атомы или молекулы, имеющие по одному неспаренному электрону. Для простоты вначале

считаем, что каждый электрон не обладает орбитальным моментом ($L=0$), т.е. находится в S -состоянии. Нет спин-спинового взаимодействия. В магнитном поле происходит расщепление вырожденного по спину энергетического уровня (рис.1.2.1). Электроны с проекцией спина $S=-\frac{1}{2}$ (магнитный момент вдоль поля) имеют энергию меньше, чем у электронов с $S=+\frac{1}{2}$ (магнитный момент против поля). Разность энергий между этими уровнями

$$\Delta E = g\mu_B H^{1)}, \quad (1.2.1)$$

где безразмерный фактор спектроскопического расщепления $g=2,0023$ для свободного электрона, $\mu_B = e\hbar / 2m$ - магнетон Бора (или в системе СИ $\mu_B = e\hbar / 2m = 9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж·Т⁻¹ = $5,7884 \cdot 10^{-5}$ эВ·Т⁻¹), H - напряженность магнитного поля. Через некоторое время после включения магнитного поля в системе спинов наступит тепловое равновесие. В этом состоянии зеемановские уровни заселены в соответствии с распределением Больцмана, отношение заселённости n_1 нижнего уровня к n_2 верхнего определяется выражением

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{g\mu_B \cdot H}{kT}}, \quad (1.2.2)$$

где k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

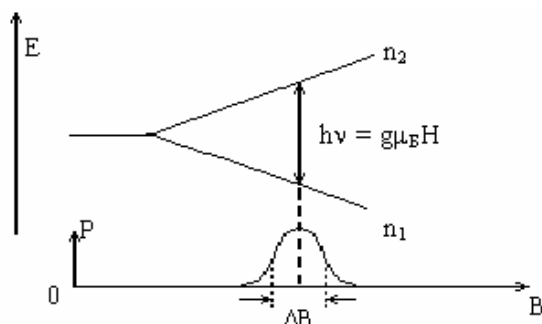


Рис.1.2.1 Зеемановское расщепление энергетических уровней электронов в магнитном поле и резонансное поглощение мощности P квантов радиочастотного излучения $h\nu = \Delta E = g\mu_B H$.

При обычно используемых в ЭПР полях H примерно ~ 10000 Эрстед (в системе СИ это соответствует магнитной индукции $B=1$ Тесла), $g\mu_B H / (kT) \ll 1$. Поэтому можно, разложив (1.2.2) в степенной ряд и ограничившись первым порядком малости по величине $g\mu_B H$, записать

¹⁾ Примечание: В системе единиц СИ $\Delta E = g\mu_B B$, где B – индукция магнитного поля. Однако в литературе по ЭПР (и ФМР) до сих пор обычно используется не система единиц СИ, а CGSM, в которой записывают $\Delta E = g\mu_B H$. В этой системе единиц в вакууме напряжённость магнитного поля H численно совпадает с индукцией магнитного поля B ($H=\mu_0 B$, $\mu_0=1$).

$$\frac{n_1}{n_2} = 1 + \frac{g\mu_B H}{kT} . \quad (1.2.3)$$

Небольшой избыток n_1 - n_2 приводит к появлению макроскопического магнитного момента $\mathbf{M}$ единицы объёма вещества или к намагниченности вещества

$$\mathbf{M} = \chi_0 \mathbf{H} = \chi_0 \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \quad (1.2.4),$$

где $\mathbf{H}$ – напряженность, $\mathbf{B}$ - индукция магнитного поля, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная, статическая парамагнитная восприимчивость

$$\chi_0 = \frac{N_0 g^2 \mu_B^2 \cdot S(S+1)}{3kT} , \quad (1.2.5)$$

где N_0 – концентрация ПЦ, в рассматриваемом случае $S=1/2$.

Дополнительно приложим к системе радиочастотное магнитное поле $H_{pc} = H_1 \cos(2\pi\nu t)$ перпендикулярно направлению постоянного поля $\mathbf{H}$. Когда энергия квантов приближается к резонансной

$$h\nu = \Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H, \quad (1.2.6)$$

с одинаковой вероятностью стимулируются переходы как 1-2 на рис. 1.2.1 вверх с поглощением квантов $h\nu$, так и 2-1 - сверху вниз с излучением таких же квантов. Так как $n_1 > n_2$, превалирует поглощение. При этом разность n_1 - n_2 убывает и резонансное поглощение уменьшается. Однако всегда есть релаксационные процессы, которые способствуют восстановлению теплового равновесия (1.2.2) через взаимодействие спиновой системы с колебаниями решётки. Взаимодействие спиновой подсистемы с решеточной характеризуют временем спин-решёточной релаксации τ_1 . Резонанса не будет и при слишком малых, и при слишком больших τ_1 . Нижняя граница определяется условием $\tau_1 \gg 1/\omega$. Если $\tau_1 \approx 1/\omega$, ширина линии резонансного поглощения ΔH оказывается сравнимой с резонансным полем H_0 , резонанс неразличим на фоне почти не зависящего от частоты поглощения радиочастотного воздействия. При $\tau_1 \rightarrow \infty$ (слабое спин- решёточное взаимодействие) даже малая мощность приводит к насыщению спектра ЭПР из-за уменьшения $\Delta n = n_1 - n_2$. В уширение линии ЭПР могут давать вклад другие факторы (неоднородное магнитное поле, ядерные спины, спин- спиновое взаимодействие). Спин-решёточная релаксация определяет нижний предел ширины линии, равный $\tau_1/2$. При отсутствии орбитального вырождения ($l=0$) обычно τ_1 велико и спектры ЭПР можно наблюдать даже при комнатных температурах. При $l \neq 0$ τ_1 резко падает с ростом температуры, и наблюдение ЭПР возможно лишь при гелиевых температурах.

Если неспаренные электроны обладают отличным от нуля орбитальным моментом количества движения (p-, d-, f- электроны), то магнитный момент, связанный с орбитальным движением, складывается со спиновым. В результате g-фактор определяется формулой Ланде

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (1.2.7)$$

где J - величина полного момента количества движения, L - орбитального, S - спинового моментов. При L=0, J=S будет g=2, а с учётом релятивистских эффектов g=2,0023, как указывалось выше.

В кристалле обычно имеет место сильное взаимодействие электрических полей с неспаренными электронами. Орбитальный момент может быть “заморожен” кристаллическим полем, и тогда g-фактор приближается к чисто спиновому значению ≈ 2 . Это взаимодействие обычно анизотропное, что приводит к тому, что g-фактор становится тензором.

Если на парамагнитном центре локализовано несколько не спаренных электронов, то их взаимодействие с внутрикристаллическим полем обычно приводит к расщеплению линий ЭПР на ряд отдельных линий, часто не равных по амплитуде, положение которых зависит от взаимной ориентации магнитного поля и кристалла. В этом случае говорят о тонкой структуре (ТС) спектра ЭПР. Число линий ТС равно 2S, где S - эффективный спин парамагнитного центра.

Из-за взаимодействия не спаренных электронов с ядром парамагнитного иона возникает дополнительное расщепление линий ЭПР, называемое сверхтонкой структурой (СТС). Для ядра со спином I получается 2I+1 компонент СТС. Если величина этого расщепления много меньше $g\mu_B \cdot H$ (спин-спиновое и электронно-ядерное взаимодействия много меньше зеемановского), линии СТС эквидистантны, амплитуда линий СТС почти одинакова. Положение линий СТС практически не зависит от ориентации кристалла.

Аналогично (1.2.4) для радиочастотного поля имеет место соотношение

$$M_{pч} = \chi \cdot H_{pч}. \quad (1.2.8)$$

То есть, кроме постоянного магнитного момента (1.2.4) появляется переменный магнитный момент изменяющийся с частотой ν . Так как частота ν близка к резонансной частоте (1.2.6), кроме поглощения энергии радиочастотного поля будет иметь место дисперсия (соотношение Кронига- Крамерса), и зависящая от частоты восприимчивость, называемая динамической восприимчивостью, является комплексной величиной

$$\chi = \chi' - i\chi''. \quad (1.2.9)$$

Действительная часть χ' ответственна за дисперсию - несовпадение фазы колебаний $M_{pч}$ с $H_{pч}$, а мнимая часть χ'' - за поглощение мощности электромагнитных колебаний

$$P = \frac{1}{2} \omega \chi'' \cdot H_{pч}^2, \quad (1.2.10)$$

где $\omega = 2\pi\nu$.

Согласно (1.2.6) для наблюдения ЭПР можно либо менять магнитное поле H при фиксированной частоте ν , либо изменять ν при фиксированном магнитном поле. Так как для обеспечения достаточно больших n_1 - n_2 согласно (1.2.2) желательны большие магнитные поля и, следовательно, большие частоты, то измерение ЭПР производят в СВЧ-диапазоне сантиметровых или миллиметровых длин волн $\nu \approx 10^{10} - 10^{11}$ Гц. В СВЧ диапазоне технически трудно изменять частоту в широких пределах. Поэтому применяется вариант с фиксированной частотой и изменяющимся магнитным полем, как на рис.1.2.1.

1.2.2. Спиновый гамильтониан

В общем случае теоретическое описание парамагнетизма является сложной задачей. Обычно при квантово-механическом рассмотрении ЭПР ограничиваются рядом низших энергетических уровней, магнитные свойства которых описывают оператором энергии, называемым спиновым гамильтонианом $H_{сп}$, то есть, полный гамильтониан системы разделяют на две части

$$H = H_0 + H_{сп}, \quad (1.2.11)$$

где H_0 включает кинетическую и потенциальную энергию электронов ПЦ в отсутствие внешнего поля и спин- орбитального взаимодействия. В $H_{сп}$ производится усреднение по всем пространственным координатам. Поэтому спиновый гамильтониан является операторным полиномом полного момента количества движения $\mathbf{J}$, где $2J+1$ - число уровней, свойства которых должны быть описаны [3]. Иногда вместо $\mathbf{J}$ используют эквивалентную величину - “эффективный спин” $\mathbf{S}$. Момент $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$, где $\mathbf{L}$ - орбитальный момент количества движения, $\mathbf{S}$ - полный спин электронов ПЦ.

В отсутствие орбитального вырождения ($\mathbf{L}=0$) $\mathbf{J}=\mathbf{S}$. При $\mathbf{L}\neq 0$ в зависимости от знака спин- орбитального взаимодействия полный момент количества движения $\mathbf{J}=\mathbf{L}-\mathbf{S}$ или $\mathbf{L}+\mathbf{S}$.

Спиновый гамильтониан содержит также члены, описывающие взаимодействие электрона с ядерными спинами $\mathbf{I}_j$, где j - номер ядра с данным спином.

Обычно самыми большими и, следовательно, самыми важными являются члены гамильтониана, содержащие малые степени напряжённости внешнего поля $\mathbf{H}$, $\mathbf{J}$ и $\mathbf{I}_j$. Кроме того, в гамильтониане не должны учитываться члены с $\mathbf{J}$ (или $\mathbf{I}_j$), порядок величины которых

превышает $2J$ (или $2I_j$), так как такие члены можно выразить через слагаемые более низкого порядка.

Спиновый гамильтониан можно представить в форме

$$H_{сп} = H_z + H_{кр} + H_{мэя} + H_{кв\ эя} + H_{зя} = \\ = \mu_B \mathbf{J} \mathbf{g} \mathbf{H} + \mathbf{J} \mathbf{D} \mathbf{J} + \mathbf{J} \mathbf{A} \mathbf{I} + \mathbf{I} \mathbf{Q} \mathbf{I} - \gamma \mu_{BN} \mathbf{H} \mathbf{I} - \mu_{BN} \mathbf{H} \mathbf{K} \mathbf{I} \quad (1.2.12)$$

с членами с $\mathbf{J}$ и $\mathbf{I}$ до второй степени и с $\mathbf{H}$ - первой степени. Первый член описывает зеемановское расщепление электронных уровней, второй - расщепление электронных состояний кристаллическим полем при $\mathbf{H}=0$, третий - взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов, четвёртый - дополнительное к $H_{кр}$ электрическое взаимодействие, обусловленное квадрупольным моментом ядер с $I > \frac{1}{2}$, пятый, соответствующий двум слагаемым с ядерным магнетоном Бора μ_{BN} - зеемановское расщепление ядерных уровней. В общем случае коэффициенты разложения в (1.2.12) $\mathbf{g}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{A}$, $\mathbf{Q}$ и $\mathbf{K}$ являются тензорными величинами.

Форма спинового гамильтониана зависит от класса симметрии кристалла. Например, в кубическом кристалле с тетраэдрической симметрией оси куба x , y , z являются главными осями $\mathbf{g}$ -тензора, $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}=g$, $H_z=g\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}$, где g - скаляр. Аналогичные утверждения справедливы и для членов с $\mathbf{D}$, $\mathbf{A}$, $\mathbf{Q}$ и $\mathbf{K}$. Чтобы учесть анизотропию кристалла в этом случае, нужно включить более высокие степени по $\mathbf{J}$ или $\mathbf{I}$. В кристаллах тетраэдрической симметрии член, содержащий $\mathbf{J}$ в четвёртой степени, является наименьшим (исключая сверхтонкое взаимодействие), который даёт вклад в $H_{кр}$ при $\mathbf{H}=0$. Этот вклад обычно записывают в виде добавки

$$H_{кр.доб.} = \frac{a}{6} (J_x^4 + J_y^4 + J_z^4), \quad (1.2.13)$$

где a - параметр расщепления в кубическом поле.

Спиновый гамильтониан, соответствующий нулевому магнитному полю, должен быть инвариантен относительно обращения времени. В связи с этим из всех членов, не зависящих от $\mathbf{H}$, разрешены только члены вида $\mathbf{J}^n \mathbf{I}^m$, причём $n+m$ - чётное число, так как $\mathbf{J}$ и $\mathbf{I}$ меняют знак при обращении времени. Запрещены, например, члены, пропорциональные J_x или J_x^3 . Но при $\mathbf{H} \neq 0$ разрешены, например, члены вида $J_x^3 H_x$.

В случае свободных электронов или дырок или мелких примесных центров используется модификация спинового гамильтониана в приближении эффективной массы [3].

Более подробная расшифровка слагаемых в (1.2.12) (кроме $H_{кр}$) имеется в книге [4].

По порядку величины в (1.2.11), (1.2.12) $H_o \approx 10$ эВ, $H_z \approx 10^{-4}$ эВ, $H_{кр} \approx 10^{-5}$ эВ, $H_{мэя} \approx 10^{-6}$ - 10^{-5} эВ, $H_{зя} \approx 10^{-7}$ эВ. Поэтому задача расчёта уровней ПЦ обычно решается методом теории возмущений состояний H_o .

1.2.3 Сверхтонкая и тонкая структуры [1,3]

Рассмотрим примесный ион в кристалле с ядерным спином I , ядерным магнитным моментом g и $J \leq 2$. С точностью до членов второго порядка по $\bar{J}$, $\bar{I}$ и $\bar{B}$ в (1.2.2.1) остаются слагаемые

$$H_{СП} = g\mu_B \mathbf{JH} + A\mathbf{JI} + (g + R)m_B \mathbf{HI} . \quad (1.2.14)$$

Во втором порядке теории возмущений, полагая, что наибольшим в (1.2.3.1) является первое слагаемое, можно показать, что энергетические уровни иона даются выражением

$$W_{M,m} = g\mu_B M + AM_m - (\gamma + R)\mu_B B_m + \frac{\{M[I(I+1) - m^2] - m[J(J+1) - M^2]\}A^2}{2\hbar\nu}, \quad (1.2.15)$$

где M - проекции вектора $\mathbf{J}$, $-J \leq M \leq J$, m - вектора $\mathbf{I}$, $-I \leq m \leq I$.

На рис.2 показана схема энергетических уровней для случая $J=1/2$, $I=3/2$. В простом, рассматриваемом нами ЭПР, имеют место лишь переходы с $\Delta M = \pm 1$ и $\Delta m = 0$.

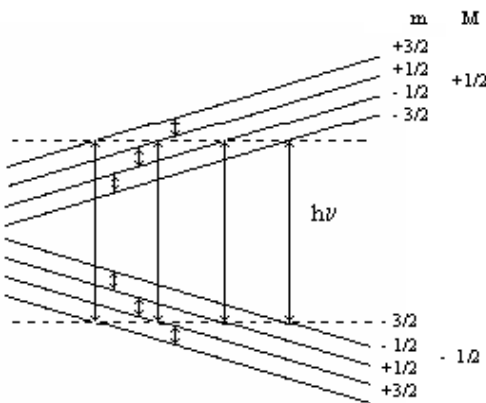


Рис. 1.2.2 Энергетические уровни и переходы между энергетическими уровнями с $J=1/2$ и $I=3/2$. Переходы ЭПР связаны с изменением электронного квантового магнитного числа M , а переходы двойного резонанса - с изменением ядерного квантового магнитного числа m при постоянном числе M .

Энергия перехода из состояния $(M-1, m)$ в (M, m) даётся выражением

$$\hbar\nu = g\mu_B H + Am + \frac{[I(I+1) - m^2 + m(2M-1)]A^2}{2\hbar\nu}. \quad (1.2.16)$$

Из (1.2.16) и рис.1.2.2 можно видеть, что имеется всего $2I+1$ линий СТС. Причём каждая из этих линий расщепляется на $2J$ линий тонкой структуры, связанной с членом $m(2M-1)A^2 / 2\hbar\nu$. На рис. 1.2.2 энергетические уровни тонкой структуры отсутствуют, так как $J=1/2$ и $2J=1$. Важно отметить, что согласно (1.2.16), частоты переходов не зависят от

ориентации кристалла, то есть, СТС не изменяется при повороте кристалла. Кроме того, интервалы между уровнями СТС $\Delta E_{СТС} = \Delta(hn)$ много меньше $h\nu_0$ - частоты основного резонанса ЭПР, которая, в свою очередь, много меньше kT . Поэтому разности заселённости между уровнями СТС практически одинаковы, по аналогии с (1.2.2, 1.2.3)

$$\Delta n_{СТС} = n_m - n_{m-1} = n_{m-1} \frac{\Delta E_{СТС}}{kT} = N_{ПЦ} \frac{\Delta E_{СТС}}{kT}, \quad (1.2.17)$$

где при достаточно высокой температуре ($T \gg 1K$) все величины n_m близки к концентрации парамагнитных центров $N_{ПЦ}$. Это обстоятельство приводит к практически одинаковой амплитуде линий СТС. Указанные особенности позволяют экспериментально легко отличить линии ЭПР, связанные с СТС. Согласно (1.2.16), можно из опыта вычислить константу A сверхтонкого взаимодействия парамагнитных электронов с полем ядра и по этой величине судить об амплитуде волновой функции этих электронов на ядре. Если линии ЭПР достаточно узки и разрешается СТС и ТС, можно определить величины J (при $J > 1/2$) и I , а по положению центра всего спектра на магнитной шкале, зная частоту ν , вычислить g - фактор, который в данном приближении изотропен.

Слабая анизотропия СТС может быть получена при учёте в (1.2.14) слагаемых более высокого порядка по параметру ядра I . Кроме СТС, от ядра самого парамагнитного иона в кристалле возможно сверхтонкое взаимодействие (JA_I) в (1.2.11) с ядрами соседних атомов или ионов кристалла, которое называют суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ). ССТВ может проявляться в настолько сложном спектре, что линии СТС сливаются. Это приводит к так называемому неоднородному уширению линий (ЭПР) (по аналогии с уширением в неоднородном магнитном поле). Именно этим объясняется минимальная ширина спектральных линий ЭПР порядка 1 Э в кремнии из-за того, что часть кремния в естественной смеси содержит 4 % Si^{29} с ненулевым $I=1/2$ спином ядра и широкие линии, наблюдающиеся в Ge и соединениях A^3B^5 . В естественном изотопном составе германия и в наиболее часто используемых компонентах соединений A^3B^5 (Al, P, Ga, In, As) значительная доля ядер имеет ненулевой и большой спин (см. табл. 1.2.1). Этим объясняется сильное неоднородное уширение.

Если полный момент количества движения $J > 2$, то к спиновому гамильтониану (1.2.14) надо добавить слагаемое вида

$$\frac{1}{6} a (J_x^4 + J_y^4 + J_z^4), \quad (1.2.18)$$

где a - параметр расщепления в кубическом поле, x, y, z - кубические оси кристалла.

На практике важен случай $J=S=5/2$ (например, ионы Mn^{2+} и Fe^{3+}). В этом случае при условии, что $|a| \ll h\nu$ учёт (1.2.18) приводит к уровням, дополнительным к уровням в (1.2.15)

$$\begin{aligned}
W_{\pm\frac{1}{2}} &: +pa \mp \frac{(5/12)\varphi(7-5\varphi)a^2}{h\nu} + \dots \\
W_{\pm\frac{3}{2}} &: -\frac{3}{2}pa \pm \frac{[(5/64) + (5/64)\varphi(22-75\varphi)]a^2}{h\nu} + \dots \\
W_{\pm\frac{5}{2}} &: +\frac{1}{2}pa \pm \frac{[(5/64) + (5/192)\varphi(50-113\varphi)]a^2}{h\nu} + \dots
\end{aligned} \quad (1.2.19)$$

ние линий ЭПР в Ge и соединениях A^3B^5 (10^{-2} - 10^{-3} Тл или 100-1000 Э).

Таблица 1.2.1 Ядерные спины стабильных изотопов с ненулевым магнитным моментом ядра

Элемент	Si ²⁹	Al ²⁷	Ga ⁶⁹	Ga ⁷¹	Ge ⁷³
Спин ядра	1/2	5/2	3/2	3/2	9/2
Изотопный состав, %	4,71	100	60,2	39,8	7,67
Элемент	P ³¹	As ⁷⁵	N ¹⁴	N ¹⁵	In ¹¹³
Спин ядра	1/2	3/2	1	1/2	9/2
Изотопный состав, %	100	100	99,635	0,365	4,23

Параметр $p=1-5\varphi$, где $\varphi=n_1^2n_2^2+n_2^2n_3^2+n_3^2n_1^2$, n_1 , n_2 и n_3 - направляющие косинусы магнитного поля относительно осей x, y, z кристалла. Тогда к переходам (1.2.16), в которых электронное квантовое число меняется на единицу, добавляются переходы

$$\begin{aligned}
M = +\frac{1}{2} &\rightarrow -\frac{1}{2}: \frac{(10/3)\varphi(7-25\varphi)a^2}{h\nu} \\
M = \pm\frac{3}{2} &\rightarrow \pm\frac{1}{2}: \pm\frac{5}{2}pa + \frac{(5/48)(3+178\varphi-625\varphi^2)a^2}{h\nu}, \\
M = \pm\frac{5}{2} &\rightarrow \pm\frac{3}{2}: \pm 2pa + \frac{(5/3)\varphi(1-7\varphi)a^2}{h\nu}
\end{aligned} \quad (1.2.20)$$

Существование переходов (1.2.20) обуславливает 2J (или 2S), то есть, пять линий ТС.

Центральная линия ($\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) с точностью до первого порядка по a не зависит от ориентации кристалла. Другие переходы, как следует из (1.2.20), претерпевают угловое изменение, пропорциональное pa , которое меняется от a для $\vec{H} \parallel [100]$ до $-2a/3$ для $\vec{H} \parallel [111]$.

При немалых a , когда $\Delta E_{TC} = \Delta h \nu_{TC}$ - энергетические интервалы между уровнями $\ll h\nu \ll kT$, как можно показать, интенсивности линий ТС определяются квадратом матричного элемента $J_+ = J_x + iJ_y$ между состояниями $M-1$ и M

$$[J(J+1) - M(M-1)]. \quad (1.2.21)$$

Например, для $J=5/2$ ($J=S=5/2$) отношения интенсивностей линий ТС в (1.2.20) характеризуются как $8 : 5 : 9 : 5 : 8$.

1.2.4. Форма линий ЭПР. Однородное и неоднородное уширение

Как говорилось выше в разделе 1.2.1, при рассмотрении магнитного резонанса в веществе вводится магнитный момент всей системы или намагниченность M , которая, например, в случае парамагнитного вещества подчиняется закону Кюри

$$M = \chi_0 H = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 J(J+1)}{3kT} \cdot H \quad (1.2.22)$$

На основе кинетических уравнений движения для вектора намагниченности $\mathbf{M}$ – уравнения Блоха (см. ниже подробное решение этого уравнения) можно показать, что зависящая от частоты магнитная восприимчивость парамагнетика χ может быть представлена в комплексной форме

$$\chi = \chi_0 \frac{\gamma H_0 \tau_2 \{(\omega - \omega_0) \tau_2 + i\}}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau_2^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}. \quad (1.2.23)$$

В (1.2.23) входят два важных параметра системы. Уже упоминавшееся в п.1.2 время продольной спин-решёточной релаксации τ_1 характеризует процесс установления продольной (вдоль направления внешнего магнитного поля) z -компоненты намагниченности M_z . Другой параметр τ_2 - время поперечной релаксации, то есть, компонент M_x и M_y . Он определяет время фазовой когерентности в прецессии магнитных моментов в постоянном магнитном поле. Следовательно, по порядку величины $\tau_2 = 1/\Delta\omega_0$, где $\Delta\omega_0$ - различие в частотах прецессии в системе спинов. Можно выразить действительную и мнимую части восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$

$$\chi' = \chi_0 \frac{\omega_0 (\omega - \omega_0) \tau_2^2}{2[1 + \tau_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2]}, \quad (1.2.24)$$

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega_0 \tau_2}{2[1 + (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2]}. \quad (1.2.25)$$

Эти формулы включают несколько важных результатов. Прежде всего, они показывают возможность производить измерения либо сигнала дисперсии, пропорционального действительной части восприимчивости, либо сигнала поглощения, пропорционального, соответственно, мнимой ее части. Формы линии этих сигналов существенно различаются: сигнал поглощения имеет максимум при резонансе, а сигнал дисперсии равен нулю (см. рис.1.2.3). Еще одно отличие заключается в том, что сигнал поглощения в отличие от дисперсии более быстро насыщается при увеличении микроволновой мощности, пропорциональной H_1^2 . Поэтому при низких температурах, когда времена спин-решеточной релаксации у многих парамагнитных центров велики, лучше наблюдается сигнал дисперсии. По насыщению линии поглощения можно определить времена релаксации. Хорошо выраженное насыщение наблюдается, когда $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 \gg 1$.

При резонансе и напряженностях H_1 , далеких от насыщения, когда $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 \ll 1$,

$$\chi'' = \chi_0 \omega_0 \tau_2,$$

следовательно,

$$\chi'' \gg \chi_0$$

При этом M_z незначительно отличается от M_0 даже в момент резонанса.

Несложно показать, что выражение для максимума поглощения $\chi''_{\max}$ имеет вид:

$$\chi''_{\max} = \chi_0 \frac{\omega_0 \tau_2}{2[1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2]}, \quad (1.2.26)$$

а полуширина на полувысоте:

$$\Delta\omega_{1/2} = \pm \frac{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}}{\tau_2}. \quad (1.2.27)$$

При резонансе и напряженностях H_1 , далеких от насыщения, $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 \ll 1$, максимум поглощения и ширина линий ЭПР определяется временем спин-спиновой релаксации

$$\chi'' \approx \chi_0 \frac{\omega_0}{\tau_2}, \quad \Delta\omega_{1/2} \approx \pm \frac{1}{\tau_2}. \quad (1.2.28)$$

Согласно (1.2.9), при записи спектров поглощения ЭПР важна мнимая часть χ'' . Из выражений (1.2.10) и (1.2.25) можно видеть, что

$$P \sim \frac{1}{1 + \alpha x^2}, \quad (1.2.29)$$

где $x = (H - H_0)$, $\alpha = 4\pi^2 \tau_2^2 g^2 \mu_0^2 / (1 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2)$. Зависимость $P(H)$ соответствует форме линии Лоренца, характерной для так называемого однородного уширения спин-решеточным взаимодействием.

Однородное уширение имеет место всегда. Но, если оно не велико, форма линий спектров определяется так называемым неоднородным уширением. Неоднородное уширение линий спектров может быть вызвано неоднородным внешним магнитным полем, неоднородностью намагниченности в объёме образца, в частности, наличием атомов с ненулевым магнитным моментом ядер кристалла – суперсверхтонким взаимодействием. В случае неоднородного уширения характерна гауссова форма линий поглощения

$$P \sim \exp(-\alpha_2 \cdot x^2) . \quad (1.2.30)$$

Аналогичные выражениям (1.2.29) и (1.2.30) можно получить формулы для сигналов дисперсии, пропорциональных действительной части восприимчивости χ' . В магниторезонансной спектроскопии обычно применяется модуляция медленно меняющегося поля H малым переменным магнитным полем и записывается первая производная сигнала поглощения или дисперсии (об этом в следующих разделах). На рисунке 1.2.3 показан вид спектров поглощения и дисперсии линий спектров лоренцевой и гауссовой форм и их первых производных из книги [9].

Реальные спектры обычно имеют смешанную форму - промежуточную между гауссовой и лоренцевой. Для гауссовой формы (1.2.30) характерна большая ширина линии в центре и резкий спад на краях линии. Для лоренцевой формы (1.2.29) характерна обострённая кривая в центре и плавный, затяжной спад на краях линии. Неизменность ширины линий ЭПР с температурой свидетельствует о неоднородном характере уширения.

В металлах или сильно проводящих полупроводниках, когда толщина образца превышает глубину скин-слоя, линии ЭПР становятся асимметричными и приобретают так называемую форму Дайсона [9]. Характер асимметрии зависит от скорости обмена энергией между спинами - спиновой диффузии. В этом случае ЭПР позволяет дополнительно к вкладу спин-спинового взаимодействия τ_2 определить величину и природу взаимодействия между спинами ПЦ.

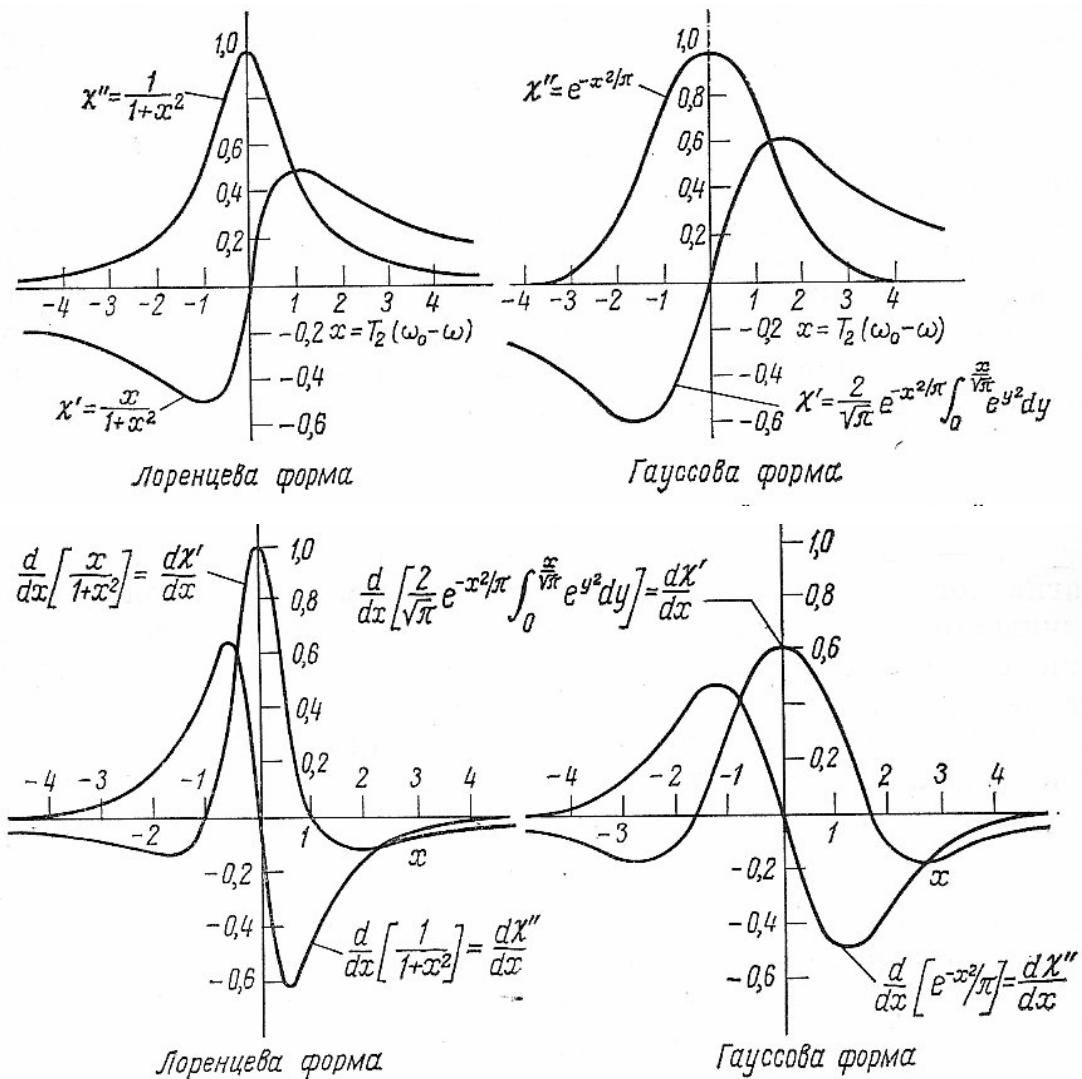


Рис.1.2.3 Вид спектров поглощения и дисперсии линий спектров лоренцевой и гауссовой форм. Верхний ряд рисунка - кривые дисперсии χ' и поглощения χ'' для лоренцевой и гауссовой линии. Нижний ряд - первые производные дисперсии $d\chi'/dx$ и поглощения $d\chi''/dx$ для лоренцевой и гауссовой линии. Рисунок приведён из книги [9].

1.2.5. Теория кристаллического поля, модель Людвиг-Вудбери для d-ионов в алмазоподобных кристаллах

Для ионов переходных элементов (с неполностью заполненными d-, f-оболочками) в полупроводниках и диэлектриках характерно малое отличие в волновых функциях d- или f- состояний в кристалле от таковых для свободных ионов. При этом энергетические уровни d- или f- состояний оказываются глубоко внутри запрещённой зоны кристалла, а волновые функции оказываются слабо возмущёнными действующим на них кристаллическим окружением. Это объясняется сильной локализацией электронной плотности d- и f-состояний, часто в пределах первой и второй координационных сфер.

Наиболее простой вариант теории кристаллического поля (ТКП) для описания возмущения таких состояний кристаллов сводится к действию на электроны такого ПЦ статического электрического поля точечных зарядов ионов кристалла

$$V_{\text{эд}} = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (1.2.31)$$

где Z_i и R_i - заряд и координата i -го, соседнего ионов кристалла. Причём характер расщепления определяется расстоянием и симметрией расположения, в основном, ближайших соседних атомов из первой, второй координационных сфер. Матричные элементы возмущения (1.2.31) на волновых функциях $\phi_m d$ - (f)- состояний

$$H_{\text{кр}} = H_{mm'} = \langle m | V_{\text{кр}} | m' \rangle \quad (1.2.32)$$

определяют вклад кристаллического поля в спиновый гамильтониан (1.2.12) или его более сложную форму с учётом слагаемых более высокого порядка, например (1.2.13). Вместе с тем, расчёт расщеплённых кристаллическим полем энергетических уровней позволяет предсказать возможные значения магнитного момента ПЦ. В первом порядке теории возмущений энергетические уровни определяются диагонализацией матрицы

$$E_{d(f) \text{ возм}} = E_{d(f)} \cdot d_{mm'} + H_{mm'}, \quad (1.2.33)$$

где $E_{d(f)}$ - энергия невозмущенных d - или f -состояний иона.

Расчёты по формуле (1.2.33) не сложны, но громоздки. Примеры таких расчётов есть, например, в книге [7]. Но часто характер расщепления можно качественно предвидеть, исходя из симметрии d - или f - волновых функций и симметрии кристаллического поля. Рассмотрим, как это происходит на примере $3d$ - состояний ионов элементов группы железа в поле с кубической симметрией.

Без учёта спин-орбитального взаимодействия состояние одного d -электрона $(2l+1)=5$ -кратно вырождено, где $l=2$ - максимальная проекция орбитального момента d -электрона (в единицах магнетона Бора).

Волновые функции d -состояний можно представить в действительной форме

$$\phi_{d,z^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{\sqrt{3}r^2}; \quad \phi_{d,x^2 - y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}; \quad (1.2.34)$$

$$\phi_{d,xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{2xy}{r^2}; \quad \phi_{d,yz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{2yz}{r^2}; \quad \phi_{d,xz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{2xz}{r^2}. \quad (1.2.35)$$

Форма всех пяти орбиталей показана на рис.1.2.4. Они разбиваются на две группы, которые часто обозначают e - и t_2 -состояния.

Два верхних x^2-y^2 и z^2 , e-состояния на рис.1.2.4 имеют максимумы электронной плотности вдоль осей декартовой системы координат. Три других t_2 -состояния, внизу, на рис.1.2.4, имеют максимумы электронной плотности в направлениях в плоскости (x,y) между осями x и y для $\varphi_{d,xy}$, в плоскости (x,z) между осями x и z для $\varphi_{d,xz}$ и в плоскости (y,z) между осями y и z для $\varphi_{d,yz}$.

В простом варианте ТКП соседние ионы заменяются отрицательными точечными зарядами. Это связано с тем, что на d-состояния большее влияние оказывают электронные оболочки соседних атомов, а не их ядра. В кубическом кристалле или молекуле с кубической симметрией ближайшие соседи 3d-иона могут располагаться в вершинах октаэдра, куба или тетраэдра, как на рис. 1.2.5.

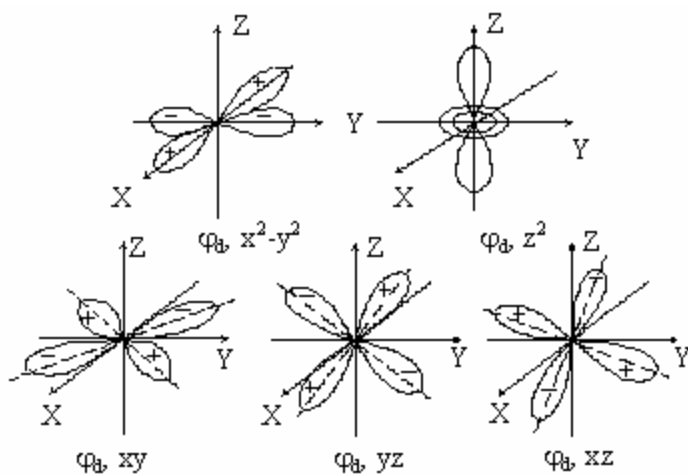


Рис.1.2.4. Форма угловых частей d-орбиталей свободного иона.

Сопоставляя форму d-орбиталей на рис.1.2.4 с положением отрицательных точечных зарядов соседей 3d- иона на рис.1.2.5, можно видеть, что наиболее сильно в октаэдрическом поле будут отталкиваться от этих зарядов, и, следовательно, повышать свою энергию, электроны на t_2 -орбиталях, у которых максимумы электронной плотности как раз направлены на эти точечные заряды. Состояния e с максимумами между осями x, y и z повышают свою энергию в меньшей степени. Поэтому пятикратно вырожденный d-уровень

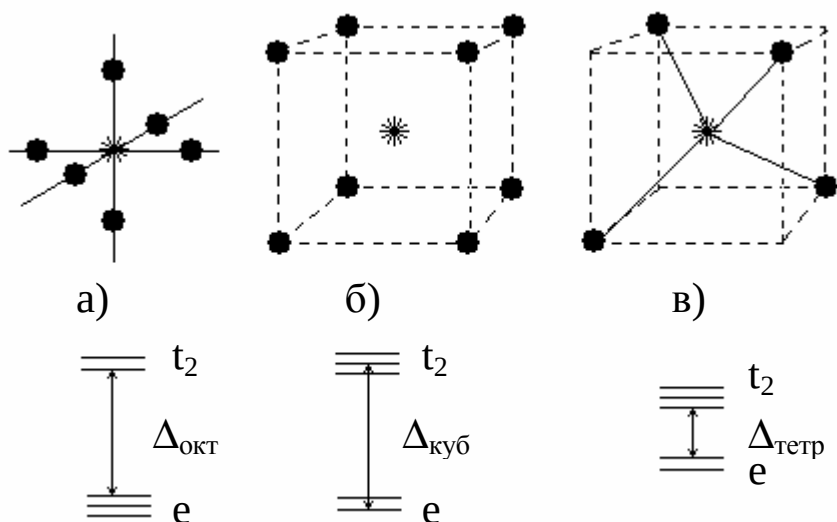


Рис. 1.2.5. Расщепление d-состояний в поле точечных зарядов:

а)- октаэдрическом, б)- кубическом и в)- тетраэдрическом.

Значком * показано местоположение 3d- иона.

расщепляется на t_2 -триплет и e -дублет, как на рис.1.2.5, с параметром кристаллического октаэдрического поля $\Delta_{\text{окт}}$. В случае кубического и тетраэдрического полей аналогичные рассуждения дают обратный порядок следования уровней. Причём

$$\Delta_{\text{тетр}} \approx 0,5\Delta_{\text{куб}} \approx -0,5\Delta_{\text{окт}}. \quad (1.2.36)$$

Для 3d-ионов в алмазоподобных полупроводниках для классификации возможных состояний этих ионов Людвигом и Вудбери [3] была предложена эмпирическая модель, основанная на анализе множества исследований ЭПР 3d-ионов в кремнии и соединениях A^3B^5 , A^2B^6 . Суть её в следующем.

В случае ионов замещения электроны 4s- оболочки и недостающая часть электронов из 3d-оболочки идут на образование ковалентных связей. Оставшиеся электроны заполняют 3d-состояния, расщеплённые тетраэдрическим кристаллическим полем, по правилу Хунда.

В случае ионов внедрения электроны 4s- оболочки добавляются к тем, что были в 3d-оболочке. Состояния 3d-оболочки расщепляются как в октаэдрическом поле и заполняются также по правилу Хунда.

Тетраэдрическое расщепление для ионов замещения, так как в алмазоподобном полупроводнике в любом узле ближайшие соседи иона находятся в вершинах тетраэдра. Несколько сложнее дело в случае ионов внедрения. Для них также ближайшие соседи находятся в вершинах тетраэдра. Но шесть атомов следующей координационной сферы не намного, всего лишь в $\sqrt{4/3} \approx 1.15$ раз дальше. Так как, согласно (1.2.36), октаэдрическое поле в два раза сильнее тетраэдрического, результирующий характер расщепления определяется второй координационной сферой, т.е. является октаэдрическим.

Рассмотрим два примера для примесного атома железа, у которого в свободном состоянии, как известно, имеет место следующее электронное заполнение оболочек:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Важны две последние валентные оболочки $3d^6 4s^2$, заполнение которых может меняться.

Первый пример - ион замещения в соединениях A^3B^5 (GaAs, GaP, InP и т.д.). Из опыта известно [3,6,9], что 3d-элементы преимущественно растворяются в кристалле в виде ионов замещения компоненты А с валентностью +3. Тогда 2 электрона из 4s-оболочки и один из 3d идут на образование ковалентных связей. Оставшиеся 5 электронов согласно правилу Хунда заполняют пять 3d-состояний с одинаковым направлением спина. Так как этим пяти состояниям соответствуют пять проекций орбитального момента от -2 до +2, суммарный орбитальный момент $\vec{L}$ равен нулю. Суммарный спин $S=5/2$. Таким образом, примесный ион замещения Fe^{3+} на месте галлия, то есть, $Fe_s^{3+}(Ga)$, имеет заполнение d-оболочки $3d^5$ и терм 6S .

Второй пример - примесный междоузельный атом железа в кремнии Fe_i . Опыт показывает, что 3d-примеси в кремнии занимают преимущественно положение внедрения. Для железа, согласно модели Людвиг-Вудбери, два 4s-электрона окажутся в 3d-оболочке с заполнением $3d^8$. Пять электронов будут иметь спин “вверх”, три других - “вниз”, то есть, $S=1$. Причём, согласно схеме расщепления уровней на рис. 1.2.5а, три электрона не могут изменить своё орбитальное состояние, то есть, в отличие от свободного $3d^8$ -иона с $\Delta L \neq 0$ у иона в кристалле $\Delta L=0$. Таким образом, имеем терм синглета 3А вместо 3F свободного иона. В таких случаях говорят, что орбитальный момент “заморожен” кристаллическим полем. Если ион железа потеряет один электрон, то есть, будет $3d^7$, то согласно рис. 1.2.5а будет 3-кратное орбитальное вырождение $\Delta L \neq 0$, $S=3/2$ и вместо 4F свободного иона будет терм триплета 4T .

1.3. Теоретические основы ЭПР

1.3.1. Классическое рассмотрение магнитного резонанса

Для магнитного резонанса наиболее важен класс веществ, атомы или ионы которых имеют постоянные магнитные моменты (атомного или ядерного происхождения). При $H=0$ они ориентированы случайным образом. Однако внешнее поле перераспределяет ориентацию магнитных диполей так, что вещество приобретает суммарный магнитный момент.

Атом обладает магнитным моментом μ , если он обладает результирующим угловым моментом G :

$$\dot{\mathbf{G}} = \mathbf{h}(\dot{\mathbf{L}} + \dot{\mathbf{S}})$$

$$\dot{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \dot{\mathbf{G}},$$

здесь γ - гиромагнитное отношение.

Во внешнем магнитном поле на магнитный момент атома будет действовать момент силы, который вызовет изменение углового момента:

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_0, \quad (1.3.1)$$

или с использованием γ

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \gamma \mathbf{G} \times \mathbf{H}_0, \quad (1.3.2)$$

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_0. \quad (1.3.3)$$

Это уравнение описывает прецессию магнитного момента в магнитном поле $\mathbf{H}_0$.

Скалярная форма решений будет иметь вид:

$$G_x = G \sin \alpha \cos(\omega_0 t + \epsilon),$$

$$G_y = G \sin \alpha \sin(\omega_0 t + \epsilon),$$

$$G_z = G \cos \alpha,$$

где $\omega_0 = -gH_0$.

Уравнение (1.3.3), записанное относительно стороннего наблюдателя в неподвижной системе отсчета, можно связать с вращающейся системой, которая вращается с частотой ω в том же направлении, что и магнитный момент частицы:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{d'\boldsymbol{\mu}}{d't} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\mu}, \quad (1.3.3)$$

где штрих у производной означает, что она находится во вращающейся системе. Тогда уравнение движения магнитного момента во вращающейся системе можно записать как

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right), \quad (1.3.4)$$

где $\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} = \mathbf{H}_e$ - эффективное поле. Оно будет равно нулю, когда наблюдатель вращается

с частотой прецессии магнитного момента, т.е. $\omega = \omega_0$. В этом случае магнитный момент остается неподвижным для наблюдателя.

Если помимо поля $H=H_0$ приложить осциллирующее поле H_1 с частотой ω_1 с круговой поляризацией в плоскости, перпендикулярной к H_0 , то эффективное поле выразится как:

$$\mathbf{H}_e = \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\mathbf{r} \omega}{\gamma} \right) + \mathbf{H}_1 \quad (1.3.5)$$

Конфигурации этих полей показаны на рис. 1.3.1.

Пусть $\omega_1 = -\gamma H_1$, тогда

$$H_e = \left[\left(H_0 + \frac{w}{g} \right)^2 + H_1^2 \right]^{1/2} = -\frac{w_e}{g}, \quad (1.3.6)$$

где $\omega_e = -[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2]^{1/2}$ - частота ларморовской прецессии магнитного момента вокруг эффективного поля H_e во вращающейся системе отсчета. При равенстве частот $\omega_0 = \omega = \omega_1$ будет $H_e = H_1$, наш магнитный момент μ станет уже прецессировать вокруг вектора H_1 , т.е. в определенные моменты времени вектор μ будет «опрокинутым» относительно вектора H_0 . Таким образом условием «опрокидывания» (или резонанса) будет совпадение частоты ларморовой прецессии ω_0 с частотой переменного поля ω_1 .

Эту ситуацию можно описать следующим образом. Введем угол θ между H_e и H_0 , можно увидеть, что он изменяется от 0 до π :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{H_1}{H_0 + \frac{\omega}{\gamma}} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega} \quad (1.3.7)$$

$$\operatorname{Sin} \theta = \frac{\omega_1}{\omega_e}; \operatorname{Cos} \theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e}. \quad (1.3.8)$$

Несложно показать, что углы θ и α связаны соотношением:

$$\operatorname{Cos} \alpha = \operatorname{Cos}^2 \theta + \operatorname{Sin}^2 \theta \operatorname{Cos}(\gamma H_e t) = 1 - 2 \operatorname{Sin}^2 \theta \operatorname{Sin}^2 \left(\frac{1}{2} \gamma H_e t \right) \quad (1.3.9)$$

Это выражение известно как формула Раби. Оно фактически выражает вероятность нахождения магнитного момента в определенном состоянии и совпадает с вероятностью, которая определяется при квантовомеханическом подходе.

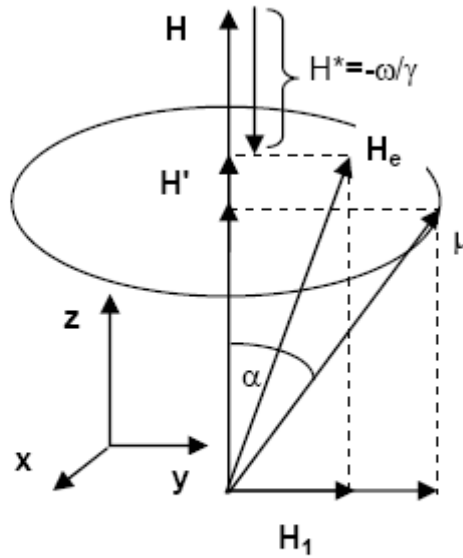


Рис. 1.3.1 Конфигурации магнитных полей, действующих на магнитный момент μ в методе магнитного резонанса.

1.3.2 Квантово-механическое рассмотрение явления магнитного резонанса

В представлении Гейзенберга уравнение движения оператора механического момента $\dot{\mathbf{G}} = \mathbf{h}(\dot{\mathbf{L}} + \dot{\mathbf{S}}) = \mathbf{h} \dot{\mathbf{J}}$ записывается как:

$$\frac{\mathbf{h}}{i} \frac{d\mathbf{J}}{dt} = [\mathbf{H}, \mathbf{J}] = [-\gamma \mathbf{h} \mathbf{H} \mathbf{J}, \mathbf{J}], \quad (1.3.10)$$

где

$\mathbf{H} = -\gamma \mathbf{h} \mathbf{H} \mathbf{J}$ - гамильтониан взаимодействия с внешним полем.

Для z- компоненты:

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{h}}{i} \frac{dJ_z}{dt} &= -\gamma \mathbf{h} \{H_x [J_x, J_z] + H_y [J_y, J_z]\} = \\ &= -\frac{\gamma \mathbf{h}}{i} \{J_x H_y - J_y H_x\} = \frac{\gamma \mathbf{h}}{i} [\mathbf{J} \mathbf{H}]_z, \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

или

$$\frac{\mathbf{h}}{i} \frac{dJ_z}{dt} = \frac{\gamma \mathbf{h}}{i} [\mathbf{J} \mathbf{H}]_z. \quad (1.3.12)$$

Это уравнение имеет ту же форму, что и классическое, и, следовательно, $\langle J_z \rangle$, вычисленное с помощью волновых функций спина J, также подчиняется классическому уравнению.

Для $J=1/2$ в магнитном поле H_0 и H_1 $\langle J_z \rangle = \frac{1}{2}(p_+ - p_-)$, где p_+ и p_- - вероятности нахождения спина в состоянии $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Поскольку $p_+ + p_- = 1$, то $\langle J_z \rangle = \frac{1}{2}(1 - 2p_-)$. Если при $t=0$ $p_+ = 1$, а $p_- = 0$, то в момент t $\langle J_z \rangle = \frac{1}{2} \cos \alpha$. Следовательно, вероятность перехода спина из состояния $-\frac{1}{2}$ в состояние $+\frac{1}{2}$ определяется формулой Раби:

$$p_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} = p_- = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha) = \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{1}{2} \gamma H_1 t \right) = \sin^2 \theta \sin^2 \frac{1}{2} \alpha t, \quad (1.3.13)$$

где

$$\sin \theta = \frac{H_1}{H_e} = \frac{\gamma H_1}{\left((\gamma H_0 + \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 \right)^{1/2}}$$

и, следовательно:

$$p_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} = \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_0 + \omega)^2 + (\gamma H_1)^2} \sin^2 \left[\frac{1}{2} \left\{ (\gamma H_0 + \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 \right\}^{1/2} t \right]. \quad (1.3.14)$$

Из этого выражения видно, что вероятность велика только, когда $\gamma H_0 + \omega = 0$, что соответствует условию резонанса.

1.3.3. Классические уравнения Блоха

До сих пор, рассматривая явление магнитного резонанса, мы изучали поведение индивидуальных спинов, не связанных между собой. Такую ситуацию редко можно реализовать, тем более в твердых телах, где спины связаны множеством взаимодействий. Мы сейчас не будем уточнять, в каких именно взаимодействиях участвуют спины, сделаем это в разделе, посвященном спиновому гамильтониану, где основные взаимодействия будут учтены достаточно точно.

Рассматривая магнитный резонанс в веществе, нужно ввести магнитный момент всей системы или намагниченность M . Тогда для намагниченности вместо уравнения (1.3.12) можно записать:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (1.3.15)$$

Как и ранее, решения этого уравнения запишутся в виде:

$$\begin{aligned}
M_x &= M \sin \alpha \cos \omega t \\
M_y &= M \sin \alpha \sin \omega t \\
M_z &= M \cos \alpha .
\end{aligned}
\tag{1.3.16}$$

Если ввести компоненты $M_+ = M_x + iM_y$ и $M_- = M_x - iM_y$, то вместо (1.3.16) эти решения примут вид:

$$\begin{aligned}
M_+ &= M \sin \alpha \exp(i\omega t) \\
M_- &= M \sin \alpha \exp(-i\omega t) \\
M_z &= M \cos \alpha .
\end{aligned}
\tag{1.3.17}$$

Как и в предыдущих разделах, магнитное поле H имеет компоненты H_0 (вдоль оси z) и $H_x = H_1 \cos \omega_1 t$ и $H_y = H_1 \sin \omega_1 t$ (в плоскости «ху»). Решения (1.3.16) и (1.3.17) можно рассматривать как соответствующие вынужденной прецессии с угловой скоростью приложенного осциллирующего поля H_1 . Это становится очевидным, если уравнение движения (1.3.15) записать в компонентах:

$$\begin{aligned}
\dot{M}_+ + igH_0 M_+ &= -igM_z H_1 \exp(i\omega_1 t) \\
\dot{M}_- - igH_0 M_- &= -igM_z H_1 \exp(-i\omega_1 t) \\
\dot{M}_z &= \frac{1}{2} ig \{M_+ \exp(-i\omega_1 t) - M_- \exp(i\omega_1 t)\} H_1
\end{aligned}
\tag{1.3.18}$$

Эти уравнения без правых частей описывают свободную прецессию, а с правыми частями – вынужденную. Очевидно, что такая система имеет резонанс. Прохождение через резонанс можно осуществлять либо изменением частоты, либо внешнего поля H_0 . На практике легче изменять поле даже в случае использования сверхпроводящих магнитов. Изменение поля не должно происходить слишком быстро – спиновая система должна успевать за изменением поля, или, иными словами, изменение поля не должно вызвать переходы между различными квантовыми состояниями системы. Это условие называется адиабатическим. С другой стороны мы пока пренебрегли процессами релаксации, которые при очень медленном прохождении не позволили бы намагниченности M отклониться от H_0 . Таким образом, условие при котором записана система уравнений (1.3.18) соответствует адиабатическому быстрому прохождению. Решение этой системы традиционно ищется в форме

$$M_+ = A \exp(i\omega_1 t), \text{ при } M_z = \text{const.}$$

Подставляя его в систему можно найти:

$$M_{\pm} = \frac{gH_1 M_z}{gH_0 + \omega} \exp(\pm i\omega_1 t)$$

$$\operatorname{tg} a = \frac{gH_1}{gH_0 + w_1}$$

В реальном случае процессами релаксации пренебречь нельзя. Поэтому в уравнения (1.3.18) нужно включить слагаемые, дающие экспоненциальный спад намагниченности к ее равновесному значению:

$$\dot{M}_z = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1}$$

$$\dot{M}_x = -\frac{M_x}{\tau_2}$$

$$\dot{M}_y = -\frac{M_y}{\tau_2}$$

Здесь введены различные времена релаксации для продольной компоненты намагниченности и поперечной. Время продольной релаксации τ_1 характеризует перенос энергии от спиновой системы к окружающей среде. В случае твердого тела это время еще называют временем спин-решеточной релаксации. Время поперечной релаксации τ_2 характеризует перенос энергии внутри спиновой системы.

Теперь запишем уравнения (1.3.18) для намагниченности с учетом релаксации:

$$\begin{aligned} \dot{M}_+ + igH_0 M_+ + \frac{M_+}{t_2} &= igM_z H_1 \exp(iw_1 t) \\ \dot{M}_- - igH_0 M_- + \frac{M_-}{t_2} &= -igM_z H_1 \exp(-iw_1 t) \\ \dot{M}_z + \frac{M_z}{t_1} &= \frac{1}{2} ig \{M_+ \exp(-iw_1 t) - M_- \exp(iw_1 t)\} H_1 + \frac{M_0}{t_1}. \end{aligned} \quad (1.3.19)$$

Эта система уравнений известна как система уравнений Блоха [10]. Ее решение легко найти теперь уже при условии очень медленного прохождения через резонанс, когда процессами релаксации пренебречь нельзя, и намагниченность M_z не зависит от времени ($\dot{M}_z = 0$). В результате простого интегрирования уравнений (1.3.19) получим:

$$M_{\pm} = \frac{gH_1 M_z}{gH_0 + w_1 \mp i/t_2} \exp(\pm iw_1 t)$$

Подстановка этих решений в (1.3.19) дает:

$$M_z = \frac{1 + (w_1 - w_0)^2 t_2^2}{1 + (w_1 - w_0)^2 t_2^2 + g^2 H_1^2 t_1 t_2} M_0$$

$$M_{\pm} = \frac{\{(w_1 - w_0)t_2 \pm i\}gH_1t_2 \exp(\pm iw_1t)}{1 + (w_1 - w_0)^2 t_2^2 + g^2 H_1^2 t_1 t_2} M_0$$

$$tga = \frac{gH_1t_2}{\{1 + (w_1 - w_0)^2 t_2^2\}^{1/2}}$$

Лучше выразить осциллирующую компоненту намагниченности через восприимчивость χ

$$M_+ = cH_1 \exp(iw_1t), \text{ причем, } M_0 = \chi_0 H_0.$$

Тогда:

$$c = c_0 \frac{gH_0t_2 \{(w_1 - w_0)t_2 + i\}}{1 + (w_1 - w_0)^2 t_2^2 + g^2 H_1^2 t_1 t_2}$$

Можно выразить действительную и мнимую части восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$:

$$c' = c_0 \frac{w_0(w_1 - w_0)t_2^2}{2[1 + t_2^2(w_1 - w_0)^2 + g^2 H_1^2 t_1 t_2]}, \quad (1.3.20)$$

$$c'' = c_0 \frac{w_0 t_2}{2[1 + (w_1 - w_0)^2 + g^2 H_1^2 t_1 t_2]}. \quad (1.3.21)$$

1.3.4 Анализ явления ЭПР на основе спинового гамильтониана

Классическое рассмотрение явления магнитного резонанса порой удобно в случае ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Однако в случае ЭПР электронный спин участвует в большом числе взаимодействий: с кристаллическим полем, в спин-орбитальном, сверхтонком, и т.д. Все эти взаимодействия можно учесть с помощью спинового гамильтониана. Поэтому спиновый гамильтониан содержит большое число слагаемых, описывающих такие взаимодействия: зеемановское взаимодействие с внешним полем, расщепления уровней вследствие косвенного влияния кристаллического поля (тонкая структура), сверхтонкую структуру, обусловленную наличием у центрального иона или у атомов лигандов ядерных магнитных дипольных или электрических квадрупольных моментов, зеемановское взаимодействие ядерного момента с внешним полем.

$$\hat{H}_s = \hat{H}_H + \hat{H}_C + \hat{H}_{hf} + \dots \quad (1.3.22)$$

Спектр энергетических состояний и переходы между ними под действием H_1 можно найти, подставив $\hat{H}_s$ в уравнение Шредингера и решив задачу на нахождение собственных значений и собственных состояний E_n и $|\Psi_n\rangle$ гамильтониана:

$$\hat{H}_s |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (1.3.23)$$

где $|\Psi_n\rangle = \sum_i a_{ni} |M_i\rangle$, $|M\rangle$ – базисные функции, соответствующие различным проекциям $M=S, (S-1), \dots, -S$, например, для $S=5/2$ базисными функциями являются $|5/2\rangle, |3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle, |-5/2\rangle$.

Спиновый гамильтониан (СП) должен включать лишь слагаемые, содержащие спиновые операторы или их произведения, либо произведения спиновых операторов на компоненты магнитных или электрических полей.

Начнем рассмотрение с простейшего СП, содержащего только электронный зеемановский член

$$\hat{H}_H = m_B \dot{H} \dot{g} \dot{S} = m_B (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z + g_{xy} H_x S_y + g_{yx} H_y S_x + g_{yz} H_y S_z + g_{zy} H_z S_y + g_{zx} H_z S_x + g_{xz} H_x S_z) \quad (1.3.24)$$

Если выбрать такую систему координат, в которой оси x, y, z являются главными осями, то это выражение сведется к следующему

$$\hat{H}_H = m_B \dot{H} \dot{g} \dot{S} = m_B (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z) \quad (1.3.25)$$

или:

$$\hat{H}_H = m_B (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (1.3.26)$$

Если бы g -фактор был изотропным, то $g_x = g_y = g_z = g$ и $\hat{H}_H = g m_B H S_z$. Тогда энергетический спектр представлял бы собой набор $2S+1$ эквидистантных уровней с интервалами $g m_B H$. Под действием осциллирующего поля H_1 происходят переходы между этими уровнями, причем разрешены переходы, для которых M_z меняется на единицу. Для их наблюдения требуется выполнение условия

$$\hbar \omega = g m_B H$$

Задачу на нахождение собственных значений и собственных функций гамильтониана удобней решать в матричном представлении.

Пусть ϕ_1, ϕ_2 и ϕ_3 – базисные функции и ψ_1, ψ_2, ψ_3 – собственные функции, которые нужно найти и которые можно представить в виде линейной комбинации ϕ_n :

$$|\Psi_n\rangle = a_n |j_1\rangle + b_n |j_2\rangle + c_n |j_3\rangle = \sum a_{kn} |j_k\rangle, (k, n=1,2,3) \quad (1.3.28)$$

Уравнение (1.3.23) в матричной форме запишется в виде:

$$\sum a_{kn} \hat{H} |j_k\rangle = E_n \sum a_{kn} |j_k\rangle \quad (1.3.29)$$

В матричной формулировке проблемы мы должны выбрать удобный набор базисных векторов:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.3.30)$$

Тогда матричный эквивалент уравнения (1.3.23) можно записать как:

$$a_n \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + b_n \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_n \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{pmatrix} \quad (1.3.31)$$

Предположим, что мы вычислили матричные элементы

$$H_{lk} = \int j_l^* \hat{H} j_k dt \quad (1.3.32)$$

Например,

$$H_{21} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.3.33)$$

и получили следующую матрицу H_{lk} :

	φ_1	φ_2	φ_3
φ_1^*	A	B	0
φ_2^*	B	A	0
φ_3^*	0	0	C

Подставляя ее в уравнение (1.3.29) и умножая его на φ_l^* , получим

$$\sum a_{kn} (H_{lk} - E_n d_{lk}) = 0, \quad (1.3.34)$$

откуда получаем секулярное уравнение:

$$\det |H_{lk} - E_n d_{lk}| = 0, \text{ или:}$$

$$\begin{vmatrix} A - E_n & B & 0 \\ B & A - E_n & 0 \\ 0 & 0 & C - E_n \end{vmatrix} = 0 \quad (1.3.35)$$

Решая его, находим:

$$\begin{aligned} E_1 &= A+B \\ E_2 &= A-B \\ E_3 &= C \end{aligned} \quad (1.3.36)$$

Для нахождения собственных векторов, перепишем уравнение (1.3.29) в виде:

$$\begin{pmatrix} A & B & 0 \\ B & A & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{pmatrix} \quad (1.3.37)$$

откуда получаем:

$$\begin{pmatrix} A - E_n & B & 0 \\ B & A - E_n & 0 \\ 0 & 0 & C - E_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{pmatrix} = 0 \quad (1.3.38)$$

Тогда, зная E_n можно определить коэффициенты разложения

$$|\Psi_n\rangle = a_n |j_1\rangle + b_n |j_2\rangle + c_n |j_3\rangle \quad (1.3.39)$$

a_n, b_n, c_n . Так, например, можно записать:

$$\hat{H} j_3 = E_3 j_3 = C j_3, \quad (1.3.40)$$

следовательно

$$\Psi_3 = j_3, \quad a_3 = b_3 = 0, \quad c_3 = 1 \quad (1.3.41)$$

Теперь можно найти Ψ_1 :

Поскольку $E_1 = A + B$, тогда из (1.3.38) можно получить:

$$\begin{aligned} -Ba_1 + Bb_1 &= 0, \\ Ba_1 - Bb_1 &= 0, \\ (C - A - B)C_1 &= 0 \end{aligned} \quad (1.3.42)$$

Следовательно, $c_3 = 0$, $a_1 = b_1 = 1$, а так как $a_1^2 + b_1^2 = 1$, то $a_1 = b_1 = 1/\sqrt{2}$,

По аналогии можно найти Ψ_2 :

Поскольку $E_2 = A - B$, тогда: $a_2 = -b_2 = 1/\sqrt{2}$,

Тогда окончательно собственные функции

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (j_1 + j_2) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (j_1 - j_2) \\ \Psi_3 &= j_3, \end{aligned} \quad (1.3.43)$$

Если составить матрицу из коэффициентов (1.3.43), то получим унитарную матрицу, которая диагонализует гамильтониан $\hat{H} \rightarrow U\hat{H}U^+$:

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.3.44)$$

Возвращаясь к случаю изотропного g-фактора

$$\hat{H}_H = m_B \hbar g S_z \quad (1.3.45)$$

для случая $S=1/2$ (дублетное по спину основное состояние) можно рассчитать матричные элементы гамильтониана:

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \right| \hat{H}_H \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} g m_B H \quad (1.3.46)$$

следовательно: $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g m_B H$, или в матричной форме:

$$H_S = H_H = g m_B H \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.3.47)$$

Тогда собственные векторы, соответствующие $E_{\pm}$, равны соответственно:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.3.48)$$

Теперь рассмотрим аксиальную анизотропию g для случая $S=1/2$ (аксиальное кристаллическое поле). В этом случае $g_x = g_y \neq g_z$. Обычно выбирают тригональную или тетрагональную ось в качестве Z оси, тогда $g_z = g_{\parallel}$, $g_x = g_y = g_{\perp}$. Если H составляет угол q с осью z , то

$$\hat{H}_S = m_B H (g_{\parallel} \cos q S_z + g_{\perp} \sin q S_x), \quad (1.3.49)$$

тогда, с учетом матриц

$$S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3.50)$$

можно получить матрицу секулярного уравнения:

	$ 1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$
$ 1/2\rangle$	$\frac{1}{2} g_{\parallel} m_B H \cos q - E_{\pm}$	$\frac{1}{2} g_{\perp} m_B H \sin q$
$ -1/2\rangle$	$\frac{1}{2} g_{\perp} m_B H \sin q$	$-\frac{1}{2} g_{\parallel} m_B H \cos q - E_{\pm}$

Решением этого секулярного уравнения будет следующее выражение:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} m_B H (g_{\parallel}^2 \cos^2 q + g_{\perp}^2 \sin^2 q)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3.51)$$

Полагая, что резонансные условия будут выполняться при $E_+ - E_- = \hbar n = g \mu_B H$, получим:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 q + g_{\perp}^2 \sin^2 q \quad (1.3.52)$$

В случае ромбического кристаллического поля $g_x \neq g_y \neq g_z$. Выберем x, y, z в качестве главных осей и приложим магнитное поле H_0 в направлении, составляющем косинусы углов с x, y, z , равные l, m и n . Тогда получим:

$$\hat{H}_S = m_B H (g_x l S_x + g_y m S_y + g_z n S_z) \quad (1.3.53)$$

$$g^2 = g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (1.3.54)$$

Если спин больше $\frac{1}{2}$, может появиться дополнительное расщепление уровней энергии, обусловленное косвенным влиянием кристаллического поля, описываемого слагаемыми в спиновом гамильтониане, пропорциональном спиновым операторам O_k^q , где степень $q > 1$:

$$\hat{H}_S = m_B (\hat{H} \hat{g} \hat{S}) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q \quad (1.3.55)$$

Рассмотрим случай $S=5/2$ в кубическом поле. Электростатический потенциал в месте расположения иона в кубическом (октаэдрическом) поле, удовлетворяющий уравнению Лапласа имеет вид:

$$V(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right] - \dots \quad (1.3.56)$$

или:

$$V(x, y, z) = B_c \left[x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right] \quad (1.3.57)$$

Можно построить спиновый оператор, эквивалентный этому:

$$\hat{H}_c = \frac{a}{120} \left[35 S_z^4 - 30 S(S+1) S_z^4 + 25 S_z^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2 (S+1)^2 \right] + \frac{a}{48} (S_+^4 + S_-^4) \quad (1.3.58)$$

или

$$\hat{H}_c = \frac{a}{6} \left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^2 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \quad (1.3.59)$$

Для $H \parallel z$ матрица спинового гамильтониана с использованием матриц S_x, S_y, S_z и S^2 для $S=5/2$ примет вид:

	$ 5/2\rangle$	$ 3/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$- 1/2\rangle$	$- 3/2\rangle$	$- 5/2\rangle$
$ 5/2\rangle$	$\frac{a}{2} + \frac{5}{2}g m_B H$	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}a$	0
$ 3/2\rangle$	0	$-\frac{3}{2}(a - g m_B H)$	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}a$
$ 1/2\rangle$	0	0	$a + \frac{1}{2}g m_B H$	0	0	0
$- 1/2\rangle$	0	0	0	$a - \frac{1}{2}g m_B H$	0	0
$- 3/2\rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{2}a$	0	0	0	$-\frac{3}{2}(a + g m_B H)$	0
$- 5/2\rangle$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2}a$	0	0	0	$\frac{a}{2} - \frac{5}{2}g m_B H$

Диагонализация этой матрицы даст следующие уровни энергии:

$$E_{\pm 1/2} = a \pm g m_B H$$

$$E_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} = \frac{1}{2}(g m_B H - a) \pm \frac{1}{2}(16g^2 m_B^2 H^2 + 16g m_B H + 9a^2)^{1/2} \quad (1.3.60)$$

$$E_{\frac{5}{2}, -\frac{5}{2}} = -\frac{1}{2}(g m_B H + a) \pm \frac{1}{2}(16g^2 m_B^2 H^2 - 16g m_B H + 9a^2)^{1/2}$$

Диаграмма уровней энергии и переходы, соответствующие правилам отбора $\Delta m=1$ показаны на рис.1.3.2. На рис.1.3.2 также показано положение линий для рассмотренного случая $H_0 \parallel z$. Интересно отметить, что интенсивности переходов, определяемые квадратами матричных элементов оператора $\hat{S}_x$ соотносятся как 8:5:9:5:8. Угловые зависимости положений линий в спектре при изменении положения вектора внешнего магнитного поля H_0 в плоскости (110) в пределах 90° от направления [100] до [011] показаны на рис.1.3.3. .

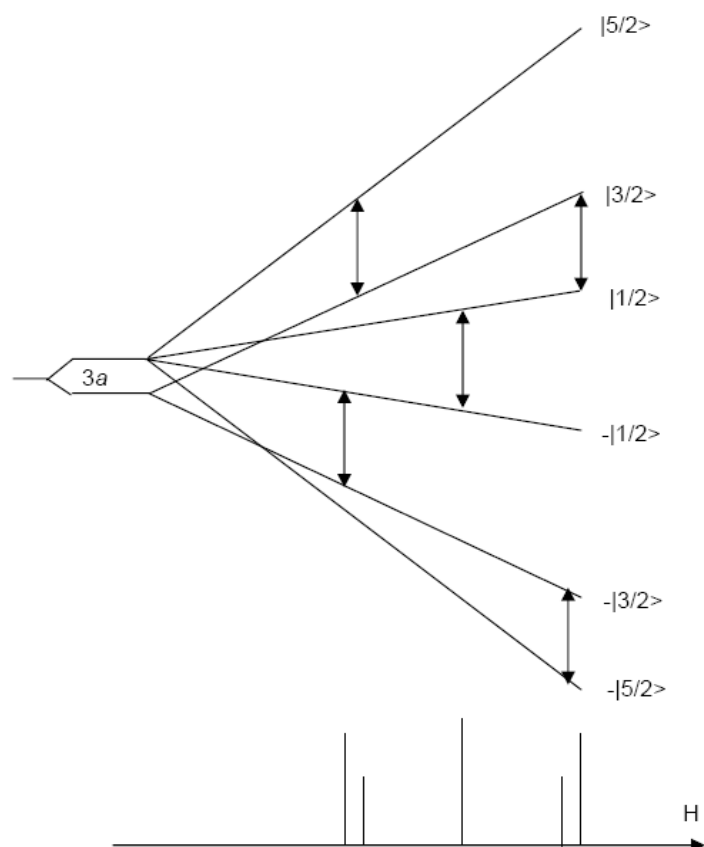


Рис. 1.3.2 Диаграмма уровней энергии и переходы, соответствующие правилам отбора $\Delta m=1$ для системы $S=5/2$ в кубическом (октаэдрическом) кристаллическом поле.

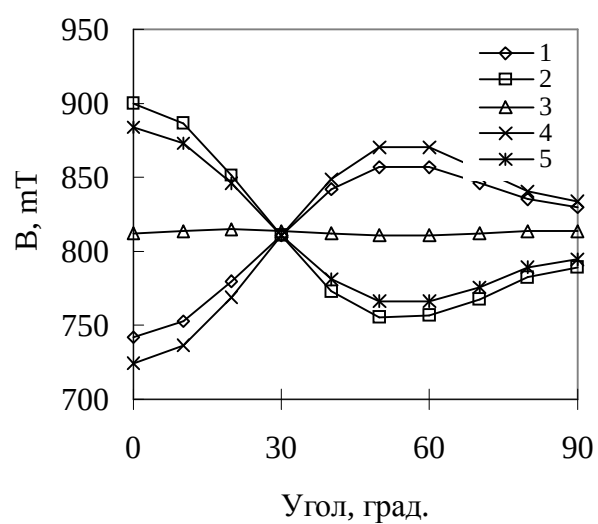


Рис.1.3.3 Угловая зависимость положений линий ЭПР спектра иона Fe^{3+} в GaAs $S=5/2$: 1 - $3/2 \rightarrow 5/2$, 2 - $1/2 \rightarrow 3/2$, 3 - $-1/2 \rightarrow 1/2$, 4 - $-3/2 \rightarrow -1/2$, 5 - $-5/2 \rightarrow -3/2$

1.3.5 Природа анизотропии спектров ЭПР парамагнитных центров

Для твердых тел рассмотрение спектра ЭПР существенно зависит от ориентации кристаллического образца в магнитном поле. Однако для кубического кристалла с октаэдрическим или тетраэдрическим окружением g-фактор представляет собой скалярную постоянную и гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_H = g m_B (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y + H_z \hat{S}_z), \quad (1.3.61)$$

поэтому спектр ЭПР любого парамагнитного центра, имеющего кубическую симметрию, будет изотропным.

Симметрию можно понизить искусственно, если применить внешнее напряжение по одному из направлений кристалла. Но часто сами парамагнитные центры – дефекты или примесные центры в кристаллах имеют симметрию ниже кубической. Примером может служить дефект, имеющий протяженность вдоль одной из осей (или нескольких) кристалла, например, вакансия на месте иона магния в кубическом кристалле MgO, или примесная пара (или комплекс) переходной металл–акцептор в Si. На рис.1.3.4 представлена модель моноклинного комплекса FeBFe в Si, в котором ион бора замещает атом кремния, а ионы железа расположены в ближайших междоузлиях.

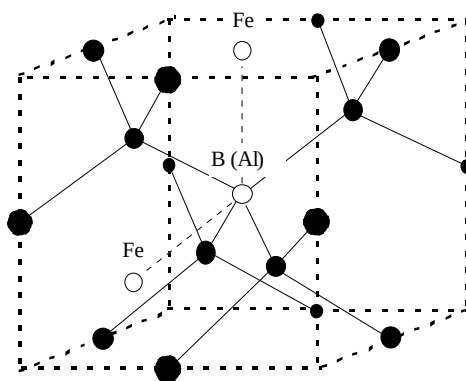


Рис.1.3.4 Геометрическая атомная модель комплексов железо-акцептор в кристаллической решетке кремния

От симметрии центра будет зависеть угловая зависимость положения линий в спектре. Так для моноклинного комплекса, представленного на рис.1.3.4, для которого точечная группа определяется как $2(C_2), m(C_v, C_{1h}), 2 / m(C_{2h})$, одна главная ось перпендикулярна зеркальной плоскости, а две другие оси лежат в зеркальной плоскости. Пример угловой

зависимости спектра ЭПР моноклинной-I симметрии, показан на рис.1.3.5. Компоненты g-тензора в этом случае, связаны между собой следующим соотношением: $g_{yy}=g_{zz}$, $g_{xy}=g_{zx}$.

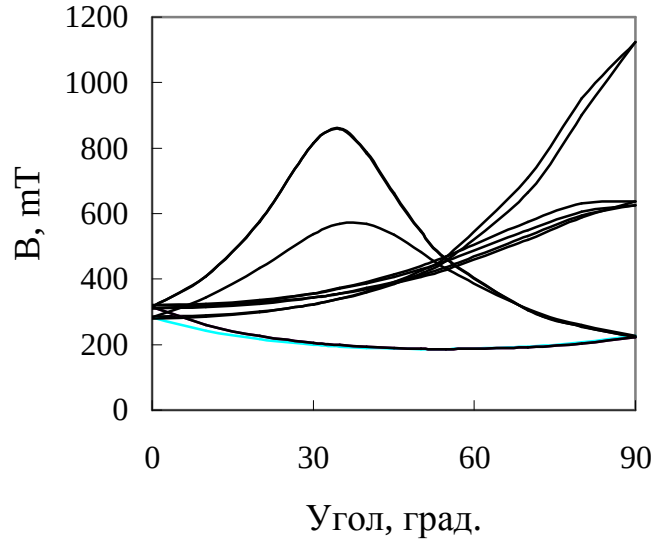


Рис.1.3.5 Пример угловой зависимости спектра ЭПР моноклинной-I симметрии.

Анизотропия g-фактора возникает вследствие взаимодействия спинового момента электрона с небольшим полем, индуцированным изменением орбитального момента. Локальные электрические поля, понижающие симметрию центра, непосредственно не взаимодействуют со спином, но воздействуют на спин через спин-орбитальное взаимодействие:

$$\hat{H}_{co} = l \hat{L} \hat{S} = l (\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z) \quad (1.3.62)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{mag} + \hat{H}_{co} = m_B \hat{H}(\hat{L} + g_e \hat{S}) + l \hat{L} \hat{S} \quad (1.3.63)$$

Пусть основное состояние $|G, M_S\rangle$ орбитально невырождено ($L=0$), тогда в I-ом приближении теории возмущений:

$$\begin{aligned} W_G^{(1)} &= \langle G, M_S | g_e m_B H_z \hat{S}_z | G, M_S \rangle + \langle G, M_S | (m_B H_z + l \hat{S}_z) \hat{L}_z | G, M_S \rangle \\ &= W_{зем} + \langle M_S | m_B H_z + l \hat{S}_z | M_S \rangle \langle G | \hat{L}_z | G \rangle. \end{aligned} \quad (1.3.64)$$

Второе слагаемое в этом выражении обращается в ноль, поскольку основное состояние является орбитально невырожденным. Тогда найдем поправку во втором порядке теории возмущений:

$$W_G^{(2)} = \sum_n \frac{-\left| \langle G, M_S | (m_B \hat{H} + l \hat{S}) \cdot \hat{L} + g_e m_B H \hat{S} | n, M'_S \rangle \right|^2}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}, \quad (1.3.65)$$

где $\langle G, M_S | g_e m_B H \hat{S} | n, M'_S \rangle = 0$, т.к. $\langle G | n \rangle = 0$.

Тогда,

$$W_G^{(2)} = \sum_n \frac{-\left[\langle M_s | (m_B \vec{H} + l \vec{S}) | M'_s \rangle \langle G | L | n \rangle \right] \left[\langle n | L | G \rangle \langle M'_s | (m_B \vec{H} + l \vec{S}) | M_s \rangle \right]}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}}, \quad (1.3.66)$$

где

$$-\sum_n \frac{\langle G | L_i | n \rangle \langle n | L_j | G \rangle}{W_n^{(0)} - W_G^{(0)}} = \Lambda_{ij}$$

- элемент тензора

$$\vec{\Lambda} = \begin{pmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{xy} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{xz} & \Lambda_{yz} & \Lambda_{zz} \end{pmatrix},$$

тогда

$$W_G^{(2)} = \langle M_s | m_B^2 \vec{H} \vec{\Lambda} \vec{H} + 2l m_B \vec{H} \vec{\Lambda} \vec{S} + l^2 \vec{S} \vec{\Lambda} \vec{S} | M'_s \rangle. \quad (1.3.67)$$

Здесь первое слагаемое несущественно, поскольку приводит лишь к постоянному смещению уровней. Комбинируя оператор в (1.3.67) с оператором $g_e m_B \vec{H} \vec{S}$, можно записать спиновый гамильтониан:

$$\begin{aligned} \hat{H}_S &= m_B \vec{H} (g_e \vec{1} + 2l \vec{\Lambda}) \vec{S} + l^2 \vec{S} \vec{\Lambda} \vec{S} \\ &= m_B \vec{H} \vec{g} \vec{S} + \vec{S} \vec{D} \vec{S} \end{aligned} \quad (1.3.68)$$

где,

$$\begin{aligned} \vec{g} &= g_e \vec{1} + 2l \vec{\Lambda} \\ \vec{D} &= l^2 \vec{\Lambda} \\ \vec{S} \vec{D} \vec{S} &= D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2 \\ &= D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \frac{1}{3} (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) S(S+1), \end{aligned}$$

где в свою очередь

$$\begin{aligned} D &= D_{zz} - \frac{D_{xx} + D_{yy}}{2} \\ E &= \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2} \end{aligned}$$

Рассмотрим кватерное основное состояние $S=3/2$ (Cr^{3+} в октаэдрическом поле). В кубическом поле гамильтониан упрощается до $m_B H g S_z$ и дает четыре эквидистантных уровня с $M=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$; Расщепление в нулевом поле отсутствует. Однако в полях тригональной или тетрагональной симметрии происходит расщепление на два дублета $M=\pm 1/2$ и $M=\pm 3/2$. В этом случае в гамильтониан необходимо включить дополнительные члены:

$$H_S = m_B H (g_{\parallel} \cos q S_z + g_{\perp} \sin q S_x) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (1.3.69)$$

Магнитное поле лежит в плоскости «xz» и составляет угол θ с осью «z». Так как $\hat{S}_z^2$ - диагонален, то в нулевом поле $H=0$

$$\begin{aligned} E_{\pm 1/2} &= -D \\ E_{\pm 3/2} &= +D \end{aligned} \quad (1.3.70)$$

тогда расщепление составит $2D$.

При $H \neq 0$ и $\parallel Z$

$$\begin{aligned} E_{\pm 1/2} &= \pm \frac{1}{2} g_{\parallel} m_B H - D \\ E_{\pm 3/2} &= \pm \frac{3}{2} g_{\parallel} m_B H + D \end{aligned} \quad (1.3.71)$$

Уровни энергии для аксиального поля $D < 0$ показаны на рис.1.3.6. В случае $D > 0$ положения дублетов $\pm 1/2$ и $\pm 3/2$ меняются на противоположные. Знак D можно определить из соотношения интенсивностей линий при низких температурах. При других направлениях магнитного поля матрица будет не диагональной и уровни энергии не будут линейно зависеть от магнитного поля. Эти случаи мы не будем рассматривать здесь. Когда $D \gg g_{\mu_B} H$ дублеты будут отстоять друг от друга на значительном расстоянии. Тогда возможны переходы только внутри дублетов.

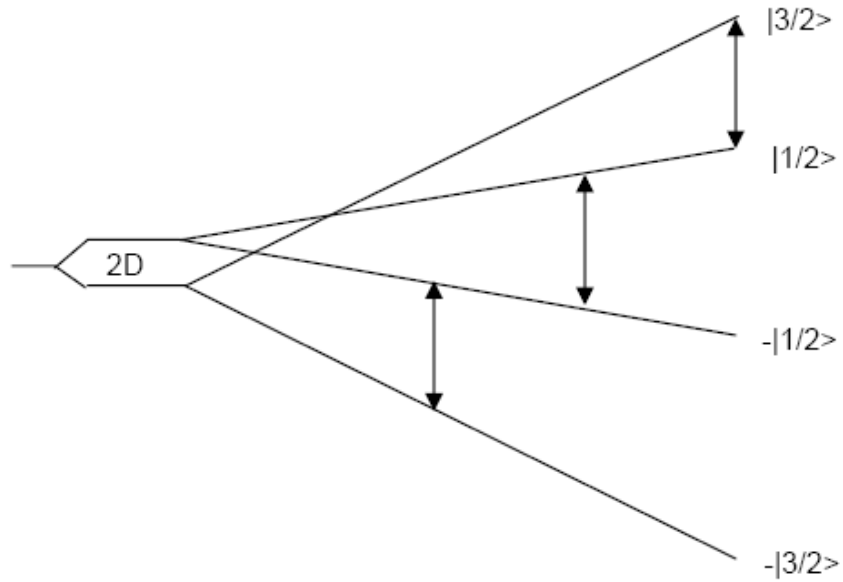


Рис.1.3.6 Уровни энергии для системы $S=3/2$ в аксиальном поле $D<0$ при $H\parallel Z$.

В случае ромбического поля гамильтониан запишется в следующем виде:

$$H_S = m_B H g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E [S_x^2 - S_y^2]. \quad (1.3.72)$$

Для $H\parallel Z$ матрица гамильтониана будет выглядеть как:

	$ 3/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ 1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$
$ 3/2\rangle$	$\frac{3}{2}g_z m_B H + D$	$\sqrt{3}E$	0	0
$ -1/2\rangle$	$\sqrt{3}E$	$-\frac{1}{2}g_z m_B H - D$	0	0
$ 1/2\rangle$	0	0	$\frac{1}{2}g_z m_B H - D$	$\sqrt{3}E$
$ -3/2\rangle$	0	0	$\sqrt{3}E$	$-\frac{3}{2}g_z m_B H + D$

Ее диагонализация дает следующие уровни энергии:

$$E_n = \left\{ \begin{array}{l} \pm \frac{1}{2} g_z m_B H \pm [(D + g_z m_B H)^2 + 3E^2]^{1/2} \\ \pm \frac{1}{2} g_z m_B H \pm [(D - g_z m_B H)^2 + 3E^2]^{1/2} \end{array} \right\} \quad (1.3.73)$$

Из этих выражений видно, что E_n нелинейно зависит от H уже при $H\parallel Z$.

1.3.6. Анализ сверхтонкой структуры спектров ЭПР

Кроме взаимодействий, описанных выше, дающих тонкую структуру спектра, существуют взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами ядер (сверхтонкие взаимодействия), благодаря которым могут наблюдаться спектры с гораздо большим числом компонент. В них может участвовать ядро атома, которому принадлежит неспаренный электрон, либо ядра атомов близлежащих координационных сфер в твердом теле (такое взаимодействие называют еще суперсверхтонким в твердых телах или сверхтонким на лигандах, приводящим к неоднородному уширению линий ЭПР), либо близлежащие ядра атомов в молекуле (перенос электрона на соседние ядра в сопряженных системах в органических соединениях).

Спиновое квантовое число известных ядер, обладающих собственным спиновым моментом, принимает одно из следующих значений: $1/2, 1, 3/2, 5/2, 3, 7/2, 9/2, 5, 6, 7$. Мультипольность состояний ядерных спинов дается выражением $2I+1$. Известно, что для ядер, у которых атомная масса и порядковый номер четные, $I=0$. Если порядковый номер нечетный, а атомная масса четная, то I – целое число; если же атомная масса нечетная, то I – полуцелое число. Изотопический спин ядра (изоспин) определяется с помощью простого выражения $(N-Z)/2$, где N – число нейтронов, Z – число протонов, равное порядковому номеру атома.

Сверхтонкое взаимодействие между электронами и ядрами может быть учтено в спиновом гамильтониане с помощью дополнительного слагаемого $S \cdot A \cdot I$. В обозначении волновой функции квантового состояния, учитывающего взаимодействие с ядрами, мы введем ядерное магнитное квантовое число и запишем ее как $|M, m_I\rangle$, где $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Воспользовавшись свойствами спиновых операторов:

$$\begin{aligned} S^2|M\rangle &= S(S+1)|M\rangle \\ S_z|M\rangle &= M|M\rangle \\ S_+|M\rangle &= (S(S+1) - M(M+1))^{1/2}|M+1\rangle \\ S_-|M\rangle &= (S(S+1) - M(M-1))^{1/2}|M-1\rangle, \end{aligned} \quad (1.3.74)$$

где $S_+ = S_x + iS_y$ и $S_- = S_x - iS_y$, которые справедливы как для электронных, так и для ядерных спинов, можно найти матричные элементы, как, например,

$$\begin{aligned} \langle M, m | S_z I_z | M, m \rangle &= M m \\ \langle M, m+1 | S_z I_x | M, m \rangle &= M(1/2) [I(I+1) - m(m+1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (1.3.75)$$

и получить матрицу энергии, диагонализировав которую можно найти энергетические уровни. Для иллюстрации рассмотрим простой пример $S=1/2$, $I=3/2$ и предположим, что

кристаллическое поле имеет кубическую симметрию, поэтому g и A изотропные. Тогда спиновый гамильтониан сводится к форме:

$$\hat{H}_s = g\mu_B H S_z + A[S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y] \quad (1.3.76)$$

Тогда матрица энергии может быть записана в следующей форме:

$ M, m\rangle$	$ ^{1/2}, ^{3/2}\rangle$	$ ^{1/2}, ^{1/2}\rangle$	$ ^{-1/2}, ^{3/2}\rangle$	$ ^{1/2}, ^{-1/2}\rangle$	$ ^{-1/2}, ^{1/2}\rangle$	$ ^{1/2}, ^{-3/2}\rangle$	$^{1/2}G^{+3/2}$ A	$ ^{-1/2}, ^{-3/2}\rangle$
$ ^{1/2}, ^{3/2}\rangle$	$^{1/2}G^{+3/2}$ A							
$ ^{1/2}, ^{1/2}\rangle$		$^{1/2}G^{+3/2}$ A	$(\sqrt{3}/2)A$					
$ ^{-1/2}, ^{3/2}\rangle$		$(\sqrt{3}/2)A$	$^{1/2}G^{+3/2}$ A					
$ ^{1/2}, ^{-1/2}\rangle$				$^{1/2}G^{+3/2}$ A	A			
$ ^{-1/2}, ^{1/2}\rangle$				A	$^{1/2}G^{+3/2}$ A			
$ ^{1/2}, ^{-3/2}\rangle$						$^{1/2}G^{+3/2}$ A	$(\sqrt{3}/2)A$	
$ ^{-1/2}, ^{-1/2}\rangle$						$(\sqrt{3}/2)A$	$^{1/2}G^{+3/2}$ A	
$ ^{-1/2}, ^{-3/2}\rangle$								$^{1/2}G^{+3/2}$ A

Здесь $G = g\mu_B H$. Диагонализация блоков этой матрицы дает восемь уровней:

$$\begin{aligned} E_{8,4} &= \frac{3}{4}A \pm \frac{1}{2}G \\ E_{7,1} &= -\frac{1}{4}A \pm \frac{1}{2}(G^2 + 2AG + 4A^2)^{1/2} \\ E_{5,3} &= -\frac{1}{4}A \pm \frac{1}{2}(G^2 - 2AG + 4A^2)^{1/2} \\ E_{6,2} &= -\frac{1}{4}A \pm \frac{1}{2}(G^2 + 4A^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.3.77)$$

На Рис.1.3.7 Показана диаграмма этих уровней в зависимости от величины магнитного поля.

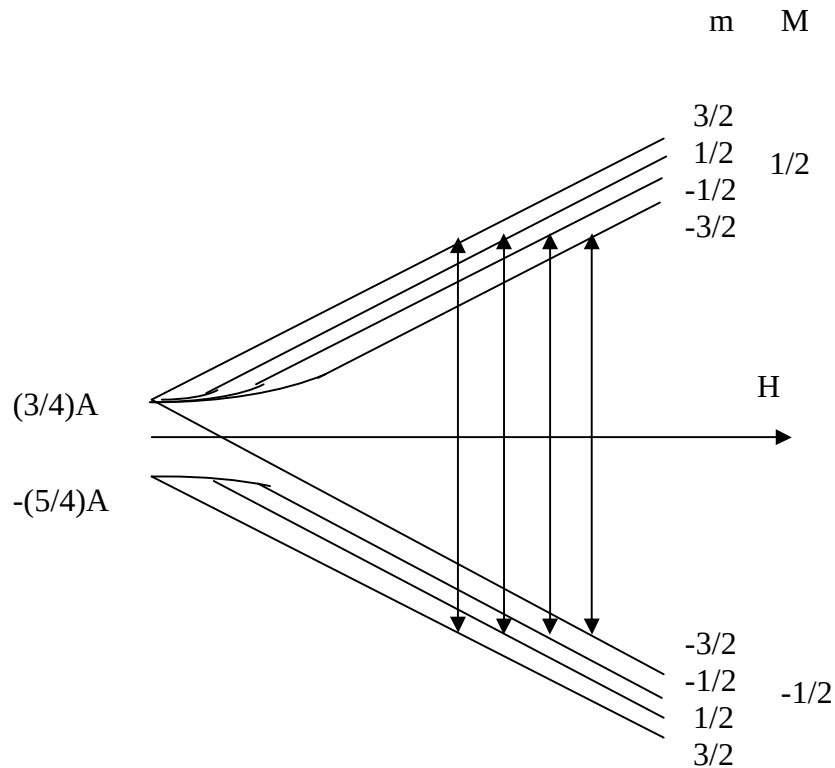


Рис.1.3.7 Диаграмма энергетических уровней в зависимости от величины магнитного поля для системы $S=1/2$, $I=3/2$ с учетом сверхтонкого взаимодействия.

Для того чтобы более полно описать взаимодействия, связанные со спином ядра, в спиновом гамильтониане кроме члена $\mathbf{S} \times \mathbf{A} \times \mathbf{I}$ нужно учесть зеемановское взаимодействие ядерного спина с магнитным полем, а также квадрупольное взаимодействие:

$$\hat{H} = m_B \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{B}} - g_N m_N \hat{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{Q}} \hat{\mathbf{I}}, \quad (1.3.78)$$

Здесь g_N - ядерный g фактор, μ_N - ядерный магнетон, A и Q - тензоры, описывающие сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия, соответственно.

Если электронное зеемановское взаимодействие в этом гамильтониане значительно больше других взаимодействий, то, применяя методы теории возмущения, можно найти приближенные собственные значения гамильтониана (1.3.78). Первый порядок теории возмущения дает:

$$E = g m_B B m_S - g_N m_N B m_I + A m_I m_S + Q m_I^2 \quad (1.3.79)$$

Полученная система энергетических уровней соответствует спиновым волновым функциям, определяемым электронными и ядерными магнитными квантовыми числами, обычно

представляемым в виде $|m_S, m_I\rangle$. В качестве примера на рис.1.3.7 показана диаграмма энергетических уровней для парамагнитного центра с $S=1/2$ и $I=3/2$.

Под действием микроволнового электромагнитного поля можно вызвать переходы, (на рис.1.3.8 они обозначены цифрами 1,2,3,4) регистрируемые в ЭПР эксперименте, соответствующие правилам отбора:

$$\Delta m_S = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0. \quad (1.3.80)$$

В результате, спектр будет состоять из $2I+1$ линий сверхтонкой структуры, положения которых задаются следующим уравнением:

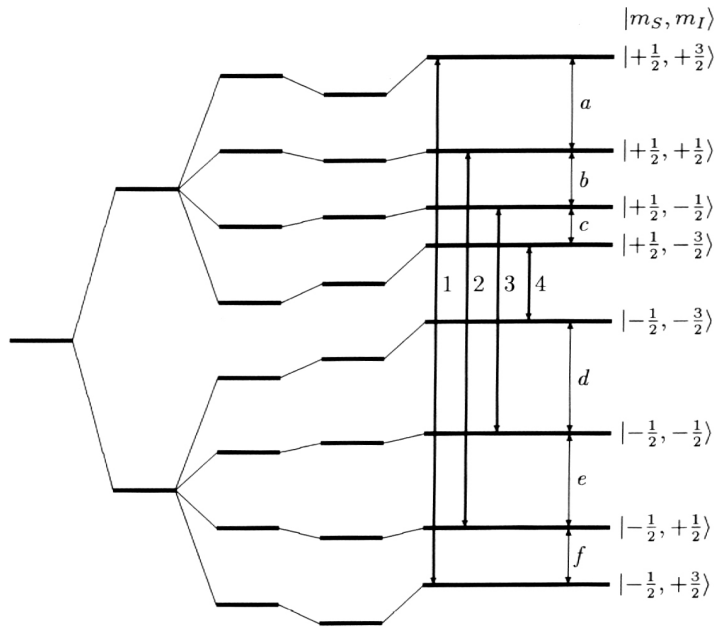


Рис.1.3.8 Диаграмма энергетических уровней для парамагнитного центра с $S=1/2$ и $I=3/2$ с учетом сверхтонкого, ядерного зеемановского и квадрупольного взаимодействий.

$$H_{m_I} = \frac{hn - Am_I}{gm_B}, \quad (1.34 \quad 1.3.81)$$

где m_I пробегает значения от $-I$ до I . Расстояние между линиями сверхтонкой структуры в спектре ЭПР в первом порядке теории возмущения, примененной здесь, равно параметру сверхтонкого взаимодействия A . Как видно, в первом порядке теории возмущений ядерное зеемановское и квадрупольное взаимодействия не влияют на положения линий ЭПР. Если величина сверхтонкого взаимодействия будет меньше ширины линии ЭПР, то сверхтонкая структура в ЭПР эксперименте будет неразрешенной.

Природу изотропного сверхтонкого взаимодействия, дающего обычно наибольший вклад, нельзя описать классической теорией, поскольку диполь-дипольные взаимодействия между спинами электронов и ядер, порождающие локальные поля, усредняются к нулю из-за сферически симметричного распределения s-электронов. (Только s-электроны дают вклад в изотропное сверхтонкое взаимодействие). Объяснение основывается на так называемом Ферми контактном взаимодействии, суть которого сводится к тому, что электроны 1s, 2s и 3s орбиталей имеют, как показано на рис.1.3.9, ненулевую плотность в точке ядра (p, d, f-орбитали имеют узловую точку). Энергия изотропного взаимодействия магнитного момента электрона с ядерным спином в этом случае находится с помощью выражения

$$W_{\text{изо}} = -\frac{8\pi}{3} |\Psi(0)|^2 m_{ez} m_{Nz} \quad (1.3.82)$$

Например, 1s-волновая функция водорода равна:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r}{r_0} \right), \quad (1.3.83)$$

где r – радиус первой боровской орбиты (0.0529нм). При $r=0$ значение $|\psi(0)|^2$ равно $\left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)$.

Используя это значение можно рассчитать энергию $W_{\text{изо}}$ по уравнению (1.3.83).

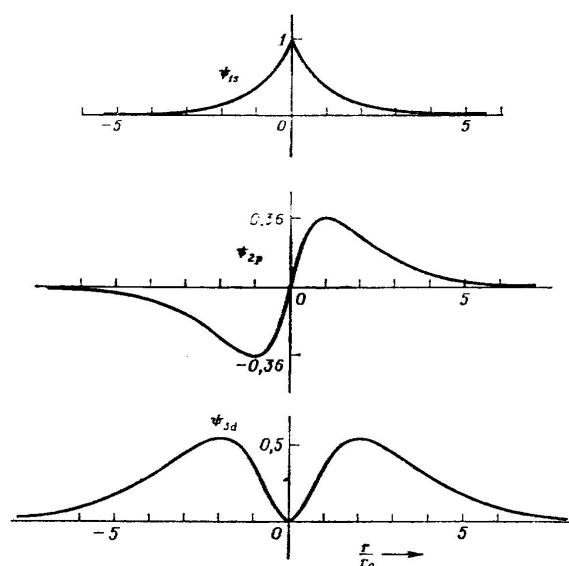


Рис.1.3.9 Зависимости радиальных частей 1s, 2p и 3d –волновых функций водорода от расстояния от ядра (r_0 – боровский радиус).

Анизотропная часть сверхтонкого взаимодействия определяется диполь-дипольным взаимодействием:

$$\mathbf{S} \cdot \overset{\mathbf{t}}{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{I} = \frac{m_0}{4p} g m_B g_N m_N \langle \Psi | \left\{ \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} \right\} | \Psi \rangle \quad (1.3.84)$$

где $\overset{\mathbf{t}}{\mathbf{B}}$ – тензор второго ранга с нулевым следом. Эта часть сверхтонкого взаимодействия позволяет более детально изучать локальную симметрию парамагнитных центров, определять положение дефекта или примесного атома в решетке.

Спиновый гамильтониан (1.3.76) для сверхтонкого взаимодействия получается из выражения (1.3.83), если заменить в нем магнитные моменты соответствующими операторами:

$$m_{ez} = -g m_B S_z \quad (1.3.85)$$

$$m_{Nz} = g_N m_N I_z$$

Тогда в операторном виде:

$$\hat{H}_{изо} = -\frac{8p}{3} g m_B g_N m_N |\Psi(0)|^2 S_z I_z, \quad (1.3.86)$$

которое иначе записывается в виде:

$$\hat{H}_{изо} = h A_0 S_z I_z, \quad (1.3.87)$$

где A_0 – константа изотропного СТВ, которая измеряется в единицах частоты (в Гц).

Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия может быть получен на основе классической электромагнитной теории. Поведение электрона в магнитном поле H описывается путем замены p на $p + (e/c)A$, где A – векторный потенциал, определяемый как, $div A = 0, rot A = H$.

Магнитный диполь μ создает в точке на расстоянии r магнитное поле

$$A = [mr]/r^3 = rot(m/r)$$

Тогда

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + 2 m_B \mathbf{S} \cdot rot \mathbf{A}. \quad (1.3.88)$$

В первом приближении теории возмущений оставляют только линейные по A члены:

$$\hat{H} = \frac{1}{2mc} (\mathbf{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{p}) + 2m_B \mathbf{S} \text{rot} \mathbf{A} \quad (1.3.89)$$

$$\hat{H} = 2m_B \frac{lm}{r^3} + 2m_B \mathbf{S} \text{rot} \text{rot} \left(\frac{\mathbf{m}}{r} \right) \quad (1.3.90)$$

где $\mathbf{h}\dot{\mathbf{l}} = \begin{bmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{r} \\ r & p \end{bmatrix}$. Зависящую от спина часть можно записать как

$$H_1^S = 2m_B \mathbf{S} \left[\nabla \left[\nabla \frac{\mathbf{m}}{r} \right] \right] = 2m_B [(S\nabla)(m\nabla) - (Sm)\nabla^2] \frac{1}{r} \quad (1.3.91)$$

или

$$H_1^S = 2m_B [(S\nabla)(m\nabla) - \frac{1}{3} (mS)\nabla^2] \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{4m_B}{3} (Sm)\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \quad (1.3.92)$$

Для $r \neq 0$ второе слагаемое равно нулю на основании уравнения Лапласа, а первое описывает диполь-дипольное взаимодействие:

$$2m_B [3(\mathbf{S}\dot{\mathbf{r}})(\dot{\mathbf{m}}\mathbf{r})/r^5 - (\mathbf{r}\dot{\mathbf{S}})/r^3] \quad (1.3.92)$$

При $r \rightarrow 0$ второй член в (1.3.92) равен

$$\frac{16}{3} p m_B (\mathbf{S}\dot{\mathbf{m}}) d(\mathbf{r}) \quad (1.3.93)$$

Таким образом, гамильтониан сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром с учетом (1.3.92) и (1.3.93) можно записать как:

$$\hat{H}_{\text{HF}} = 2\mu_B \gamma \mathbf{H} \mathbf{I} \left[\frac{1}{r^3} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} + 3 \frac{\mathbf{r}(\mathbf{S}\mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) \right] \quad (1.3.94)$$

Энергия сверхтонкого взаимодействия

$$W_v^S = (\Psi | H_1^S | \Psi) = \int (\Psi | H_1^S | \Psi) d\Omega = \frac{16}{3} \pi \mu_B |\Psi(0)|^2 \quad (1.3.95)$$

Таким образом сверхтонкое взаимодействие действительно выражается гамильтонианом

$$\hat{H} = \dot{\mathbf{S}} \dot{\mathbf{A}} \dot{\mathbf{I}} \quad (1.3.96)$$

где $\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{a} \dot{\mathbf{1}} + \dot{\mathbf{B}}$, $\mathbf{a} = \frac{16}{3} \pi \mu_B \gamma \hbar |\Psi(0)|^2$, $\dot{\mathbf{B}} = 2\mu_B \gamma \hbar \langle \Psi | \frac{1}{r^3} | \Psi \rangle \frac{l(l+1)}{j(j+1)}$

Итак, для возникновения изотропного сверхтонкого взаимодействия необходима ненулевая плотность неспаренного электрона на ядре, тем не менее, оказалось, что

изотропное сверхтонкое расщепление наблюдается и в спектрах ЭПР электронов незаполненных d- оболочек, имеющих нулевую плотность на ядре. Для объяснения была рассмотрена возможность спиновой поляризации 1s, 2s, 3s и 4s оболочек атомов в результате s-d взаимодействия. Из этого же рассмотрения стало очевидным влияние эффектов ковалентности связей в кристаллах на константы СТВ. На рис.1.3.10 показано как изменяется константа сверхтонкого расщепления A для примесного иона марганца Mn^{2+} при изменении степени ковалентности связи марганец - лиганд, определяемой с помощью следующего выражения:

$$c = [1 - 0.16(x_{As} - x_{Mn}) - 0.035(x_{As} - x_{Mn})^2], \quad (1.3.97)$$

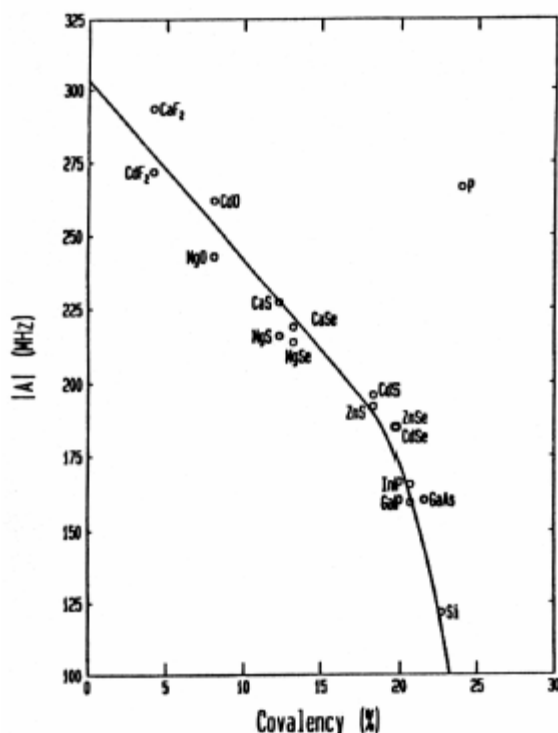


Рис.1.3.10 Изменение константы сверхтонкого расщепления A для примесного иона марганца Mn^{2+} при изменении степени ковалентности связи марганец – лиганд.

Таким образом, определяя из эксперимента константы сверхтонкого взаимодействия парамагнитного иона в кристалле, можно найти степень локализации электронной волновой функции на ионе и если она окажется отличной от 100%, то мы будем знать долю электронной плотности, делокализованной по решетке. Оказывается, как распределена

электронная плотность по лигандам, можно также узнать, если определить константы сверхтонкого взаимодействия (суперсверхтонкого) с ядрами атомов лигандов. В этом случае ненулевую плотность на ядрах могут создавать не только s состояния, но и p -, d - и f - типа. Поэтому основную долю суперсверхтонкого взаимодействия будет составлять в этом случае изотропное контактное взаимодействие (1.3.87), в котором вместо $|y(0)|^2$ рассматривают $|y(r_i)|^2$, где r_i указывает положение ядра лиганда в решетке. Анизотропные части сверхтонкого взаимодействия на лигандах, определяемые с помощью выражения (), также дают вклад, причем, их анизотропия будет определяться точечной симметрией лигандов относительно парамагнитного иона и будет меняться при переходе от одной координационной сферы к следующей. Таким образом, определяя компоненты тензора B_{ij} , можно определить с ядрами какой координационной сферы происходит взаимодействие. К сожалению, обычно, в твердых телах сверхтонкое расщепление на лигандах не разрешается в спектрах ЭПР. Поэтому применяются другие методы магнитной резонансной спектроскопии, один из которых, метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) будет описан ниже.

1.3.7. Метод двойного электрон-ядерного резонанса

Если расстояние между линиями сверхтонкой структуры не превосходит их ширины, то в спектрах ЭПР не удастся обнаружить это расщепление, за исключением, может быть, грубой оценки его из уширения. По этой причине в твердых телах редко наблюдается расщепление, обусловленное взаимодействием электронного спина с ядрами соседних атомов. Такое взаимодействие в отличие от сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с собственным атомным ядром носит название суперсверхтонкого или сверхтонкого взаимодействия на лигандах. Ширина линий ЭПР при низких температурах для случая сильно разбавленных парамагнетиков в твердых телах в основном определяется суперсверхтонким взаимодействием. Она зависит от процентного содержания изотопов с ненулевым ядерным моментом и, соответственно, возрастает в ряду таких веществ, как, например, алмаз, кремний, арсенид галлия в их природной изотопной композиции. Таким образом, информация о суперсверхтонком расщеплении в методе ЭПР оказывается недоступной. Однако Фэр в 1956 г. впервые предложил и применил метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР), открывший возможности наблюдения линий суперсверхтонкой структуры, неразрешенной в ЭПР. Особенности метода Фэр продемонстрировал на примере очень важного в физике полупроводников примесного центра – мелкого донорного центра в кремнии – фосфора.

Рассмотрим суть метода. Согласно схеме энергетических уровней, показанной на рис.1.3.8, в дополнение к переходам в системе электронных спинов, можно возбуждать переходы между уровнями в ядерной подсистеме спинов. Для таких переходов должны выполняться следующие правила отбора

$$\Delta m_S = 0, \Delta m_I = \pm 1 \quad (1.3.98)$$

В этом случае условия резонанса будут выполнены, когда:

$$h\nu_{\text{ЯМР}} = |Am_S - g_N \mu_N B + Q(2m_I + 1)| \quad (1.3.99)$$

Частота ядерного магнитного резонанса лежит в мегагерцовом диапазоне и легко сканируется для получения резонансных условий. Ширина же линии ЯМР составляет несколько кГц. Это обеспечивает высокое разрешение в спектре.

Сам по себе метод ЯМР на несколько порядков менее чувствителен по сравнению с методом ЭПР. По этой причине при исследовании дефектов в твердых телах применяется метод двойного электрон-ядерного резонанса.

В методе ДЭЯР ЭПР и ЯМР резонансные условия выполняются одновременно. Эксперимент по ДЭЯР состоит в следующем:

1. Образец помещается в специальный резонатор (например, такой, как показан на рис.1.3.11);
2. К парамагнитной системе прикладывается магнитное поле, соответствующее переходу 1, в соответствие с рис. 1.3.8, и спектрометр настраивается на регистрацию сигнала ЭПР при низкой мощности СВЧ;
3. Уровень СВЧ мощности увеличивают в несколько раз, для достижения насыщения перехода
4. К образцу прикладывают радиочастотное электромагнитное поле, частоту которого сканируют для нахождения ЯМР резонансных условий, соответствующих переходу f.

В результате будет изменена населенность уровня $|-1/2, +3/2\rangle$, что повлечет за собой изменение сигнала ЭПР. Таким образом, регистрируя изменения сигнала ЭПР при сканировании радиочастотного поля, записывается сигнал ДЭЯР. Из этого следует, что методом ДЭЯР величины $g_N m_N B$, A и Q могут быть определены с точностью нескольких кГц. Такая точность приблизительно в 1000 раз выше точности, которая может быть получена только из ЭПР эксперимента.

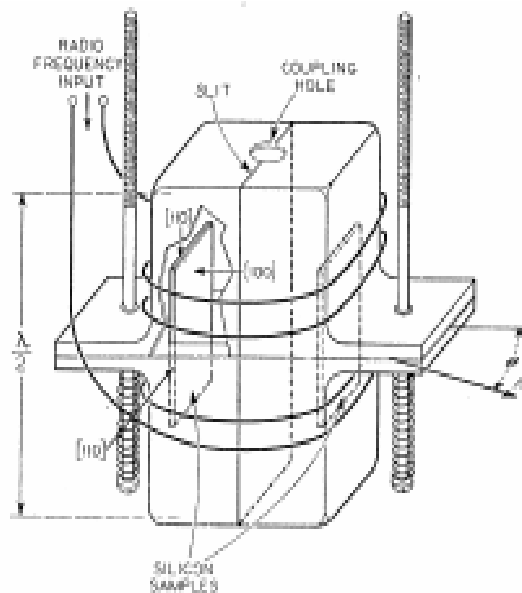


Рис.1.3.11 Одна из возможных конструкций резонаторов для исследования ДЭЯР. Резонатор выполнен из пирекса с напыленным тонким слоем серебра на внутренней поверхности. Это обеспечивает проникновение rf-поля, создаваемого внешней катушкой, внутрь резонатора. Такой резонатор использовался в работе [11] при исследовании ДЭЯР мелких донорных центров в кремнии.

Как уже отмечалось выше, одним из первых применений метода ДЭЯР было исследование основного состояния мелких донорных центров в кремнии [11]. Исследовался ДЭЯР на ядрах кремния, окружающих узел в решетке кремния, в котором находится атом донора. Ядра изотопа кремния ^{29}Si имеют спин $I=1/2$, и их содержание в природном кремнии составляет 4.7%. Гиромагнитное отношение для этих ядер известно и составляет $\gamma_n = -8.458(\text{МГц/сек})/(10\text{кГс})$. Все остальные ядра, встречающиеся в природной композиции ^{28}Si и ^{30}Si , имеют $I=0$.

Как известно, волновая функция мелкого донора (P, As, Sb) сильно делокализована в решетке, поэтому электрон на доноре взаимодействует со многими ядрами ^{29}Si . Гамильтониан этого взаимодействия может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{H} = \sum_{a=1} I_a (A_a S - g_N m_N H_0), \quad (1.3.100)$$

где

$$A_a = a_a l + B_a$$

$$a_a \equiv 1/3[(A_a)_{xx} + (A_a)_{yy} + (A_a)_{zz}]$$

$$a_a = (8/3)pgg_N m_B m_N |y(r_a)|^2,$$

$$|y(r_a)|^2 = -1,523 \times 10^2 \frac{1}{2} a_a, \text{Å}^{-3},$$

где $\frac{1}{2} a_a$ выражена в мегагерцах,

$$(B_a)_{ij} = gg_N m_B m_N \langle \Psi | [(3x_i x_j - r^2 d_{ij}) / r^5] | \Psi \rangle$$

Каждое ядро кремния может быть отнесено к определенной координационной сфере, каждая из которых, в свою очередь, может принадлежать одному из четырех возможных классов. Для каждого класса симметрии возможен строго определенный вид угловой зависимости положений линий ДЭЯР. Три класса симметрии из четырех, которые наблюдались Фезром [12] для мелких доноров в кремнии, показаны на рис. ...

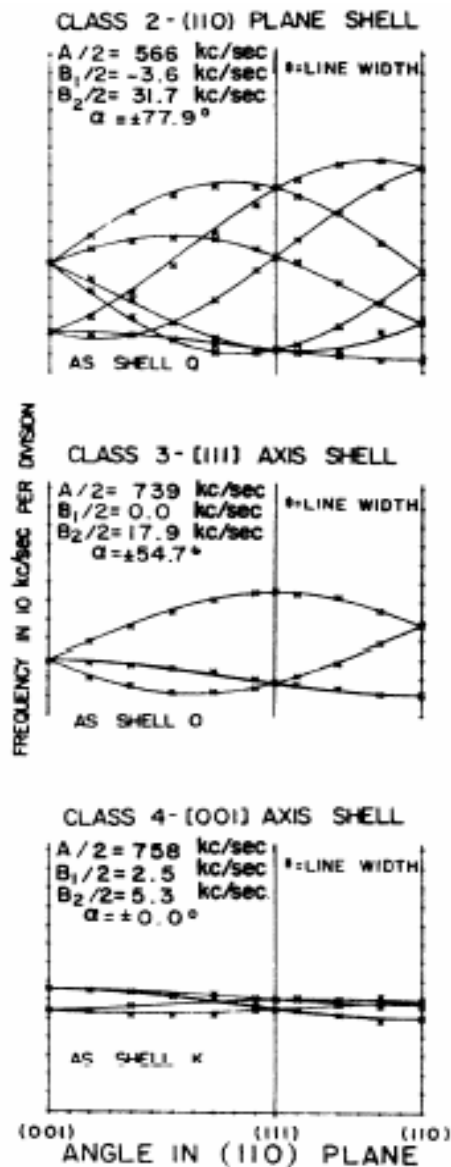


Рис.1.3.12. Три класса симметрии, наблюдаемые Фезром [12] для мелких доноров в кремнии.

Характеристики всех четырех возможных классов симметрии расположения ядер в координационных сферах вокруг донорного атома в кремнии приведены в таблице 1.3.1.

Таблица 1.3.1. Характеристики возможных классов симметрии расположения ядер в координационных сферах вокруг донорного атома в кремнии

	Class 1: unique class	Class 2: {110}- plane class	Class 3: <111>- axis class	Class 4: <001>- axis class
Site location* (n_1, n_2, n_3)	$n_1 \neq n_2 \neq n_3$	$n_1 = n_2 \neq n_3$	$n_1 = n_2 = n_3 \neq 0$	$n_1 = n_2 = 0 \neq n_3$
Number of sites in the shell	24	12	4	6
Number of lines at general angle in $(\bar{1}10)$ plane	12	7	3	4
Number of S values	3	2	1	2
Number of T values	4	3	2	2
Number of U values	6	4	2	3
Number of independent tensor components	6	4	2	3

Электронные плотности, полученные из ДЭЯР спектров были сравнены с теоретическими, полученными в приближении эффективной массы Коном и Латтинджером для мелких доноров в кремнии [13]. Они показали, что волновая функция донорного электрона может быть представлена как линейная комбинация шести волновых функций, соответствующих шести минимумам зоны проводимости в направлениях [100] в кремнии:

$$\Psi(r) = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^6 F^{(j)}(r) u^{(j)}(r) \exp(ik_0^j r) \quad (1.3.101)$$

Здесь j нумерует минимумы зоны проводимости, $u^{(j)}(r) \exp(ik_0^j r)$ - блоховская функция, соответствующая j -му минимуму. $F(j)$ – огибающая водородоподобная функция, полученная из решения уравнения Шредингера при подстановке в него энергии связи для донора. Из выражения (1.3.101) может быть легко оценена величина $y(0)$, однако для оценки $y(r)$ должны быть учтены состояния шести минимумов, которые интерферируют друг с другом за счет множителя $\exp(ik_0^j r)$. Поскольку интерференционный эффект зависит от положения минимумов зоны проводимости, то из сравнения экспериментальных данных из спектров ДЭЯР и теоретических констант сверхтонкого расщепления была оценена величина k_0 .

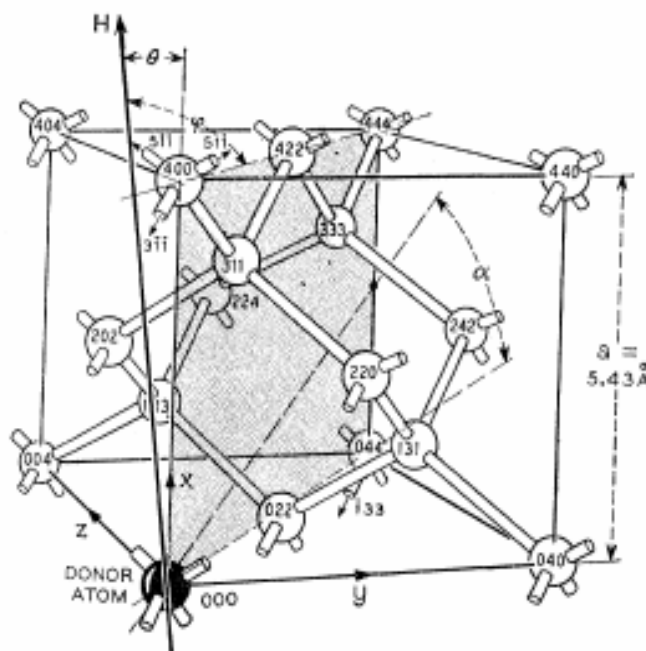


Рис.1.3.13. Донорный атом фосфора, взаимодействующий с лигандными ядрами ^{29}Si в элементарной ячейке кристаллической решетки кремния в ЭПР и ДЭЯР эксперименте.

Сравнение теории с экспериментом осложнялось тем, что распределение электронной плотности по ядрам оказалось немонокотным. Так, например, плотность на ядре 220 (см. Рис.1.3.13.) оказалась меньше чем на ядре 440, не смотря на то, что расстояние до ядра 220 меньше. Наилучший результат при сравнении теории с экспериментом был получен для $k_0/k_{\text{max}}=0.85$. При оценках был использован еще один важный параметр h , который характеризует долю плотности блоховских состояний на ядре $u^{(j)}(r)$:

$$\eta = \frac{|u^{(j)}(r_i)|^2}{\langle u^{(j)}(r) \rangle_{AV}^2} \quad (1.3.102)$$

Усреднение в (1.3.102) делалось по элементарной ячейке. Значение $h=186 \pm 18$ было оценено на основе измерений времени ядерной релаксации в кремнии. В более поздних работах [15] при использовании для теоретических оценок констант сверхтонкого взаимодействия для мелких доноров в кремнии метода псевдопотенциала вместо метода эффективной массы оба параметра были уточнены: $k_0/k_{\text{max}}=0.854$; $h=178 \pm 18$.

1.3.8. Спин-спиновые взаимодействия и их влияние на форму линий ЭПР

К спин-спиновым взаимодействиям относятся магнитные диполь-дипольные и обменные взаимодействия между спинами электронов, локализованных на различных

парамагнитных центрах. Также как, в большинстве своем, суперсверхтонкие взаимодействия, рассмотренные выше, они не приводят к появлению дополнительных линий в спектрах ЭПР, а влияют существенно на ширину и форму линий. Рассмотрим сначала диполь-дипольные взаимодействия. Их можно описать с помощью гамильтониана:

$$\hat{H}_d = \sum \hat{H}_{jk} = \sum g^2 m_B^2 \left\{ \frac{S_j S_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(S_j r_{jk})(S_k r_{jk})}{r_{jk}^5} \right\} \quad (1.3.103)$$

или в сферических координатах:

$$\begin{aligned} \hat{H}_d = \sum \frac{g^2 m_B^2}{r^3} & \left((1 - 3 \cos^2 q) S_z^j S_z^k - \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 q) (S_+^j S_-^k + S_-^j S_+^k) - \right. \\ & \left. - \frac{3}{2} \sin q \cos q e^{-ij} (S_z^j S_+^k - S_+^j S_z^k) - \frac{3}{4} \sin 2q e^{-2ij} S_z^j S_z^k \right) \end{aligned} \quad (1.3.104)$$

Спиновый гамильтониан с учетом диполь-дипольного взаимодействия запишется как:

$$\hat{H}_S = \hat{H}_Z + \hat{H}_d \quad (1.3.105)$$

Если $H_z \gg H_d$, то можно было бы воспользоваться теорией возмущений для анализа спектра и формы спектральных линий. Под действием возмущения H_d N -кратно вырожденный уровень E_M , где $M = m_1 + m_2 + \dots + m_N$, расщепляется на большое число подуровней, образуя квазинепрерывный спектр. Однако, из-за огромного числа степеней свободы системы парамагнитных частиц, решить эту задачу методами теории возмущений не удастся. Ван Флек [16] разработал другой метод, названный методом моментов, не требующий решения уравнения Шредингера. Из-за малости возмущений системы спин-спиновыми взаимодействиями, они не изменяют существенно энергетический спектр, а оказывают сильное влияние на форму и ширину линий и скорости спиновой релаксации. Пусть $f(n)$ – функция формы спектральной линии, которая удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty f(n) dn = 1. \quad (1.3.106)$$

Тогда k -м моментом спектральной линии называется величина M_k , равная

$$M_k = \int_0^\infty (n - n_0)^k f(n) dn \quad (1.3.107)$$

Если начало отсчета на оси частот поместить в центр линии, введя новую переменную $u = \nu - \nu_0$, тогда

$$M_k = \int_{n_0}^\infty u^k f(u) du \quad (1.3.108)$$

или для узких линий

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} u^k f(u) du \quad (1.3.109)$$

Если эту функцию разложить в интеграл Фурье

$$f(u) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} j(t) e^{-iut} dt, \quad (1.3.110)$$

то обратное преобразование даст функцию $j(t)$

$$j(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) e^{iut} du, \quad (1.3.111)$$

которая показывает затухание сигнала свободной прецессии¹, возникающей в результате приложения короткого импульса осциллирующего поля H_1 , за время порядка обратной ширины линии.

Если известны все моменты M_k , то может быть восстановлена функция формы линии $f(v)$. Это не трудно видеть, если разложить функцию в ряд Тейлора:

$$j(t) = j(0) + t \frac{dj(t)}{dt} \Big|_{t=0} + \frac{t^2}{2!} \frac{d^2 j(t)}{dt^2} \Big|_{t=0} + \dots, \quad (1.3.112)$$

откуда, с учетом (1.3.109), видно, что $\frac{d^k j(t)}{dt^k} \Big|_{t=0} = i^k M_k$. Очевидно, вычислить все

моменты не представляется возможным, поэтому на практике сравнивают значения вычисленных нескольких первых моментов (второго и четвертого) с моментами, известными для типичных форм линий. В качестве типичных форм линий выбирают гауссову и лоренцеву формы:

$$f_G(n) = \frac{1}{(2p \langle \Delta n^2 \rangle)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{(n - n_0)^2}{2 \langle \Delta n^2 \rangle} \right\} \quad (1.3.113)$$

$$f_L(n) = \frac{1}{2p} \frac{\Delta n}{\frac{1}{4}(\Delta n)^2 + (n - n_0)^2}, \quad (1.3.114)$$

где ширина линии Δn , определяемая на половине высоты, для гауссовой формы линии поглощения равна

$$\Delta n = 2 \langle \Delta n^2 \rangle^{1/2} \sqrt{2 \ln 2} = 2.35 \langle \Delta n^2 \rangle^{1/2}. \quad (1.3.115)$$

Ее четные моменты равны:

¹ В современных импульсных спектрометрах регистрируется сигнал спинового эха.

$$M_2 = \langle \Delta n^2 \rangle, \quad M_4 = 3 \langle \Delta n^2 \rangle^2 \quad (1.3.116)$$

Для лоренцевой формы интегралы для $k > 1$ расходятся. Поэтому лоренцеву линию обрезают на частоте $\nu = \alpha > \nu_0$. Тогда второй и четвёртый моменты

$$M_2 = \frac{a \Delta n}{p}, \quad M_4 = \frac{a^3 \Delta n}{3p}. \quad (1.3.117)$$

Для анализа формы исследуемой линии часто пользуются отношением четвертого и второго моментов. Для гауссовой линии

$$\frac{M_4}{M_2^2} = 3, \quad (1.3.118)$$

для лоренцевой линии

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{ap}{3\Delta n} \gg 1 \quad (1.3.119)$$

Если спектральная линия уширяется в результате одновременного и независимого действия гауссова и лоренцева механизмов, то амплитуда линии поглощения выражается следующим образом [9, 16]:

$$Y_{\nu,b} = \frac{b}{p} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-x^2} dx}{b^2 + (\nu - x)^2} \quad (1.3.120)$$

где b есть мера отношения ширины лоренцевой линии $^L \Delta H_{1/2}$ к ширине гауссовой линии $^G \Delta H_{1/2}$

$$b = (\ln 2)^{1/2} \frac{^L \Delta H_{1/2}}{^G \Delta H_{1/2}} \quad (1.3.121)$$

а ν -расстояние от центра линии H_0 в единицах $^G \Delta H_{1/2}/2 \ln 2$

$$\nu = 2(\ln 2)^{1/2} \frac{H - H_0}{^G \Delta H_{1/2}} \quad (1.3.122)$$

Выражение (1.3.120) представляет собой свертку линий гауссовой и лоренцевой формы. У конкретной резонансной линии ширины $^G \Delta H_{1/2}$ и $^L \Delta H_{1/2}$ являются константами, так что Y является функцией только разности $(H - H_0)$:

$$Y(H - H_0) = \frac{(\ln 2)^{1/2}}{p} \frac{^L \Delta H_{1/2}}{^G \Delta H_{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-x^2} dx}{\left(\frac{^L \Delta H_{1/2}}{^G \Delta H_{1/2}} \right)^2 \ln 2 + \left[2(\ln 2)^{1/2} \frac{H - H_0}{^G \Delta H_{1/2}} - x \right]^2} \quad (1.3.123)$$

Для выделения вклада одного из механизмов уширения линии необходима операция деконволюции свертки. Задача упрощается в том случае, когда известен вклад одного из механизмов уширения. Тогда с помощью выражения (1.3.123) можно построить график зависимости гауссова вклада $^G\Delta H_{1/2}$ в ширину линии от ширины результирующей линии $^Y\Delta H_{1/2}$, при условии, что Лоренцев вклад $^L\Delta H_{1/2}$ -константа. На рисунке 1.3.14 приведен подобный график при $^L\Delta H_{1/2} = 1 \text{ Э}$ ($^L\Delta B_{1/2} = 1 \text{ мТл}$).

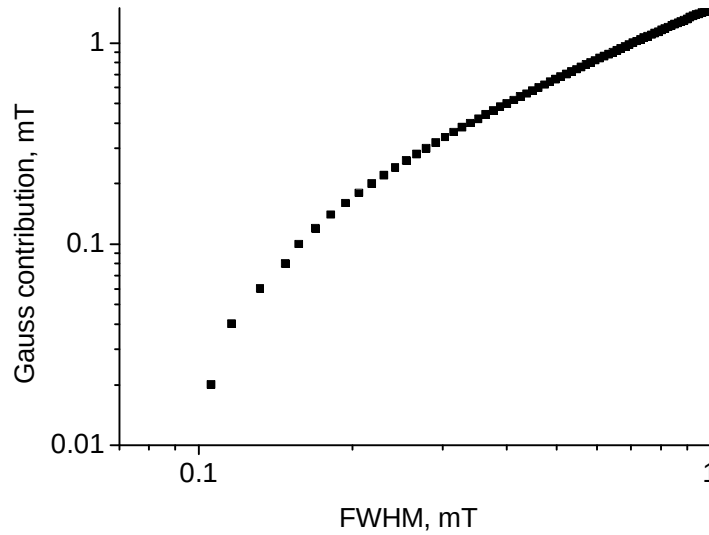


Рис. 1.3.14. Зависимость гауссова вклада $^G\Delta H_{1/2}$ в ширину линии от ширины результирующей линии $^Y\Delta H_{1/2}$. $^L\Delta H_{1/2} = 1 \text{ Э}$ ($^L\Delta B_{1/2} = 0.1 \text{ мТл}$).

С помощью данного графика можно определить гауссов вклад, и таким образом решается задача деконволюции свертки.

Теперь рассмотрим, как можно вычислить моменты спектральных линий, зная гамильтониан системы. Пусть E_n собственные значения гамильтониана (1.3.105). Переход между уровнями n и n' характеризуется частотой

$$\nu_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{h} \quad (1.3.124)$$

и интенсивностью, пропорциональной $|\langle n | S_x | n' \rangle|^2$. Тогда, поскольку

$$M_2 = \langle (\nu - \nu_0)^2 \rangle = \langle \nu^2 \rangle - \nu_0^2,$$

то средний квадрат частоты даётся выражением

$$\langle \nu^2 \rangle = \frac{\sum_{n,n'} \nu_{nn'}^2 |\langle n | S_x | n' \rangle|^2}{\sum_{n,n'} |\langle n | S_x | n' \rangle|^2}$$

или

$$\langle v^2 \rangle = - \frac{\text{Sp}[\hat{H}, \hat{S}_x]^2}{h^2 \text{Sp} \hat{S}_x^2} \quad (1.3.125)$$

Эту формулу можно обобщить на все четные моменты. Нечетные моменты не рассматриваются, так как они равны нулю для симметричных линий. Тогда для четвертого момента получим:

$$M_4 = - \frac{\text{Sp} \left\{ \left[\hat{H}, \left[\hat{H}, \hat{S}_x \right] \right]^2 \right\}}{h^4 \text{Sp} \hat{S}_x^2} \quad (1.3.126)$$

Таким образом, вычисление моментов сводится к вычислению шпуров матриц спинового гамильтониана. Конкретно для дипольного спин-спинового взаимодействия, описываемого гамильтонианом (1.3.104) были получены выражения для моментов и вычислены значения их отношений. Здесь важно отметить, что в гамильтониане (1.3.104) содержатся как члены, коммутирующие с зеемановским гамильтонианом, так и не коммутирующие с ним. Это означает, что наряду с переходами на частоте ν_0 , при вычислении моментов (1.3.125, 1.3.126) будут учитываться и поглощения на частотах 0, $2\nu_0$, $3\nu_0$, дающие большие вклады в высшие моменты. Поэтому в гамильтониане (1.3.104) оставляют только члены, коммутирующие с H_Z :

$$\hat{H}_d = \sum \frac{g^2 m_B^2}{r^3} ((1 - 3 \cos^2 q) S_z^j S_z^k - \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 q) (S_+^j S_-^k + S_-^j S_+^k)) \quad (1.3.127)$$

или

$$\hat{H}_d = \sum_{j>k} F_{jk} \left\{ \hat{S}_z^j \hat{S}_z^k - \frac{1}{3} (\hat{\mathbf{S}}_j \cdot \hat{\mathbf{S}}_k) \right\} \quad (1.3.128)$$

где

$$F_{jk} = \frac{3}{2} \frac{g^2 m_B^2}{r_{jk}^3} (1 - 3 \cos^2 q_{jk})$$

В результате вычислений для второго и четвертого моментов можно получить:

$$M_2 = \frac{3}{4} g^4 m_B^4 h^{-2} S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6} (1 - 3 \cos^2 q_{jk})^2 \quad (1.3.129)$$

$$M_4 = h^{-4} \left\{ \frac{1}{3} S(S+1) \right\}^2 \left\{ 3 \left(\sum_k F_{jk}^2 \right)^2 - \frac{1}{3} N^{-1} \sum_{j \neq k \neq l} F_{jk}^2 (F_{jl} - F_{kl})^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{5} \sum_k F_{jk}^4 \left[7 - \frac{3}{2} (S^2 + S)^{-1} \right] \right\} \quad (1.3.130)$$

Из этих выражений видно, что отношение моментов $\frac{M_4}{M_2^2}$ было бы равным 3, если бы в правой части стоял только первый член. На самом же деле, отношение оказывается, в случае чисто дипольного уширения, меньше трех, что свидетельствует о том, что форма линии отклоняется от гауссовой к прямоугольной.

В противоположную сторону изменяется форма линии при учете обменного взаимодействия. Рассмотрим изотропное обменное взаимодействие, описываемое оператором

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{j < k} J_{jk} \mathbf{S}_j \mathbf{S}_k \quad (1.3.131)$$

Вычисления показывают, что обменные силы вызывают значительное возрастание отношения $\frac{M_4}{M_2^2}$, не оказывая влияние на второй момент:

$$\frac{M_4}{3M_2^2} \approx \left(\frac{J}{2g^2 m_B^2 d^{-3}} \right)^2. \quad (1.3.132)$$

Следовательно, отсюда можно заключить, что при возрастании обменного вклада, линия приобретает лоренцеву форму. При этом ее крылья становятся более отлогими, а в центре она заостряется. Такое поведение формы линии носит название обменного сужения

$$\Delta n = 2 \frac{n_p^2}{n_e}, \quad (1.3.133)$$

где ν_p и ν_e частоты, соответствующие энергиям $h\nu_p$ и $h\nu_e$ дипольного и обменного взаимодействий

$$n_p^2 = 10 \left(\frac{g^2 m_B^2}{r^3} \right)^2 \frac{S(S+1)}{h^2}, \quad (1.3.134)$$

$$\nu_e = \left(2.83 \left(\frac{J}{h} \right)^2 S(S+1) \right)^{1/2}. \quad (1.3.135)$$

Важным следствием теории моментов Ван Флека является поведение формы линии с изменением концентрации парамагнитных центров (магнитных диполей). При небольшом содержании парамагнитной примеси кристалл является магнитно разбавленным. Поэтому можно учитывать только дипольные взаимодействия. В этом случае при вычислении моментов можно проводить суммирование по-прежнему по всем узлам, но сумму нужно умножить на концентрацию парамагнитных центров:

$$M_2 = h^{-2} c \sum_k F_{jk}^2 \left\{ \frac{1}{3} S(S+1) \right\}. \quad (1.3.136)$$

Для четвертого момента имеем:

$$M_4 = h^{-4} \left\{ \frac{1}{3} S(S+1) \right\}^2 \left\{ c^2 \left[3 \left(\sum_k F_{jk}^2 \right)^2 - \frac{1}{3} N^{-1} \sum_{j \neq k \neq l} F_{jk}^2 (F_{jl} - F_{kl})^2 \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{5} c \sum_k F_{jk}^4 \left[7 - \frac{3}{2} (S^2 + S)^{-1} \right] \right\}. \quad (1.3.137)$$

При малых c членом, пропорциональным c^2 можно пренебречь и тогда:

$$\frac{M_4}{M_2^2} \approx \frac{1}{c} \frac{\sum_k F_{jk}^4}{\left(\sum_k F_{jk}^2 \right)^2} \gg 1. \quad (1.3.138)$$

Как видно из этого выражения, с уменьшением концентрации парамагнитных центров линия приобретает лоренцеву форму.

1.3.9. Вклад ССТВ в ширину линии ЭПР

С помощью метода моментов решалась и другая задача - был вычислен вклад изотропного ССТВ ядерных спинов с парамагнитным центром в ширину линии [17]. Задача несколько отличалась от той, что приведена выше, поскольку рассматривается система невзаимодействующих электронных спинов, когда при низких плотностях электронных спинов дипольными и обменными взаимодействиями можно пренебречь. Однако, если лигандные атомы имеют ядерный спин отличный от нуля, сверхтонкое взаимодействие электронных спинов с ядерными, причем, в основном, изотропное Ферми-контактное, составляет основной вклад в ширину и форму линии. Расчет можно проводить только для одного парамагнитного центра, находящегося в окружении магнитных ядер, пренебрегая взаимодействиями в ядерной подсистеме.

Оператор энергии системы спинов во внешнем магнитном поле (зеemanовская энергия) имеет вид:

$$\hat{H}_z = g_e b_e H_0 \hat{S}_z + g_n b_n H_0 \sum_k \hat{I}_{zk}. \quad (1.3.139)$$

Гамильтониан изотропного суперсверхтонкого взаимодействия равен:

$$\hat{H} = \hat{S}_x \sum_k A_k \hat{I}_{xk} + \hat{S}_y \sum_k A_k \hat{I}_{yk} + \hat{S}_z \sum_k A_k \hat{I}_{zk}. \quad (1.3.140)$$

Данный гамильтониан коммутирует с (1.3.139), что необходимо для правильного расчета моментов. Однако первое и второе слагаемые, описывающие «динамический» механизм

уширения в нашем случае несущественны, так как резонансные частоты электронов и ядер сильно отличаются, поэтому ими можно пренебречь. В результате гамильтониан (1.3.140) принимает вид:

$$\hat{H} = \hat{S}_z \sum_k A_k \hat{I}_{zk}, \quad (1.3.141)$$

где S_z -проекция электронного спина на направление внешнего магнитного поля, I_{zk} -проекция спина k -го ядра на направление внешнего магнитного поля, A_k - константа суперсверхтонкого взаимодействия.

Вычисленные по формулам (1.3.125) и (1.3.126) моменты имеют:

$$M_2 = \frac{1}{3} I(I+1) c \sum_k A_k^2 \quad (1.3.142)$$

$$M_4 = \frac{1}{15} I(I+1)(3I(I+1)-1) c \sum_k A_k^4 + \frac{1}{9} I^2(I+1)^2 c^2 \sum_{k \neq j} A_k^2 A_j^2. \quad (1.3.143)$$

Здесь c - концентрация ядер с отличным от нуля магнитным моментом. Рассмотрим отношение M_4/M_2^2 , позволяющее определить форму линии. Используя выражения (1.3.142) и (1.3.143), получаем

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\sum_k A_k^4}{c(\sum_k A_k^2)^2} + \frac{\sum_{k \neq j} A_k^2 A_j^2}{(\sum_k A_k^2)^2}. \quad (1.3.144)$$

Из выражения (1.3.144) следует, что при уменьшении концентрации магнитных ядер, отношение M_4/M_2^2 становится большим ($M_4/M_2^2 \gg 1$), что характерно для лоренцевой формы линии. Тогда в выражении для четвертого момента (1.3.143) членом квадратичным по концентрации можно пренебречь, и ширина линии Δ пропорциональна концентрации:

$$\Delta = \frac{p}{\sqrt{3}} \frac{M_2^{3/2}}{M_4^{1/2}} \propto c \quad (1.3.145)$$

При больших концентрациях отношение M_4/M_2^2 стремится к постоянной величине порядка единицы определяемой вторым слагаемым в выражении (1.3.144). Малая величина отношения M_4/M_2^2 свидетельствует о переходе к форме линии поглощения близкой к гауссовой. В таком случае ширина линии Δ пропорциональна корню из концентрации:

$$\Delta = M_2^{1/2} \propto \sqrt{c}. \quad (1.3.146)$$

К полученному результату можно также прийти, используя следующие простые рассуждения. При больших концентрациях магнитных ядер происходит эффективное усреднение магнитных полей ядер, благодаря чему, распределение резонансных полей

парамагнитных центров хорошо описывается нормальным законом, что приводит к гауссовой форме линии.

При уменьшении концентрации магнитных ядер, благодаря их случайному распределению, большинство парамагнитных центров уже слабо взаимодействуют с магнитными ядрами, что приводит к уменьшению сдвигов их магнитных полей и сужает центральную часть линии поглощения. В то же время, небольшое число парамагнитных центров сильно взаимодействуют с близлежащими магнитными ядрами, в результате чего, их резонансное поле сильно смещено от центра, что поднимает крылья линии поглощения. Данный эффект приводит к переходу гауссовой формы линии к лоренцевой, поскольку известно, что лоренцева линия по сравнению с гауссовой имеет более узкую центральную часть, и более высоко поднятые «крылья».

Полученный результат не является неожиданным, поскольку подобное поведение формы и ширины линии имеет место в системе идентичных диполей, при отсутствии обменных и сверхтонких взаимодействий, в какой-то степени похожей на эту систему.

Используя экспериментальные данные для констант ССТВ измеренных для фосфора и железа, можно вычислить суммы в выражениях (1.3.142), (1.3.143), и найти отношения второго и четвертого моментов. Зависимость отношения моментов от концентрации магнитных ядер для железа и фосфора представлена на рис. 1.3.15.

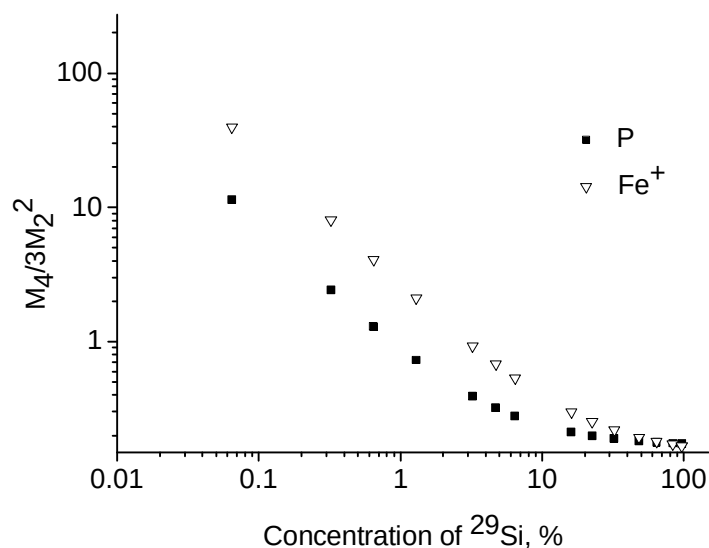


Рис. 1.3.15. Зависимость параметра формы линии $M_4/3M_2^2$ от концентрации магнитных ядер для центров фосфора и железа в кремнии.

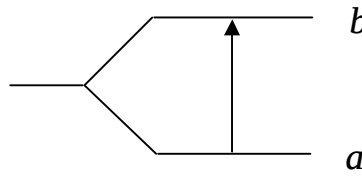
Видно, что при малых концентрациях параметр формы линии резко возрастает, что свидетельствует о переходе к лоренцевой форме линии. При увеличении концентрации магнитных ядер форма линии становится гауссовой. Для железа переход к лоренцевой форме линии происходит при больших концентрациях магнитных ядер, чем в случае фосфора, что согласуется с результатами численного расчета [18].

1.3.10. Спин-фононные взаимодействия и спин-решеточная релаксация

Посредством спин-фононных взаимодействий происходит обмен энергией между парамагнитными ионами (спиновой системой) и тепловыми термостатами, такими, как поле излучения и колебания решетки парамагнитного кристалла.

Рассмотрим простейшую систему с двумя уровнями энергии, обозначим a – нижний уровень, b – верхний. Разность энергий между ними:

$$E_b - E_a = \hbar\omega$$



Заселенности этих уровней подчиняются дифференциальному уравнению:

$$-\frac{dn_a}{dt} = \frac{dn_b}{dt} = w_{\uparrow}n_a - w_{\downarrow}n_b \quad (1.3.147)$$

где $w_{\uparrow}$ и $w_{\downarrow}$ - вероятности перехода ионов из нижнего в верхнее состояние и наоборот.

Вероятности переходов выражаются через коэффициенты Эйнштейна:

$$w_{\uparrow} = B\rho_{em}$$

$$w_{\downarrow} = A + B\rho_{em} = B\rho_{em} \exp \frac{\hbar\omega}{kT_0} \quad (1.3.148)$$

здесь r_{em} - спектральная плотность электромагнитного излучения, A - коэффициент спонтанного излучения, B - коэффициент вынужденного излучения или поглощения.

Для равновесных значений населенностей N_a и N_b

$$w_{\uparrow}N_a - w_{\downarrow}N_b = 0. \quad (1.3.149)$$

Тогда отношение

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A + B\rho_{em}}{B\rho_{em}} = \exp \frac{\hbar\omega}{kT_0}. \quad (1.3.150)$$

В случае неравновесных заселенностей можно получить следующее уравнение для их разностей:

$$\begin{aligned} \frac{d(n_a - n_b)}{dt} &= -2(w_{\uparrow} n_a - w_{\downarrow} n_b) = \\ &= (w_{\downarrow} + w_{\uparrow}) \{ (N_a - N_b) - (n_a - n_b) \} \end{aligned} \quad (1.3.151)$$

Решением этого уравнения будет:

$$n_a - n_b = (N_a - N_b) + \left\{ (n_a - n_b)_0 - (N_a - N_b) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right\}, \quad (1.3.152)$$

где время релаксации τ_1 связано с вероятностями:

$$\frac{1}{\tau_1} = (w_{\downarrow} + w_{\uparrow}). \quad (1.3.153)$$

Учитывая, что полное число спинов постоянно, зная соотношения между А и В и воспользовавшись выражением для плотности электромагнитного излучения

$$\rho_{\text{em}} d\omega = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{\exp \hbar \omega / k T_0 - 1} \quad (1.3.154)$$

можно получить:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} B \coth \frac{\hbar \omega}{2 k T_0} = A \coth \frac{\hbar \omega}{2 k T_0} \quad (1.3.155)$$

Из-за низкой спектральной плотности электромагнитного излучения, скорости спиновой релаксации, определяемые взаимодействием спинов с полем электромагнитного излучения в кристалле с помощью выражения (1.3.155) оказываются очень низкими и не способными обеспечить необходимый обмен энергиями между ними.

В связи с этим, значительно более конкурентными процессами спин-решеточной релаксации являются процессы, определяемые взаимодействием спинов с полем фононов, обладающим существенно большей спектральной плотностью, поскольку в выражении для плотности вместо скорости света стоит скорость звуковых волн в кристалле:

$$\rho_{\text{ph}} d\omega = \frac{3 \hbar \omega^3}{2 \pi^2 v^3} \frac{d\omega}{\exp \hbar \omega / k T_{\text{ph}} - 1}. \quad (1.3.156)$$

Теперь необходимо понять каким образом фононы могут индуцировать электромагнитное поле, способное вызывать релаксационные переходы между зеемановскими уровнями. В теории, предложенной Валлером [19], таким механизмом была модуляция спин-спинового взаимодействия колебаниями решетки. Магнитное поле, которое создает дипольный момент на соседнем ионе, за счет модуляции расстояния между ними колебаниями решетки может быть выражено как:

$$H_1^2 = \frac{9H_i^2}{2\rho v^2} \rho_{ph} d\omega, \quad (1.3.157)$$

где $H_i^2 = 2m^2 \sum r_0^{-6} = an^2 m^2$ - среднее значение квадрата статического локального поля.

Механизм Валлера эффективней, чем релаксация через электромагнитное поле излучения (19) в количество раз, равное

$$\frac{9H_i^2}{16\pi\rho v^2} \frac{3c^3}{2v^3} \quad (1.3.158)$$

и теперь для скорости релаксации можно записать:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{9H_i^2 \gamma^2 \hbar \omega^3}{16\pi\rho v^5} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT_0}. \quad (1.3.159)$$

Однако из-за малости локальных полей, особенно в сильно разбавленных кристаллах, механизм Валлера оказывается также мало эффективным. К тому же не была экспериментально подтверждена концентрационная зависимость скорости релаксации (зависимость от концентрации магнитных диполей n), предсказываемая этой теорией.

Тем не менее, Валлер первым указал на возможность «рамановских» процессов в спин-решеточной релаксации, когда поглощается не резонансный фонон, а поглощаются и испускаются два фонона, с разностной частотой, равной энергии зеемановского расщепления. Такие процессы становятся более эффективными по сравнению с прямыми процессами при повышении температуры, когда число фононов, способных участвовать в рамановских процессах резко увеличивается, приводя к большим степеням (T^5 , T^7 или T^9) в зависимости скорости релаксации от температуры. Так Валлером была получена следующая зависимость скорости релаксации от температуры:

$$\frac{1}{\tau_1} = 6! \left(\frac{27\alpha}{32\pi^3} \right) \frac{\gamma^2 \hbar^2 n^2 \mu^2}{\rho^2 v^{10}} \left(\frac{kT_0}{\hbar} \right)^7. \quad (1.3.160)$$

Опять же малая эффективность Валлеровских процессов и в случае участия многих фононов обусловлены слабостью дипольных взаимодействий.

Более эффективными процессами спин-решеточной релаксации оказались процессы, обусловленные модуляцией колебаниями решетки электрического поля кристалла. Этот механизм был предложен Гайтлером и Теллером [20], а теория разработана Ван Флеком [21] и Орбахом [22].

Кристаллический потенциал кристалла можно разложить в ряд по степеням деформаций:

$$V = V^{(0)} + eV^{(0)} + e^2 V^{(1)} + \dots, \quad (1.3.161)$$

где e - флуктуирующая деформация, обусловленная колебаниями решетки.

С учетом этого механизма были рассмотрены все основные процессы релаксации: прямой процесс, когда участвуют только резонансные фононы, процесс Орбаха, когда участвуют два фонона, но возбужденное состояние лежит в пределах фононного спектра кристалла и двухфононные рамановские процессы, когда возбужденное состояние спиновой системы лежит выше границы фононного спектра. Существует еще процесс Блюма-Орбаха [23], когда возбужденные состояния не рассматриваются, поскольку возможны переходы внутри мультиплета (рис.1.3.16).



Рис.1.3.16 Диаграмма уровней, участвующих в процессах спин-решеточной релаксации. 1 - прямой процесс; 2 - процесс Орбаха; 3 - двухфононные рамановские процессы, (ион с четным числом электронов); 4 - ион с нечетным числом электронов; 5 - процесс Блюма-Орбаха.

Для прямых процессов вероятность перехода между двумя состояниями можно записать:

$$w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \epsilon^2 \left| \langle a | V^{(1)} | b \rangle \right|^2 f(\omega). \quad (1.3.162)$$

Выразив ϵ^2 через спектральную плотность фононов

$$\epsilon^2 = \frac{3\hbar\omega^2}{4\pi^2 v^5} \frac{d\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT_{ph}} - 1} \quad (1.3.163)$$

для скорости спин-решеточной релаксации, можно получить:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{3}{2\pi\hbar v^5} \left| V^{(1)} \right|^2 \omega^3 \coth \frac{\hbar\omega}{2kT_0}. \quad (1.3.164)$$

Для двухфононного рамановского процесса для разности заселенностей зеемановских уровней а и б можно записать следующее уравнение:

$$\frac{d(n_a - n_b)}{dt} = -w_{\uparrow}(n_a - n_b). \quad (1.3.165)$$

Здесь $w_{\uparrow} = w_{ac} = w_{bc}$. Тогда для скорости релаксации можно записать:

$$\frac{1}{\tau_1} = w_{\uparrow} = \frac{3}{2\pi\hbar^4 \rho v^5} |V^{(1)}|^2 \Delta^3 \frac{1}{\exp(\Delta/kT_0) - 1}. \quad (1.3.166)$$

Видно, что при $\Delta \gg kT_0$ скорость спин-решеточной релаксации изменяется экспоненциально с температурой.

В случае двухфононных рамановских процессов различают процессы первого и второго порядка. Процессы первого порядка проявляются тогда, когда матричные элементы кристаллического потенциала между уровнями $|a\rangle$ и $|b\rangle$ отличны от нуля. В этом случае вероятность перехода равна:

$$w = \frac{2\pi^2}{\hbar^2} |\epsilon_1 \epsilon_2 V^{(2)}|^2 f(\omega). \quad (1.3.167)$$

В случае рамановского процесса второго порядка один фонон вызывает виртуальный переход из состояния $|b\rangle$ в состояние $|c\rangle$, а второй фонон вызывает виртуальный переход из возбужденного состояния $|c\rangle$ в нижнее основное состояние $|a\rangle$. Вероятность релаксационного перехода $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$ в этом случае равна

$$w = \frac{2\pi^2}{\hbar^2} |\epsilon_1 V_1^{(1)} \epsilon_2 V_2^{(1)}|^2 f(\omega). \quad (1.3.168)$$

С учетом процессов второго порядка скорость релаксации можно теперь записать:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} = 2w &= \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ (V^{(2)})^2 + \frac{(V^{(1)})^4}{\Delta^2} \right\} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_1^6 \exp(\hbar\omega_1/kT_0)}{[\exp(\hbar\omega_1/kT_0) - 1]^2} d\omega_1 = \\ &= \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ (V^{(2)})^2 + \frac{(V^{(1)})^4}{\Delta^2} \right\} \left(\frac{kT_0}{\hbar} \right)^7 I_6 \end{aligned} \quad (1.3.169)$$

При низких температурах (значительно ниже температуры Дебая), когда верхний предел можно считать бесконечностью, интеграл I_6 является конечным числом, равным 6!. При высоких температурах степень в зависимости от температуры понижается до двух.

В случае центров с нечетным числом электронов возбужденное состояние может оказаться крамеровым дублетом. В этом случае матричные элементы операторов кристаллического поля между крамеровыми дублетами равны нулю. Внешнее магнитное поле нарушает симметрию крамеровых дублетов относительно обращения времени и примешивает другие состояния с весом

$$\frac{2\hbar\omega_l}{\Delta} \frac{(V^{(1)})^2}{\Delta}. \quad (1.3.170)$$

В результате, скорость релаксации в этом случае равна

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} = 2W &= \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ \frac{(V)^4}{\Delta^4} \right\} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_l^8 \exp(\hbar\omega_l / kT_0)}{\{\exp(\hbar\omega_l / kT_0) - 1\}^2} d\omega_l = \\ &= \frac{9\hbar^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left\{ \frac{(V^{(1)})^4}{\Delta^4} \right\} \left(\frac{kT_0}{\hbar} \right)^9 I_8 \end{aligned} \quad (1.3.171)$$

Блюм и Орбах рассмотрели еще один важный случай, когда основное состояние является мультиплетом. Состояния $|c\rangle$ и $|d\rangle$ близко расположены к состояниям $|a\rangle$ и $|b\rangle$, т.е. Δ мала. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} &= \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \frac{(V)^4}{\hbar^2} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega_l^4 \exp(\hbar\omega_l / kT_0)}{\{\exp(\hbar\omega_l / kT_0) - 1\}^2} d\omega_l = \\ &= \frac{9}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \frac{(V)^4}{\hbar^2} \left(\frac{kT_0}{\hbar} \right)^5 I_4 \end{aligned} \quad (1.3.171)$$

Такие процессы наблюдались для примесных ионов Cr^+ в Si [24].

1.4 Техника ЭПР-спектроскопии

1.4.1 Схема ЭПР спектрометра

Ниже дано описание типичного ЭПР-спектрометра, работающего на фиксированной частоте около $\nu=9300$ МГц, т. е. в 3-х- сантиметровом диапазоне длин волн облучения образцов электромагнитным полем, вызывающим переходы между зеемановскими уровнями ПЦ. Применение сверхвысокой частоты (СВЧ) около 10^{10} Гц необходимо для получения возможно большей чувствительности спектрометра. Для этого необходима достаточно большая частота измерений $h\nu=g\mu_B H$ и возможно большая разница n_1-n_2 заселённости зеемановских уровней, которой будет определяться поглощаемая при парамагнитном резонансе мощность (см. раздел 1.2). Вместе с тем, соответствующее, согласно (1.2.6), этой частоте магнитное поле $B \approx 0,3$ Тл ещё не слишком велико, чтобы его можно было получить с помощью электромагнита с железным сердечником и высокой его однородностью ($\delta B < 10^{-4}$ Тл).

Блок-схема спектрометра показана на рис.1.4.1. Источником СВЧ колебаний является клистронный генератор или генератор на диоде Ганна ГСВЧ, с которого по прямоугольному волноводу мощность СВЧ сквозь вентиль В поступает на направленный ответвитель НО.

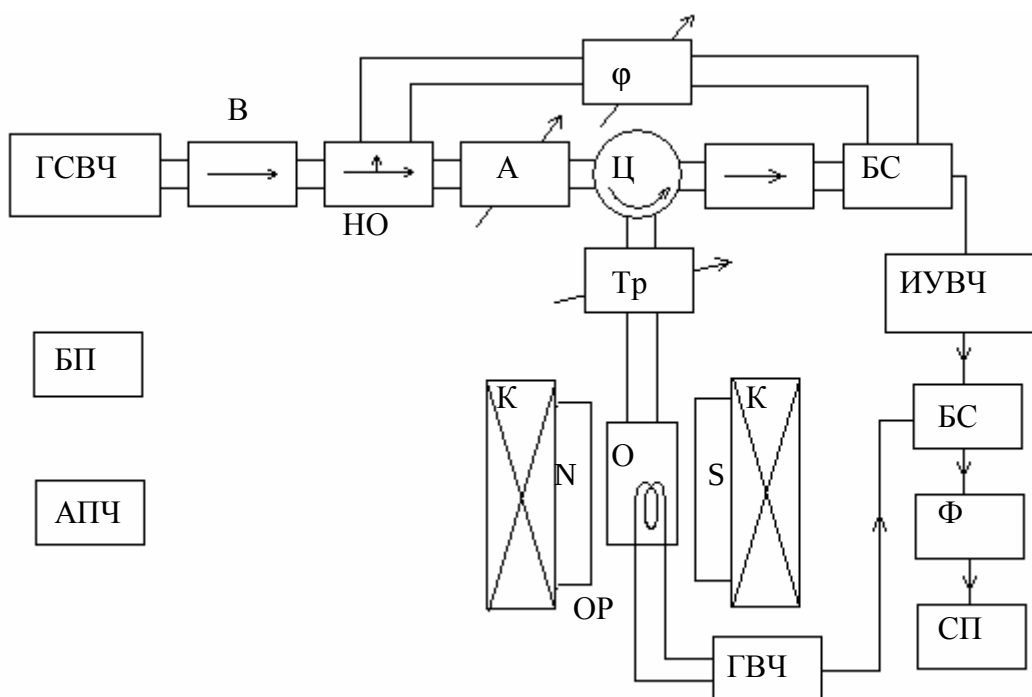


Рис.1.4.1 Блок - схема ЭПР - спектрометра. ГСВЧ - генератор СВЧ, В - направленные ферритовые вентили СВЧ, НО- направленный ответвитель, А - регулируемый аттенюатор - ослабитель мощности СВЧ, ϕ - регулируемый фазовращатель, Ц - циркулятор, БС - балансный смеситель, Тр - СВЧ - трансформатор, N, S - полюсы электромагнита с катушками К, ИУВЧ - избирательный усилитель ВЧ, СД - синхронный детектор ВЧ, Ф - фильтр ВЧ, СП – самописец или система записи в память компьютера, ГВЧ - генератор ВЧ, БП - блок питания, АПЧ - система автоподстройки частоты СВЧ, ОР -отражательный резонатор.

Около 10% мощности подаётся на фазовращатель ϕ и далее на балансный смеситель - фазочувствительный синхронный детектор СВЧ. Большая же часть СВЧ мощности подаётся на трёхполюсный циркулятор Ц, который направляет СВЧ волну сквозь регулируемый согласующий трансформатор Тр на отражательный резонатор ОР с образцом и помещённый между полюсами электромагнита NS.

В отсутствии резонансного поглощения СВЧ образцом резонатор настроен так, что вся энергия СВЧ в нём поглощается. Парамагнитный резонанс при соответствующем магнитном поле вызывает рассогласование резонатора и от него обратно через трансформатор будет отражаться СВЧ мощность, пропорциональная величине ЭПР - поглощению. Этот сигнал циркулятором направляется сквозь вентиль на балансный смеситель БС.

Кроме медленно изменяющегося по линейному закону магнитного поля элетромагнита, на это поле накладывается высокочастотное магнитное поле ВЧ с помощью

катушки внутри резонатора, концы которой подключены к генератору ВЧ с частотой 910 кГц. Поэтому СВЧ сигнал, поступающий на БС, модулирован ВЧ. После детектирования БС выделяется ВЧ сигнал, который через избирательный узкополосный, настроенный на 910 кГц, усилитель высокой частоты ИУВЧ подаётся на синхронный детектор ВЧ, управляемый генератором высокой частоты ГВЧ. С СД сквозь фильтр ВЧ медленно меняющееся напряжение подаётся на самописец СП.

В спектрометре имеется система автоматической подстройки частоты СВЧ клистрона АПЧ, которая “привязывает” частоту генератора к собственной частоте резонатора.

В ЭПР – спектроскопии применяются различные виды резонаторов. Чаще всего устанавливаются цилиндрический или прямоугольный резонаторы. Один из примеров резонатора, схематично показанного на рис.1.4.2, представляет собой отрезок прямоугольного волновода с модой колебаний TE_{103} , то есть, в нём укладываются три стоячие СВЧ полуволны так, что имеются две пучности магнитного поля. В одну из них помещается исследуемый образец, в другую - эталонный образец (рис. 1.4.2). Это позволяет в одинаковых условиях одновременно записывать спектры ЭПР образца и эталона.

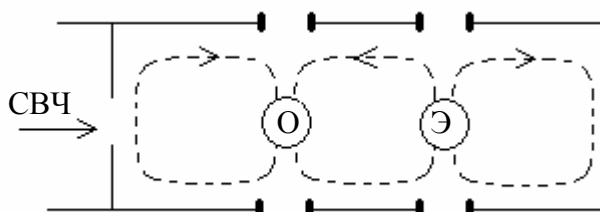


Рис. 1.4.2 Конструкция TE_{103} – резонатора. В пучностях магнитного поля расположены или «о» – образец или «э» - эталон. Пунктиром схематично показаны силовые линии стоячей волны СВЧ магнитного поля.

Применение ВЧ модуляции магнитного поля приводит к тому, что записывается не $P(H)$, то есть, не зависимость мощности, поглощаемой образцом, от магнитного поля, а первую производную этой зависимости. Поэтому вместо колоколообразных кривых вида (1.2.29) или (1.2.30) будет записана первая производная от такого типа зависимостей, то есть,

$$Y'(H) = K_1 \frac{dP(H)}{dH} = K_2 \frac{d}{dH} \left(\frac{1}{1 + \alpha_1 (H - H_0)^2} \right) \quad (1.4.1)$$

или

$$Y'(H) = K_1 \frac{dP(H)}{dH} = K_2 \frac{d}{dH} \left[\exp(-\alpha_2 (H - H_0)^2) \right], \quad (1.4.2)$$

где K_1 и K_2 коэффициенты, зависящие от параметров образца и настройки спектрометра. Качественно эти зависимости похожи и выглядят как на рис. 1.4.3.

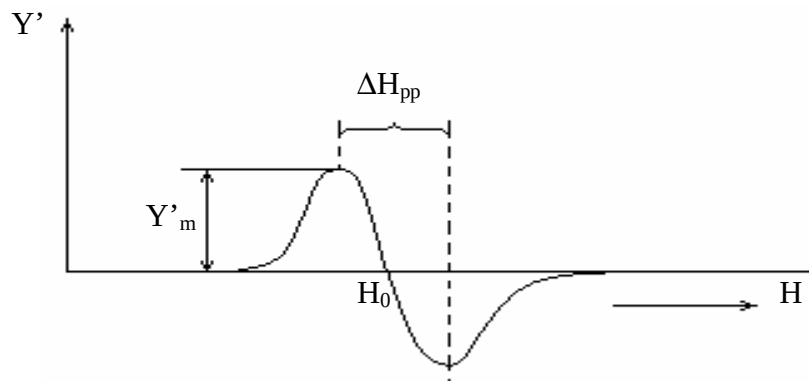


Рис. 1.4.3. Характерный вид первой производной линий спектра ЭПР поглощения

1.4.2. Определение g-фактора

Согласно (1.2.6) при известной частоте $\nu = 9,3 \cdot 10^4$ Гц нужно знать напряжённость магнитного поля, соответствующего пику резонансного поглощения H_0 . Параметры спектра ПЦ изучаемого образца определяются из сопоставления спектров эталона и образца при их одновременной записи. В ЭПР-спектрометре имеется датчик Холла, с помощью которого определяется напряжённость поля. Для получения большей точности необходимо записать спектр образца с эталоном с известными g – фактором и интервалами между линиями СТС, например порошок оксида магния MgO с примесными ионами марганца Mn^{2+} для калибровки шкалы H .

1.4.3 Определение концентрации ПЦ

Концентрация ПЦ вычисляется после определения g -фактора, калибровки шкалы по магнитному полю и дополнительной калибровкой по амплитуде сигнала с эталоном интенсивности. Если нет калиброванного эталона интенсивности, такой эталон может быть сделан из кристалла медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Для определения количества спинов в эталонном кристалле необходимо прецизионное взвешивание кристалла, поскольку ЭПР спектрометр обладает высокой чувствительностью и потребуется кристалл с массой в единицы или доли миллиграмма. Число спинов определяется исходя из того, что каждый ион меди Cu^{2+} имеет спин $S=1/2$. Спектр медного купороса сильно анизотропен. Поэтому при одновременной записи спектров образца и эталона необходимо путём вращения криостата

добиться такого положения линии ЭПР, чтобы одиночная линия эталона не накладывалась на спектр образца.

С учётом выражений (4), (9), (25) можно показать, что концентрация ПЦ в образце N_o может быть выражена через таковую в эталоне по следующей формуле [9]

$$N_o = \left(\frac{g_{\text{э}}}{g_o} \right)^2 \frac{S_{\text{э}}(S_{\text{э}} + 1) \cdot T_o I_o}{S_o(S_o + 1) \cdot T_{\text{э}} I_{\text{э}}} N_{\text{э}}, \quad (1.4.3)$$

которая справедлива при одновременной записи спектров образца и эталона. В (1.4.3) T – температура, I – амплитуда спектра, все величины со знаком “о” относятся к образцу, а со знаком “э” – к эталону.

При записи первой производной спектра поглощения интенсивность линии спектра I можно определить по формуле

$$I = D(\Delta H_{pp})^2 \Lambda' y_m', \quad (1.4.4)$$

где фактор мультиплетности

$$D = \frac{1}{y_m'} \sum_i y_{mi}', \quad (1.4.5)$$

y_m' – амплитуда (рис.1.4.3) самой интенсивной линии, y_{mi}' – амплитуда i -й линии. Если все линии одинаковы по амплитуде, то $y_m' = y_{mi}'$, ΔH_{pp} – ширина линии между шкалами (рис.1.4.3), величина Λ' – фактор формы линии:

$\Lambda' = 1,03$ для линий гауссовой формы, $\Lambda' = 3,63$ для линий лоренцовой формы.

Если неизвестна форма линий, то

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} (H - H_o) y'(H) dH, \quad (1.4.6)$$

то есть, вычисляется как первый момент [9] первой производной спектра поглощения. В настоящее время численное интегрирование легко производится при компьютерной записи спектра.

При записи узких линий ($< 5 \cdot 10^{-4}$ Т) ЭПР следует обратить внимание на искажения их формы из-за слишком большой амплитуды ВЧ модуляции. Для этого надо сделать две записи при ВЧ максимальной и при меньшей в два раза. Если в обоих случаях формы линий не совпадают, то следует уменьшить амплитуду ВЧ модуляции до уровня, при котором перестанет меняться форма линий.

Глава 2. Ферромагнитный резонанс

2.1 Введение

В этом разделе сначала излагается базовое рассмотрение ФМР, которое необходимо для понимания процедуры современного анализа экспериментальных данных измерений параметров ферромагнетиков. В частности, мы надеемся, это будет полезным для понимания процедуры анализа данных для тонких слоёв ферромагнитных полупроводников, которым в настоящее время уделяется большое внимание в научных статьях в связи с перспективами применения их в спинтронике. Поэтому вначале рассмотрены основные представления о спиновом упорядочении, об особенностях интенсивно исследуемых в настоящее время разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Затем даётся описание спиновых волн в ферромагнетике, поскольку в ФМР реализуется частный случай однородная мода таких волн. Кратко отмечается отличие закона дисперсии для спиновых волн в антиферромагнетике. В следующем параграфе отмечаются сходство и отличия ФМР и ЭПР, возможности ФМР. Далее на основе самого простого уравнения движения для намагниченности анализируется анизотропия спектров ФМР, связанная с формой образца (анизотропия формы). Приводятся классические литературные данные для сферического образца феррит-граната и данные для наноразмерных слоёв синтезированных и изучаемых в лаборатории НИФТИ и физического факультета ННГУ рекордных на сегодняшний день РМП. В следующем разделе рассмотрен актуальный для плёночных и сильно проводящих образцов спинволновой резонанс и влияние скин-эффекта с иллюстрацией классическими литературными данными для плёнок пермаллоя и недавними данными для слоёв РМП – арсенида галлия легированного марганцем. Далее проводится анализ ФМР более высокого уровня связи между уравнением движения для намагниченности и свободной энергией, вклады в свободную энергию. Рассмотрены особенности влияния кристаллографической анизотропии на ФМР для материалов с одноосной и кубической магнитных симметрией. Анализируется влияние кристаллической анизотропии, включая искажения кристаллической решётки, вызванные несоответствием решёток эпитаксиальной магнитной плёнки и подложки, на которой эта плёнка выращена.

2.2 Описание спинового упорядочения в ферромагнетиках на основе гейзенберговского обменного гамильтониана

В ферромагнетиках имеется система спинов зонных электронов и спиновых моментов атомов (или ионов). Эти спины упорядочены силами, которые значительно больше сил магнитного дипольного взаимодействия. Энергия дипольного взаимодействия при самой благоприятной (для максимума взаимодействия) ориентации диполей имеет вид

$$U_d \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \left(\frac{a_0}{r} \right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r} \right)^3 13.7 \text{ эВ}, \quad (2.2.1)$$

где $a_0 = 0.0529$ нм – боровский радиус. Если в качестве величины r взять среднее межатомное расстояние 0.2 нм, то получаем $U_d \approx 1.35 \cdot 10^{-5}$ эВ, что много меньше kT даже при гелиевых температурах. В то время как, например, в железе ферромагнитное спиновое упорядочение сохраняется до температуры 1043 К, в кобальте до 1388 К. В настоящее время уже общепринято, что причиной упорядочения спинов являются кулоновские силы, которые проявляются в обменном взаимодействии электронов. Это взаимодействие описывается гейзенберговским обменным гамильтонианом

$$H_{\text{н\ddot{e}i}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.2.2)$$

где коэффициенты J_{ij} называются обменными интегралами, $\mathbf{S}_i$ – векторные операторы спина, которые действуют на спиновые части $S_\alpha(s_i)$ волновой функции электронов

$$\varphi_j(\xi_i) = \psi_j(r_i) S_\alpha(s_i),$$

добавляемой в качестве множителя к волновой функции электронов $\psi_j(r_i)$ в обычном координатном пространстве. Обменные интегралы представляют собой матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов

$$J_{ij} = \langle ij | V | ij \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j.$$

Спиновые части $S_\alpha(s_i)$ волновых функций часто представляют кет-векторами

$|i\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}_i$; $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i$ - означает спин вверх у i -го электрона, $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i$ - спин вниз у того же электрона.

Полная волновая функция $\varphi_j(\mathbf{r}_i) = \psi_j(\mathbf{r}_i) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}_i$.

Векторные операторы спина имеют проекции на оси декартовой системы координат, которые выражаются через матрицы Паули σ_x, σ_y и σ_z

$$S_i^x = \frac{1}{2} \sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_i; \quad S_i^y = \frac{1}{2} \sigma_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_i; \quad S_i^z = \frac{1}{2} \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_i; \quad (2.2.3)$$

Действие векторных операторов спина на волновые функции производится по обычным правилам матричного умножения

$$S_i^x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i, \quad S_i^z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i.$$

Последовательное действие векторных операторов спина осуществляется по правилу обычного скалярного произведения

$$\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z.$$

Компоненты $\mathbf{S}$ для разных электронов коммутируют. А для одного и того же электрона действует правило

$$S_i^x S_i^y - S_i^y S_i^x = i S_i^z; \quad S_i^y S_i^z - S_i^z S_i^y = i S_i^x; \quad S_i^z S_i^x - S_i^x S_i^z = i S_i^y.$$

Обозначив максимальное собственное значение оператора S_i^z через S из предыдущих формул можно показать, что

$$\mathbf{S}_i \mathbf{S}_i |i, i\rangle = S(S+1) |i, i\rangle,$$

где S является либо целым, либо полуцелым числом. Собственные значения S_i^z отстоят друг от друга на целое число между ± 1 .

Если i и j электроны находятся на одном атоме, то согласно правилу Хунда электроны стремятся быть антипараллельными и обычно $J_{ij} > 0$. В случае электронов на разных атомах знак J_{ij} может быть любым. Используя правила действия спиновых операторов легко вычислить энергетические вклады обменного взаимодействия для параллельной и антипараллельной ориентации спинов

$$\begin{aligned} \langle \rangle_{\uparrow\uparrow} &= \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \middle| H_{\text{н\ddot{e}i}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right\rangle = -\frac{1}{4} J_{ij}; \\ \langle \rangle_{\uparrow\uparrow} &= \left\langle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \middle| H_{\text{н\ddot{e}i}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right\rangle = +\frac{1}{4} J_{ij}. \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

В приближении Хартри-Фока обменный интеграл $\langle ij | V | ij \rangle$ равен разности этих матричных элементов. Из (2.2.4) видно, что, если $J_{ij} > 0$, то выгодной является параллельная ориентация спинов и имеет место ферромагнитное состояние. Если $J_{ij} < 0$, то энергетически выгодно антиферромагнитное состояние. На рис.2.2.1 схематически показаны три варианта упорядочения спинов магнитных ионов в ферромагнетиках при различных знаках обменного

взаимодействия. Видно, что в отличие от ферромагнетика в антиферромагнетике с отрицательным обменным взаимодействием суммарная намагниченность равна нулю. Но если в веществе имеются магнитные ионы с разной величиной спина, что на рис. 2.2.1(в) показано символически разным диаметром кружков, то и при отрицательном обменном взаимодействии возможна не нулевая намагниченность как в ферримагнетиках.

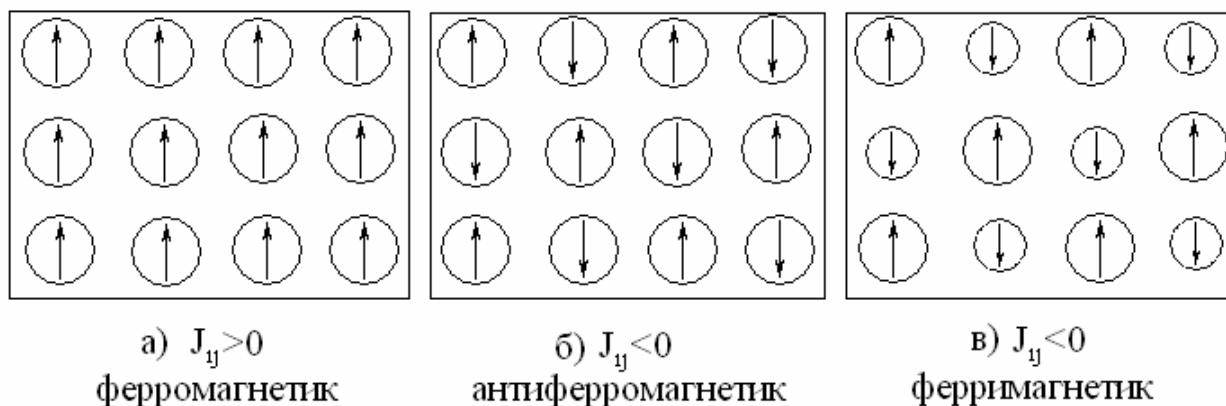


Рис. 2.2.1. Три варианта спинового упорядочения в ферромагнетиках.

На самом деле, кроме трёх вариантов ферромагнетиков, собственно ферромагнетиков, антиферромагнетиков, существует множество других вариантов спинового упорядочения. Они отличаются от ферромагнетиков с прямым электронным обменом другими механизмами взаимодействия магнитных атомов или ионов (см. например, [25, 7, 26]). В частности, в последнее время особенно возрос интерес к так называемым разбавленным магнитным полупроводникам (РМП), получаемым путём легирования алмазоподобных кристаллов примесями группы железа [27-30]. Разбавленными такие магнитные материалы называются, потому, что концентрация магнитных атомов в них на один – два порядка меньше, чем в традиционных ферромагнетиках, подобных железу. Хотя с точки зрения твёрдых растворов эти материалы являются сильно пересыщенными, получают в сильно неравновесных условиях. Концентрация магнитных примесей в них на порядки превышает предел растворимости при обычном, близком к равновесному режиме роста кристалла. Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе алмазоподобных кристаллов соединений A_3B_5 , легированных 3d-примесями группы железа являются перспективными материалами для создания новых приборов спинтроники. Ожидаемы следующие возможности:

- 1) на порядки превосходящая длина спиновой диффузии, вследствие большей подвижности носителей тока в более совершенной кристаллической решётке с ковалентной связью,
- 2) возможность влиять на свойства ферромагнетика изменением содержания магнитных и не магнитных примесей,

- 3) принципиальная возможность полной спиновой поляризации носителей тока,
- 4) совместимость РМП на основе алмазоподобных полупроводников, особенно на основе Ge и Si, с наиболее распространённой кремниевой технологией,
- 5) возможность использования технологии эпитаксиального наращивания тонких плёнок для получения минимально дефектной границы РМП – не магнитный полупроводник (НП) и достижения максимальной эффективности спиновой инжекции из РМП в НП,
- 6) новые возможности использования управляемого с помощью внешнего электрического и магнитного полей электронного транспорта и магнитооптических эффектов в структурах спинтроники и оптоэлектроники.

В качестве одного из возможных механизмов упорядочения спинов в РМП возможно так называемое РККИ – взаимодействие, предложенное Рудеманом, Кителем, Касуей и Иосидой. В этом механизме считается, что взаимодействие между магнитными ионами происходит путём косвенного обмена через спин-спиновое взаимодействие между магнитными ионами и подвижными носителями тока электронами или дырками. Подтверждается это тем, что ферромагнетизм возникает только когда расстояние между магнитными ионами меньше длины свободного пробега носителей тока. Т.е. концентрация магнитных ионов должна быть достаточно велика. Вторым благоприятствующим ферромагнетизму фактором является высокая концентрация носителей тока.

2.3 Спиновые волны в ферромагнетике

Картина, показанная на рис.2.2.1 имеет место при абсолютном нуле температуры. При конечных температурах или внешних воздействиях система спинов отклоняется от строго коллинеарной ориентации. Появляются возбуждённые состояния спиновой системы. Взаимодействие между соседними спинами подобно упругой межатомной силе в теории колебаний решётки. Это приводит к тому, что отклонившийся спин не может оставаться локализованным на атоме и стремится перемещаться по кристаллу. Движение отклонений спина имеет волновой характер. Такие волны называются *спиновыми волнами*, а их кванты – *магнонами*. В пределе длинных волн магноны можно представить как классические волны намагниченности в кристалле. Частоты типичных магнонов лежат в микроволновой области $\sim 10^{-10} \text{ с}^{-1}$, так, что их энергия порядка $5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$. На рис.2.3.1 схематично показано распространение волны прецессии спинов. Каждый спин прецессирует и фаза прецессии определяется волновым вектором $\mathbf{q}$ спиновой волны в кристалле. В рамках модели Гейзенберга распространение спиновых волн можно исследовать классически.



Рис.2.3.1 Распространение волны прецессии спинов в ферромагнетике.

Рассмотрим для этого атом в точке $\mathbf{R}$ и взаимодействующий с ближайшими соседями, расположенными в точках $\mathbf{R}+\mathbf{n}_0$ простой кубической решётки. Такое приближение сильной связи оправдано, поскольку обменное взаимодействие быстро спадает с увеличением расстояния между магнитными атомами или ионами. Представим обменный гамильтониан в виде

$$H_{\text{ia}} = -2J \sum_{\mathbf{n}_0} \mathbf{S}_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}, \quad (2.3.1)$$

где производится суммирование по ближайшим соседям $\mathbf{R}+\mathbf{n}_0$. Уравнение движения Гейзенберга для вектора $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ есть

$$\dot{\mathbf{S}}_{\mathbf{R}} = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{S}_{\mathbf{R}}, H_{\text{ia}}] = \frac{2J}{\hbar} \mathbf{S}_{\mathbf{R}} \times \sum_{\mathbf{n}_0} \mathbf{S}_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0} = \frac{2J}{\hbar} \sum_{\mathbf{n}_0} (\mathbf{S}_{\mathbf{R}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}) \quad (2.3.2)$$

или в декартовых проекциях

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\mathbf{R}}^x &= \frac{2J}{\hbar} \left(S_{\mathbf{R}}^y \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^z - S_{\mathbf{R}}^z \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^y \right); \\ \dot{S}_{\mathbf{R}}^y &= \frac{2J}{\hbar} \left(S_{\mathbf{R}}^z \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^x - S_{\mathbf{R}}^x \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^z \right); \\ \dot{S}_{\mathbf{R}}^z &= \frac{2J}{\hbar} \left(S_{\mathbf{R}}^x \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^y - S_{\mathbf{R}}^y \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^x \right) \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Уравнения (2.3.3) нелинейные относительно проекций спина. Их можно линеаризовать, предположив, что при не слишком высоких температурах отклонение спина от направления намагниченности ферромагнетика невелико, тогда $S_{\mathbf{R}}^z \approx S$ и $S_{\mathbf{R}}^x, S_{\mathbf{R}}^y \ll 0$.

Тогда для простой кубической решётки получаем систему линейных уравнений (2.3.4).

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\mathbf{R}}^x &= \frac{2JS}{\hbar} \left(6S_{\mathbf{R}}^y - \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^y \right); \\ \dot{S}_{\mathbf{R}}^y &= \frac{2JS}{\hbar} \left(6S_{\mathbf{R}}^x - \sum_{\mathbf{n}_0} S_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_0}^x \right); \\ \dot{S}_{\mathbf{R}}^z &= 0. \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Эти уравнения в кристаллической решётке с трансляционной симметрией имеют вид бегущей волны

$$S_R^x = u \cdot \exp[i(\mathbf{qR} - \omega t)], S_R^y = v \cdot \exp[i(\mathbf{qR} - \omega t)]. \quad (2.3.5)$$

При подстановке (2.3.5) в (2.3.4) получаем систему однородных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} -i\omega u &= \frac{2JS}{\hbar} \left[6 - \sum_{\mathbf{n}_0} \exp(i\mathbf{qn}_0) \right] v, \\ -i\omega v &= -\frac{2JS}{\hbar} \left[6 - \sum_{\mathbf{n}_0} \exp(i\mathbf{qn}_0) \right] u. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Из равенства нулю определителя этой системы получаем дисперсионное соотношение (или закон дисперсии) для магнонов

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}} = 2JS \left[6 - \sum_{\mathbf{n}_0} \exp(i\mathbf{qn}_0) \right] = 2JS \left[6 - \sum_{\mathbf{n}_0} \cos(\mathbf{qn}_0) \right]. \quad (2.3.7)$$

Интересно отметить, что при малых значениях волнового вектора $\mathbf{q}$, что соответствует пределу больших длин волн, закон дисперсии как у электронов близок к квадратичному $\omega_k \approx 2JS(qa)^2$, где a – постоянная кубической решётки. Как для электрона можно записать $\omega_k \approx \hbar^2 q^2 / 2m^*$, где эффективная масса магнона $m^* = \hbar^2 / 4JSa^2$. Т. е. как и электроны магноны обладают эффективной массой покоя. Но в отличие от электронов магноны как и фононы являются бозонами – частицами с целым спином, т.к. возбуждение каждого магнона сопровождается в соответствии с разрешёнными переходами изменением магнитного квантового числа на ± 1 . Для типичных ферромагнетиков с точкой Кюри около 300K эффективная масса магнона составляет около десяти масс свободного электрона.

На рис.2.3.2 приведены дисперсионные кривые для двух ферромагнетиков – сплава кобальта с железом из книги [31] и оксида железа из [6], полученные по данным неупругого рассеяния нейтронов. Как видно при малых значениях волнового числа действительно имеет место почти квадратичный закон дисперсии. Как и в случае фононов в решётке с базисом появляются оптические ветви для магнонов, соответствующие противоположным направлениям прецессии у соседних спинов.

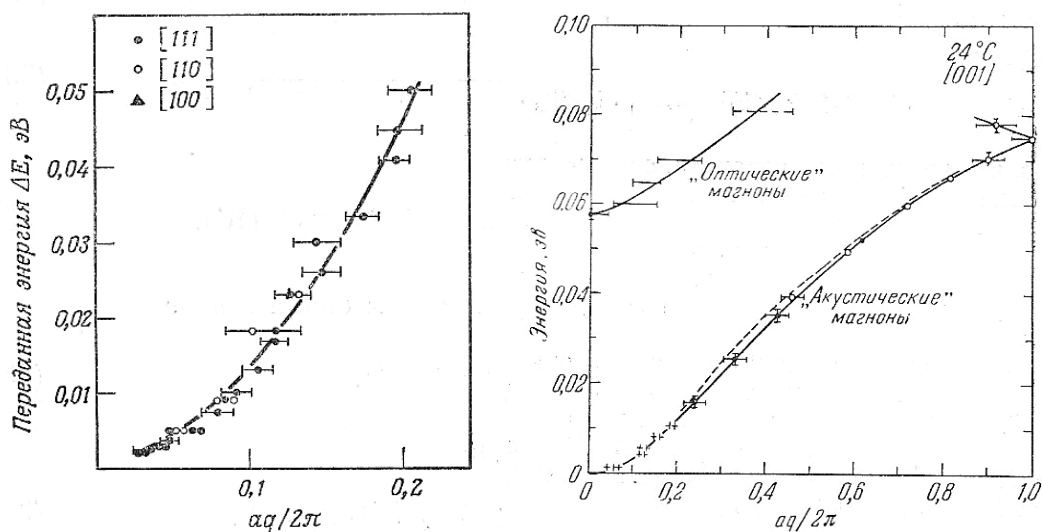


Рис. 2.3.2 Дисперсионные кривые магнонов в ферромагнитном сплаве кобальта с железом (слева) и магнетите – оксиде железа Fe_3O_4 (справа).

Как и для ферромагнетика можно вывести закон дисперсии магнонов в антиферромагнетике. Отличие состоит в том, что уравнения движения подобные (2.3.4) нужно будет совместно решать для каждой из подрешёток антипараллельных спинов. В том же приближении сильной связи дисперсионное соотношение имеет вид $\omega_q = (4|J|S/\hbar) \sin qa$. Как и для фононов, в отличие от магнонов в ферромагнетике, в пределе длинных волн зависимость частоты от волнового числа близка к линейной $\omega_q = (4|J|S/\hbar) qa$. Экспериментальные данные, например, для антиферромагнитного фторида марганца на рис.2.3.3 из книги [31] согласуются с этим.

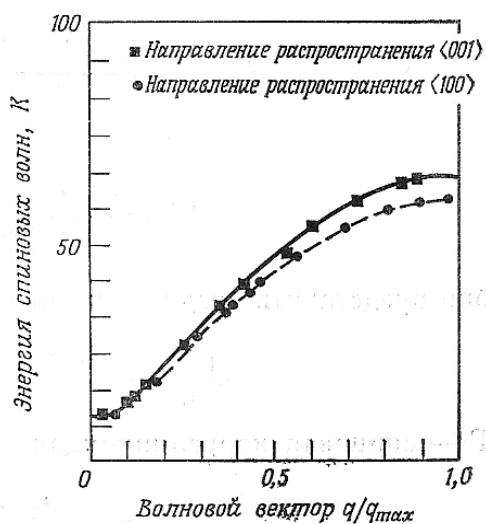


Рис.2.3.3. Дисперсионные кривые для антиферромагнитного фторида марганца MnF_2 , полученные из данных рассеяния нейтронов.

2.4. Суть и особенности ферромагнитного резонанса

Резонансное поглощение электромагнитного излучения ферромагнетиками в области сверхвысоких частот аналогично электронному парамагнитному резонансу или ядерному магнитному резонансу [1,2]. Ферромагнитный резонанс (ФМР) впервые фактически наблюдал В. К. Аркадьев в 1911 г [32]. Качественное квантовое объяснение ФМР было дано в 1923 Я. Г. Дорфманом [33]. Однако, только в начале сороковых годов прошлого столетия физики вернулись к экспериментальному изучению ферромагнитного резонансного поглощения, которое в наиболее отчётливой форме было зарегистрировано в никеле и железо-кремниевом сплаве Е. К. Завойским [34] в СССР и Гриффитсом [35] в Англии. Теоретическое описание ФМР впервые было дано Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем [36].

Ферромагнетики в отличие от парамагнетиков имеют спонтанную собственную намагниченность. При этом спины магнитных ионов, в пределе низких температур ориентированны параллельно в одном направлении. В случае ферромагнитных кристаллов мы имеем дело в основном с проявлением спинового магнетизма. Поэтому g - фактор должен равняться 2 (точнее 2.0023). Однако фактически g - фактор в ферромагнетиках, определяемый из резонансных опытов заметно отличается от 2 (как правило, больше 2). С другой стороны магнитомеханическое отношение g' оказывается несколько меньше 2 ($\approx 5\%$). Эти отклонения g - и g' факторов от 2 были теоретически обоснованы Кителем, Полдером и др. Они обусловлены небольшими добавками орбитального магнетизма. Обычно в кристаллах электрическое поле решётки почти полностью замораживает орбитальные магнитные моменты, которые лишь частично подмагничиваются спиновым моментом через спин-орбитальное взаимодействие. При определении g и g' - факторов в резонансных и гиромагнитных опытах эта примесь орбитального магнетизма сказывается различно.

Отличительной от ЭПР чертой ФМР является тот факт, что в ферромагнетике полный, суммарный для всех магнитных ионов магнитный момент прецессирует вокруг внешнего магнитного поля. И энергия внешнего переменного магнитного поля, приложенного в поперечном направлении, будет сильно поглощаться, когда его частота окажется равной частоте прецессии. Это явление можно описывать при помощи представления о квантовании макроскопического вектора полного спина S ферромагнетика в постоянном магнитном поле, считая, что расстояния между энергетическими уровнями такой системы отвечает обычным зеемановским частотам. Как и в ЭПР действуют те же правила отбора для магнитного квантового числа $\Delta m_s = \pm 1$, которые разрешают переходы только между соседними уровнями. Замечательным является здесь громадная по атомным меркам величина полного спина $S \approx S_1 \cdot N$, где S_1 - спин отдельного иона, N – число атомов образца $\approx 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$.

Изменению квантового числа $\Delta m_s = \pm 1$ соответствует астрономически малое изменение проекции на направление намагниченности полного спина S порядка $2S / (10^{22} - 10^{23})$. И между столь малыми изменениями полного спина даже при комнатных температурах наблюдаются резонансные переходы при поглощении квантов СВЧ электромагнитного излучения. Т.е. подобно сверхпроводникам в ФМР проявляются квантовые эффекты в макроскопическом масштабе, но при больших температурах.

Типичные ферромагнетики обладают большой спонтанной намагниченностью ($\sim 10^3$ Гс), поэтому магнитное резонансное поглощение в них особенно велико. Оно пропорционально магнитной восприимчивости и поэтому на три порядка больше, чем в парамагнитных веществах. Важной особенностью ФМР резонанса является также и то, что в ферромагнетиках существуют сильные внутренние поля магнитной анизотропии, обусловленные обменным взаимодействием между электронами, участвующими в спонтанном магнитном моменте и кристаллическим полем. Наряду с кристаллографической анизотропией ФМР существует ещё и анизотропия, связанная с формой образца, т.к. собственное магнитное поле образца ферромагнетика оказывается сравнимым по величине с внешним полем. В случае парамагнетиков при наблюдении ЭПР собственное поле образца ничтожно мало и им часто пренебрегают.

Подводя итог можно резюмировать следующие особенности ФМР:

- А) Поперечные компоненты магнитной восприимчивости χ и χ' очень велики, поскольку намагниченность ферромагнетика в данном статическом магнитном поле во много раз больше намагниченности электронных парамагнетиков и, тем более, ядерных парамагнетиков в том же поле;
- Б) Огромную роль играет форма образца, собственное поле, которое сравнимо с внешним полем, спектр ФМР сильно зависит от размагничивающих полей, так называемых размагничивающих факторов;
- В) Сильная обменная связь между ферромагнитными электронами может подавлять взаимодействие спинов с колебаниями кристаллической решётки (спин-решёточное взаимодействие), что способствует сужению линий ферромагнитного резонанса. При благоприятных условиях, как, например, в ферритах-гранатах, линии ФМР могут быть очень острыми (< 1 Гс);
- Г) По той же причине ослабленного спин-решёточного взаимодействия эффекты насыщения ФМР обнаруживаются при относительно низких уровнях внешнего возбуждающего электромагнитного поля;

Д) Система спинов ферромагнетика весьма устойчива, ею невозможно управлять как в парамагнетике. Намагниченность M_z нельзя довести до нуля, изменить на противоположное направление;

Е) Ферромагнитное резонансное возбуждение распадается на отдельные спин-волновые моды до того как вектор намагниченности сможет заметно отклониться от своего исходного направления.

Сначала мы рассмотрим вывод выражения для резонансной частоты ФМР на основе простого уравнения движения вектора намагниченности $\mathbf{M}$ с учётом связи между внутренним и внешним магнитными полями для тел простой формы. Более общий вывод с учётом различных вкладов в свободную энергию ферромагнетика будет дан в разделе 2.7.

2.5 Эффекты, связанные с формой образца

Рассмотрим эффекты, обусловленные формой образца на резонансной частоте [5, 6]. Пусть образец с кубической структурой имеет форму эллипсоида с главными осями вдоль осей x, y, z декартовой системы координат. Обозначим размагничивающие факторы N_x, N_y, N_z . Вывод их для тел простой формы – эллипсоид, сфера, цилиндр можно найти, например, в задачнике [37]. Размагничивающие факторы связаны соотношением

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (2.5.1a)$$

в системе единиц СГС

и

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2.5.1b)$$

в системе единиц СИ.

Компоненты внутреннего поля $\mathbf{B}^i$ связаны с внешним полем $\mathbf{B}^0$ следующим образом

$$\begin{aligned} B_x^i &= B_x^0 - N_x M_x; \\ B_y^i &= B_y^0 - N_y M_y; \\ B_z^i &= B_z^0 - N_z M_z; \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Поле Лоренца $(4\pi/3)\mathbf{M}$ (или $\mathbf{M}/3\mu_0$ в системе единиц СИ) и обменное поле $\lambda\mathbf{M}$ не дают вклада в изменение вращающего момента, поскольку для каждого из них векторное произведение с вектором намагниченности тождественно равно нулю в силу коллинеарности этих полей с намагниченностью.

Механический момент, действующий на магнитный момент $\mathbf{M}$ со стороны магнитного поля с индукцией $\mathbf{B}$ равен векторному произведению $\mathbf{M} \times \mathbf{B}$. Тогда уравнение движения для момента («гироскопическое уравнение») можно записать в виде

$$\hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}^i, \quad (2.5.3)$$

где $\mathbf{I}$ – механический момент количества движения, связанный с магнитным моментом соотношением $\mathbf{M} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, гиромагнитное отношение $\gamma = -g\mu_B / \hbar$. С учётом связи механического и магнитного моментов уравнение (2.5.3) представляется в виде

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}^i. \quad (2.5.4)$$

В компонентах по осям координат, полагая, что внешнее поле направлено вдоль оси z , т.е. $\mathbf{B}^0 = B_0 \hat{z}$, где $\hat{z} = \mathbf{z}/|\mathbf{z}|$ имеем следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_z^i - M_z B_y^i) = \gamma[M_y(B_0 - N_z M) + M N_y M_y] = \gamma[B_0 + (N_y - N_z)M]M_y, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma[M_x(B_0 - N_z M) + M N_x M_x] = \gamma[B_0 + (N_y - N_z)M]M_y, \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

В первом приближении можно положить $dM_z/dt=0$ и $M_z=M$.

Если искать решение в виде гармонических колебаний $M \sim \exp(-i\omega t)$, то система уравнений (2.5.5) становится системой однородных алгебраических уравнений. Ненулевое решение возможно лишь при равенстве нулю определителя этой системы

$$\begin{vmatrix} i\omega & \gamma[B_0 + (N_x - N_z)M] \\ -\gamma[B_0 + (N_x - N_z)M] & i\omega \end{vmatrix} = 0. \quad (2.5.6)$$

Из решения (2.5.6) получаем резонансную частоту в системе единиц СГСМ и СИ, соответственно

$$\begin{aligned} \omega_0^2 &= \gamma^2[B_0 + (N_y - N_z)M][B_0 + (N_x - N_z)M], \\ \omega_0^2 &= \gamma^2[B_0 + (N_y - N_z)\mu_0 M][B_0 + (N_x - N_z)\mu_0 M] \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

Частоту ω_0 называют частотой однородной моды в отличие от частот магнонов и других мод. Все спины прецессируют в фазе и с одной и той же амплитудой. По сути дела однородная мода есть бесконечно большая по длине спиновая волна.

В случае сферы $N_x=N_y=N_z (= 4\pi/3$ в системе единиц СГС и $=1/3$ в системе единиц СИ) и, следовательно,

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.5.8)$$

На рис.2.5.1 показан спектр ФМР сферического образца монокристаллического иттриевого феррит-граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Как видно, кривая резонансного поглощения является очень острой, ширина пика на полувысоте составляет всего лишь 0.2 Гс.

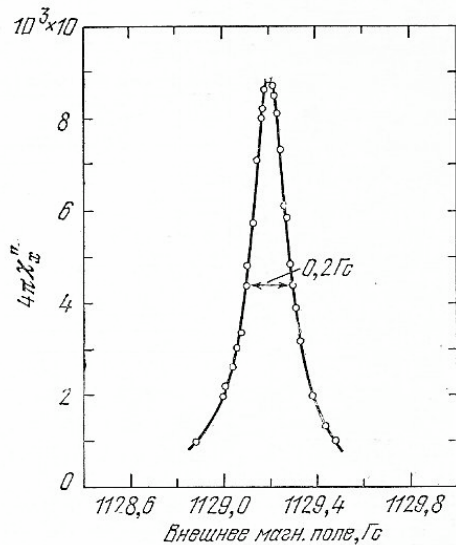


Рис. 2.5.1 Кривая ФМР (зависимость мнимой части магнитной восприимчивости от магнитного поля B_0), полученная для полированного сферического образца монокристаллического феррит-граната на частоте 3.33 ГГц при температуре 300 К. Поле B_0 параллельно кристаллографической оси (111). Данные R.C. LeCraw, E. Spenser (не опубликовано) из книги [5].

Для образца в виде тонкой пластины при магнитном поле B_0 перпендикулярном её плоскости $N_x=N_y=0$, $N_z=4\pi$ ($=1$ в СИ) резонансная частота согласно (2.5.7) определяется выражением соответственно в системах СГС и СИ

$$\omega_0 = \gamma(B_0 - 4\pi M), \quad \omega_0 = \gamma(B_0 - \mu_0 M). \quad (2.5.9)$$

Если вектор B_0 лежит в плоскости пластины, а оси x и z лежат в той же плоскости, то $N_x=N_z=0$, $N_y=4\pi$ и соответственно в СГС и СИ получаем формулы

$$\omega_0 = \gamma[B_0(B_0 + 4\pi M)]^{1/2}, \quad \omega_0 = \gamma[B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2}. \quad (2.5.10)$$

Формулы (2.5.7), (2.5.9) и (2.5.10) показывают, что в случае несферического образца ферромагнетика спектр ФМР имеет анизотропию связанную с формой образца. Выражения (2.5.9) и (2.5.10) являются удобным способом определения намагниченности M ферромагнетика, зная которую и спин магнитного атома или иона можно определить концентрацию таких атомов или ионов. Это особенно важно для совершенствования синтеза наноразмерных тонких плёнок выше упоминавшихся разбавленных магнитных полупроводников. Для этого производятся измерения ФМР при перпендикулярной и параллельной к магнитному полю ориентации плоскости ферромагнитного слоя. Определяются значения $B_{0\text{пер}}$ и $B_{0\text{пар}}$, соответствующие положению максимума резонансного поглощения при этих двух ориентациях образца. Поскольку измерения производятся при одной и той же частоте ω_0 , мы можем приравнять правые части выражений (2.5.9) и (2.5.10). Получаем одно уравнение относительно одной неизвестной, решение которого в системе единиц СИ имеет вид

$$M = \frac{B_{\text{пар}} + 2B_{\text{пер}} \pm \sqrt{B_{\text{пар}}(5B_{\text{пар}} + 4B_{\text{пер}})}}{2m_0}. \quad (2.5.11)$$

Неопределенность в знаке обычно легко разрешается исходя из реальной ожидаемой концентрации магнитных ионов. Как показывает наша практика [8,9], знак плюс обычно соответствует концентрации магнитных ионов, которая превышает таковую величину для всех атомов вещества плёночного образца. На рис. 2.5.2 показаны спектры ФМР образцов

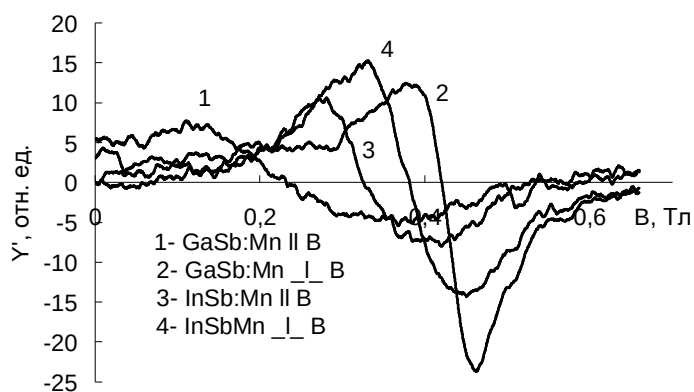


Рис. 2.5.2 Спектры ФМР при 293 К образцов со слоями: 1, 2 – антимонида галлия, легированного марганцем GaSb:Mn; 3, 4 – антимонида индия, легированного марганцем InSb:Mn [29]. Магнитное поле ориентировано параллельно (1,3) и перпендикулярно (2,4) плоскости образцов.

разбавленных полупроводников, полученных осаждением из лазерной плазмы на монокристаллические подложки полуизолирующего арсенида галлия (GaAs) [29]. Как и при регистрации ЭПР при наблюдении ФМР обычно записывается первая производная по магнитному полю величины поглощения СВЧ- мощности обозначенная на рис. 2.5.2 параметром Y' . Поэтому максимуму поглощения СВЧ мощности соответствует магнитное поле, при котором линия $Y'(B)$ пересекает ось абсцисс.

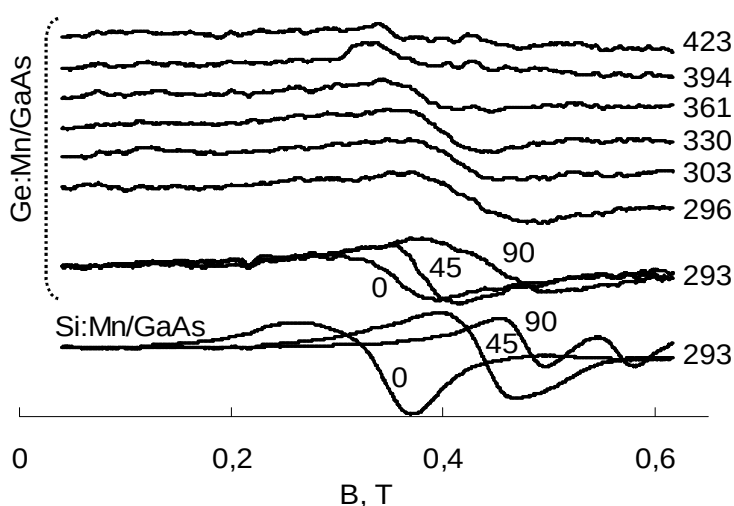


Рис.2.5.3 Спектры ФМР плёнок Si:Mn толщиной 50 нм и Ge:Mn толщиной 75 нм [30]. Цифры у кривых в середине показывают угол в градусах между плоскостью образца и полем, цифры справа – температура в градусах Кельвина. Верхние шесть кривых для образца Ge:Mn, ориентированного перпендикулярно полю.

Измерения ФМР при разных температурах позволяют проследить за термическим изменением ферромагнитного состояния и определить температуру Кюри, когда ферромагнетик превращается в парамагнетик и ФМР переходит в ЭПР. На рис.2.5.3 и 2.5.4

показаны примеры такого рода измерений, результаты, которых опубликованы в наших работах [29, 30, 38]. Образцы германия и кремния с примесью марганца также получены осаждением из лазерной плазмы материалов на подложку арсенида галлия.

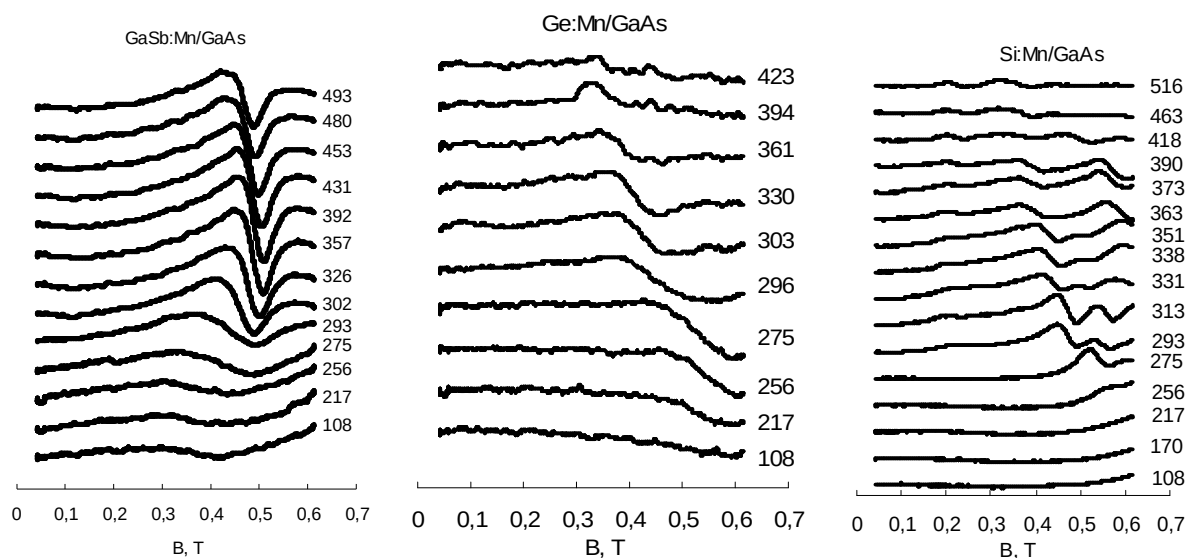


Рис. 2.5.4 Спектры ФМР образцов GaSb:Mn/GaAs, Si:Mn/GaAs и Ge:Mn/GaAs ориентированных перпендикулярно к магнитному полю при различных температурах [38]. Цифры у кривых справа показывают температуру в градусах Кельвина.

На рис. 2.5.3 и 2.5.4 видно как в случае плёнок на основе германия и кремния спектр ФМР переходит в ЭПР при температурах около 420 К и 520 К, соответственно. В случае GaSb:Mn/GaAs температура Кюри оказывается не ниже величины около 500 К.

В результате вышеописанных измерений параметров разбавленных магнитных полупроводников с применением ФМР и других методов изучения свойств ферромагнетиков – магнитооптический эффект Керра, аномальный эффект Холла были определены параметры недавно синтезированных материалов в виде наноразмерных плёнок толщиной 30-50 нм. Эти параметры приведены в таблице 2.5.1. Видно, что новые материалы на основе алмазоподобных полупроводников превосходят на один – два порядка по величине проводимости и подвижности носителей тока ранее известные наиболее высокотемпературные магнитные полупроводники, параметры которых приведены в книге [26]. Данные в таблице также показывают, что примеси марганца и железа проявляют очень высокую электрическую и магнитную активности.

Таблица 2.5.1 Параметры разбавленных магнитных полупроводников, синтезированных осаждением из лазерной плазмы [38] в сравнении с наиболее высокотемпературными ранее известными наиболее высокотемпературными магнитными полупроводниками на основе халькогенидов хрома и меди [26] и металлическим ферромагнетиком – железом.

Состав	$N_{\text{Mn,Fe}}, 10^{20}$ см-3	T_c, K	$r(293\text{K}),$ $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\rho, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$m, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
GaSb:6% Mn /GaAs	20	>500	7	7,7	12
InSb:Mn /GaAs	3	>500	40	1,3	12
Ge:13%Mn /GaAs	12	420	40	0.66	23
Si:15%Mn /GaAs	46	>500	2.5	7.5	33
Si:Fe /Al₂O₃	>50 (77K)	250	≈ 1	-	-
CuCr2S3Se	-	310	400	6 (100K)	0.15 (100K)
CuCr2S2Se2	-	369	100	20 (100K)	0.2 (100K)
Fe	843	1043	0.097	-	-

2.6 ФМР при наличии скин-эффекта и спин-волновой резонанс

При квантово-механическом описании спиновых волн в ферромагнетиках поперечные компоненты намагниченности возмущённого кристалла M_x и M_y заменяются их операторными аналогами $\hat{M}_x$ и $\hat{M}_y$, вместо которых, в свою очередь, рассматриваются их комплексные комбинации $\hat{M}^{\pm} = \hat{M}_x \pm i\hat{M}_y$. Эти операторы представляются рядами Фурье

$$\hat{M}^{-}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\gamma\hbar M_0}{V} \right) \sum_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad \hat{M}^{+}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\gamma\hbar M_0}{V} \right) \sum_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^{+} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (2.6.1)$$

где M_0 – однородная максимальная намагниченность не возбуждённого ферромагнетика, V – объём образца. Рассмотрим поведение системы магнонов в переменном поле $h_x = h_0 e^{i\omega t}$,

перпендикулярном внешнему полю $\mathbf{B}_0$. Энергия взаимодействия поля h_x с намагниченностью образца имеет следующий вид

$$\dot{W} = -\int h_x \dot{M}_x d\mathbf{r}. \quad (2.6.2)$$

Для небольших амплитуд переменного поля $h_0 \ll B_0$ эту энергию можно рассматривать как малое возмущение, вызывающее переходы между квантовыми уровнями ферромагнитного образца.

Если h_0 не зависит от координат и постоянна во всём объёме образца, то согласно (2.6.1) вместо (2.6.2) получаем

$$\dot{W} = -\left(\frac{\gamma \hbar M_0}{2}\right)^{1/2} h_x \sum_{\mathbf{q}} (\dot{b}_{\mathbf{q}} + \dot{b}_{\mathbf{q}}^+) \delta_{\mathbf{q},0}. \quad (2.6.3)$$

Отсюда следует, что однородное высокочастотное магнитное поле может возбуждать (или уничтожать) только магноны с волновым вектором $\mathbf{q}=0$, т.е. правила отбора для квантовых переходов имеют вид

$$\Delta n_{\mathbf{q}=0} = \pm 1 \text{ и } \Delta n_{\mathbf{q} \neq 0} = 0.$$

В результате может возбуждаться только однородная мода обычного ФМР с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$ как для сферического образца.

Согласно формуле (2.6.2) имеются по крайней мере две возможности для возбуждения неоднородных типов колебаний – спиновых волн с $\mathbf{q} \neq 0$. Первая возможность проста. Неоднородные колебания можно возбудить неоднородным СВЧ магнитным полем, разложение которого в ряд Фурье даст в формуле – аналоге (2.6.3) ненулевые слагаемые при $\mathbf{q} \neq 0$. Вторая возможность появляется при конечных размерах образца ферромагнетика и влиянии граничных условий. Задание граничных условий приведет к размерному квантованию спиновых волн. Первая возможность реализуется в достаточно объёмных металлических ферромагнетиках, в которых высокочастотное поле неоднородно из-за скин-эффекта. Разлагая $h_0(\mathbf{r})$ в ряд Фурье

$$h_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} h_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}},$$

где коэффициенты разложения

$$h_{\mathbf{p}} = \int h_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

получим вместо (2.6.3) формулу

$$\dot{W} = -\left(\frac{\gamma \hbar M_0}{2}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} h_{\mathbf{p}} (\dot{b}_{\mathbf{q}} + \dot{b}_{\mathbf{q}}^+) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}. \quad (2.6.4)$$

Из этой формулы видно, что могут возбуждаться магноны с $\mathbf{q} \neq 0$ с вероятностями пропорциональными величинам $|\mathbf{h}_q|^2$. Пусть

$$h_0(\mathbf{r}) = h_{00} e^{-y(1+i)/\delta}, \quad (2.6.5)$$

что соответствует классическому скин-эффекту с глубиной проникновения δ в направлении оси y в полубесконечный ферромагнетик с граничной плоскостью $y=0$. Тогда

$$h_q = h_{00} \delta_{q_x,0} \delta_{q_z,0} \frac{1}{\frac{1}{\delta} - i \left(q_y - \frac{1}{\delta} \right)}$$

и, следовательно,

$$|\mathbf{h}_{q_y}|^2 = \frac{h_{00}^2}{\left(q_y - \frac{1}{\delta} \right)^2 + \frac{1}{\delta^2}}. \quad (2.6.6)$$

Эта формула означает, что максимум вероятности возбуждения спиновых волн будет приходиться на магноны с $q \sim 1/\delta$.

Возможность возбуждения спиновых волн в плоских образцах была рассмотрена Киттелем. Согласно Киттелю [5] в поверхностном слое образца на намагниченность действуют столь большие силы поверхностной анизотропии, что на поверхности имеют место узлы спиновых волн, т.е. амплитуда колебаний намагниченности равна нулю. Однородное переменное магнитное поле в тонкой ферромагнитной плёнке может возбуждать спиновые волны большой длины волны, если действующее на магнитные ионы поле анизотропии у поверхности иное, чем в объёме плёнки. Спины в поверхностном слое могут быть направлены перпендикулярно поверхности, как показано на рис. 2.6.1. Однородное переменное магнитное поле может возбуждать волны так, что по толщине плёнки будет укладываться нечётное число полуволн. При чётном числе полуволн отсутствует результирующая энергия взаимодействия с полем. Такое явление называется спин-волновым резонансом (СВР).

То же выражение (2.5.9) для частоты ФМР в нормальном к полю плоском образце может быть использовано для СВР, если в его правую часть добавить вклад в частоту, вызванный обменом. Этот вклад можно представить в виде Dq^2 , где D - постоянная равная $2Jsa^2$, где a - период решётки. В нашем случае больших длин волн $qa \ll 1$. В результате во внешнем магнитном поле B_0 имеем

$$\omega_0 = \gamma(B_0 - 4\pi M) + Dq^2 = \gamma(B_0 - 4\pi M) + D \left(\frac{n}{\pi L} \right)^2, \quad (2.6.7)$$

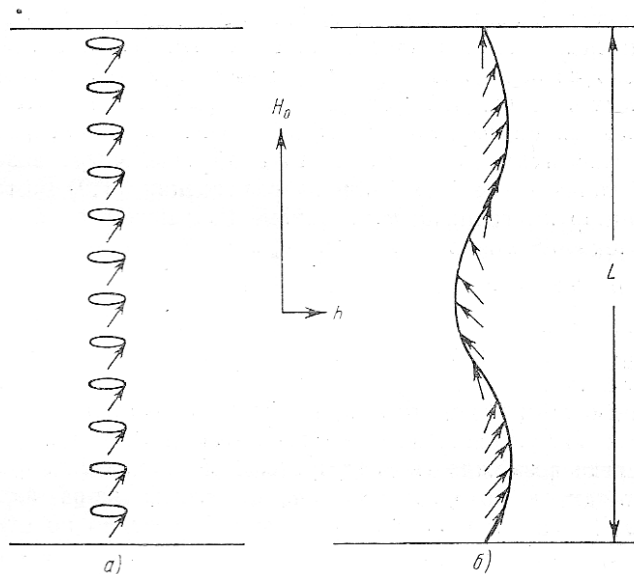


Рис. 2.6.1 Спиновые волны в ограниченном в одном измерении ферромагнетике; а- однородная прецессия ($q=0$, $\lambda=\infty$); б- спиновая волна с $q \neq 0$ (случай $3\lambda/2=L$, $q=3\pi/L$).

где волновой вектор относится к моде, для которой на толщине плёнки L укладывается n полувольт, что соответствует волновому вектору $q=n\pi/L$. На рис. 2.6.2 приведены экспериментальные результаты для двух плёнок пермаллоя (82% Ni, 18% Fe). Видно хорошее подтверждение линейного согласно (2.6.7) спада резонансного поля при фиксированной частоте измерений.

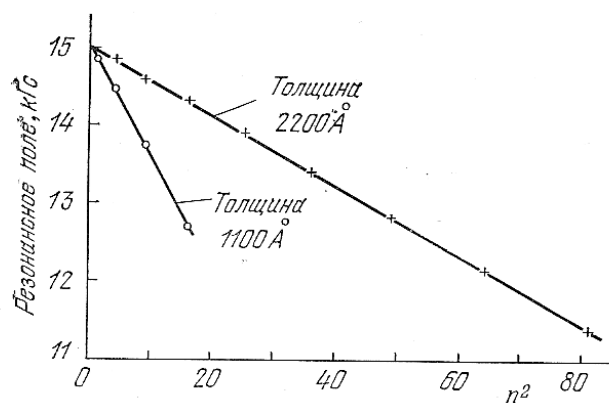


Рис. 2.6.2 Спин-волновой резонанс в плёнке из пермаллоя (82% Ni, 18% Fe) на частоте 12.33 ГГц. График даёт зависимость величины резонансного магнитного поля от квадрата номера моды n . Из работы Ликкена (см. ссылку в [2]).

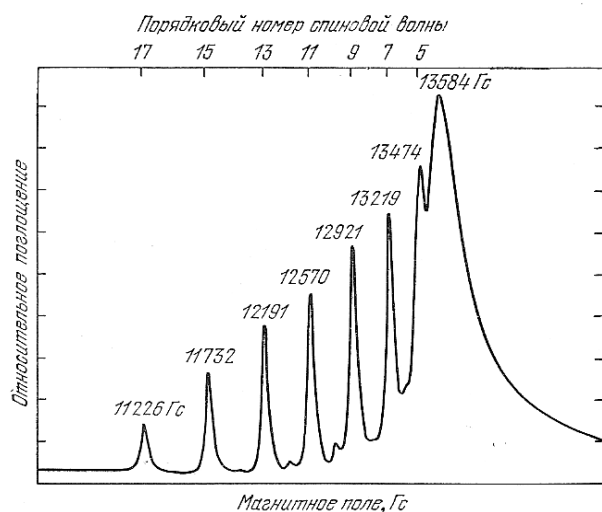


Рис. 2.6.3 Спектр спин-волновых резонансов в плёнке пермаллоя на частоте 9 ГГц. Порядковый номер спиновой волны равен числу полувольт, укладываемых на толщине плёнки. Из работы Вебера (см. ссылку в книге [2]).

Классическая картина на рис.2.6.3 демонстрирует ярко выраженный СВР с рядом пиков резонансного поглощения, опять таки в согласии с формулой (2.6.7).

СВР наблюдался и в упоминавшихся выше новых ферромагнетиках – разбавленных магнитных полупроводниках. На рис. 2.6.4 показан спектр СВР, точнее его первая производная, для эпитаксиальной плёнки арсенида галлия, легированной марганцем [28].

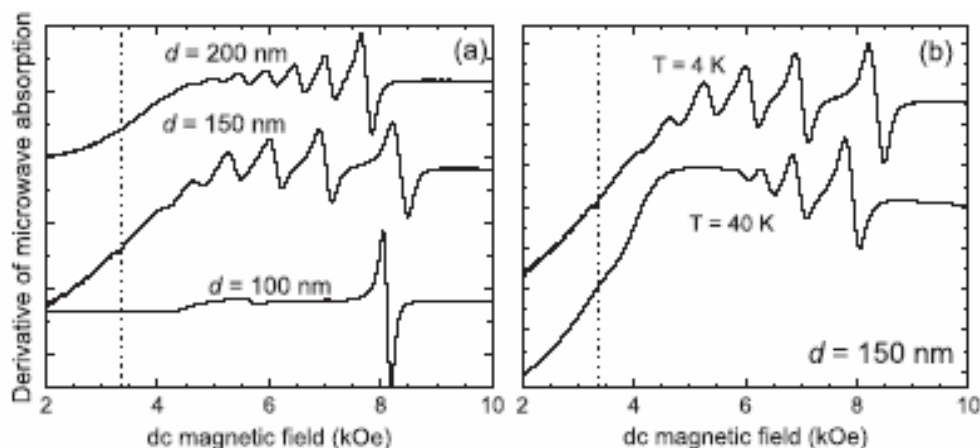


Рис. 2.6.4 Спин-волновой резонанс в тонких эпитаксиальных плёнках $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$: а – при температуре 4К для плёнок с $x=0.076$ с тремя различными толщинами d , б – для такой же плёнки толщиной 150 нм при 4 и 40К. Из работы Sasaki Y., Liu X., Furduna J. (см ссылку [82] в статье [28]).

2.7. Влияние кристаллической магнитной анизотропии на резонансную частоту

2.7.1 Эффективное внутреннее поле в ферромагнетике, общая формула для резонансной частоты

Рассмотрение проведем, следуя Г. В. Скродцкому и Л. В. Курбатову в книге [1]. Как впервые было отмечено Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем, различные взаимодействия в ферромагнетике можно учесть феноменологически, полагая, что ответственные за ферромагнетизм спины прецессируют с частотой ω_0 не во внешнем поле B_0 , а в некотором внутреннем эффективном поле $\mathbf{B}_{\text{эфф}} = \mathbf{B}^i$, эквивалентном по своему действию внешнему полю. Уравнение движения для намагниченности принимает вид

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma [\mathbf{M}, \mathbf{B}^i] \quad (2.7.1)$$

Отличие эффективного поля от внешнего поля обуславливает смещение резонансной частоты ларсмордовской прецессии ω_0 . Величина и направление внутреннего эффективного поля, следуя Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицу, могут быть определены из вариационного принципа для свободной энергии F ферромагнетика. В начале удобно перейти к сферической системе координат, где ориентации вектора $\mathbf{M}$ по отношению к декартовой системе

координат (x_1, x_2, x_3) определяется соответственно полярным и азимутальным углами ϑ и φ (рис. 2.7.1):

$$\begin{aligned} M_{x_1} &= M \sin \vartheta \cos \varphi; \\ M_{y_1} &= M \sin \vartheta \sin \varphi; \\ M_{x_1} &= M \cos \varphi. \end{aligned} \quad (2.7.2)$$

В этом случае радиальная B^i , полярная B_θ и азимутальная B_φ составляющие эффективного поля связаны с декартовыми составляющими соотношениями

$$\begin{aligned} B^i &= B_{x_1} \sin \vartheta \cos \varphi + B_{x_2} \sin \vartheta \sin \varphi + B_{x_3} \cos \vartheta, \\ B_\theta &= B_{x_1} \cos \vartheta \cos \varphi + B_{x_2} \cos \vartheta \sin \varphi - B_{x_3} \sin \vartheta, \\ B_\varphi &= B_{x_1} \sin \varphi + B_{x_2} \cos \varphi \end{aligned} \quad (2.7.3)$$

и уравнения движения (2.7.1) принимают вид

$$\dot{\vartheta} = \gamma B_\varphi; \quad \dot{\varphi} = -\gamma B_\theta, \quad (2.7.4)$$

где учтено, что $M = \text{const.}$

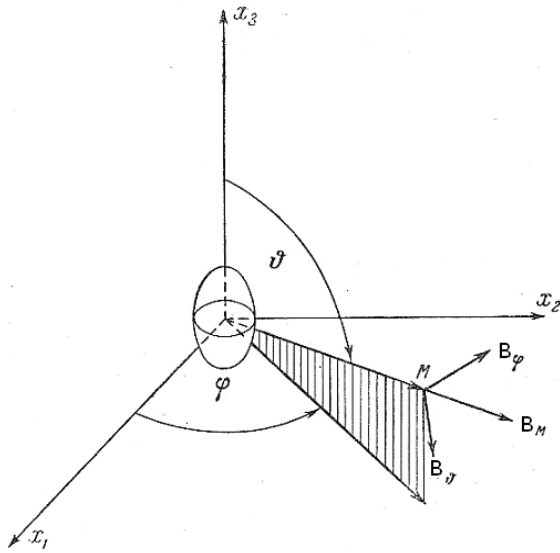


Рис. 2.7.1 Составляющие эффективного внутреннего поля – радиальная B_M , полярная B_θ и азимутальная B_φ в сферической системе координат.

В состоянии термодинамического равновесия направление вектора намагниченности $\mathbf{M}$ ферромагнетика совпадает с направлением внутреннего эффективного поля $\mathbf{B}^i$, величина которого определяется через свободную энергию единицы объема ферромагнетика F

$$\mathbf{B}^i = - \frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}}. \quad (2.7.5)$$

В этом случае составляющие эффективного поля B_θ и B_φ отсутствуют. Равновесная ориентация вектора $\mathbf{M}$, определяемая углами ϑ_0 и φ_0 , находится из уравнений

$$F_\vartheta \equiv \frac{\partial F}{\partial \vartheta} = 0; \quad F_\varphi \equiv \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0, \quad (2.7.6)$$

из решений которых выбираются те, для которых свободная энергия имеет минимум.

Следует отметить, что процедура минимизации свободной энергии по углам позволяет однозначно определить направление намагниченности лишь в случае, если она однородна по всему объёму ферромагнетика или если он разбит на конечное число однородно намагниченных областей.

Рассмотрим неравновесное состояние с малыми отклонениями намагниченности от равновесного положения. В этом случае (2.7.6) уже не имеет места и ориентация вектора $\mathbf{M}$ будет изменяться под действием отличных от нуля составляющих поля

$$B_{\vartheta} = -\frac{F_{\vartheta}}{M}; \quad B_{\varphi} = -\frac{F_{\varphi}}{M \sin \vartheta}. \quad (2.7.7)$$

При малых отклонениях от равновесия

$$\delta\vartheta(t) = \vartheta(t) - \vartheta_0; \quad \delta\varphi(t) = \varphi(t) - \varphi_0 \quad (2.7.8)$$

малы по сравнению с равновесными значениями ϑ_0 и φ_0 , то можно ограничиться линейными членами разложения F_{ϑ} и F_{φ}

$$F_{\vartheta} = F_{\vartheta\vartheta}\delta\vartheta + F_{\vartheta\varphi}\delta\varphi, \quad ; \quad F_{\varphi} = F_{\varphi\vartheta}\delta\vartheta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi, \quad (2.7.9)$$

где вторые производные по углам $F_{\vartheta\vartheta}$, $F_{\varphi\varphi}$ и $F_{\varphi\vartheta}$ вычисляются для положений равновесия.

Из (2.7.4) с учётом (2.7.7) и (2.7.9) получаем систему линейных уравнений, описывающих свободные колебания вектора намагниченности около положения равновесия

$$\begin{aligned} -\gamma^{-1}M \sin \vartheta_0 \cdot \delta\ddot{\vartheta} &= F_{\varphi\vartheta}\delta\vartheta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi, \\ \gamma^{-1}M \sin \vartheta_0 \cdot \delta\ddot{\varphi} &= F_{\vartheta\vartheta}\delta\vartheta + F_{\vartheta\varphi}\delta\varphi. \end{aligned} \quad (2.7.10)$$

Система однородных уравнений (2.7.10) имеет периодические решения пропорциональные $\exp(i\omega t)$ с частотой ω , определяемой равенством нулю определителя системы алгебраических уравнений, получаемой из (2.7.10) после подстановки $\delta\vartheta, \delta\varphi \sim \exp(i\omega t)$

$$F_{\vartheta\varphi}^2 - F_{\vartheta\vartheta}F_{\varphi\vartheta} + \omega^2\gamma^{-2}M^2 \sin^2 \vartheta_0 = 0, \quad (2.7.11)$$

откуда получаем резонансную частоту

$$\omega_0 = gB_{\varphi\varphi} = \frac{g}{M \sin \vartheta_0} \{F_{jj}F_{jj} - F_{jj}^2\}^{1/2}. \quad (2.7.12)$$

Для нахождения резонансной частоты необходимо располагать данными о вкладах различных факторов в удельную свободную энергию F , которые можно представить в виде

$$F = F_0 + F_p + F_a + F_{m,y} + F_{обм} + F_d, \quad (2.7.13)$$

где

F_0 – энергия взаимодействия с внешним полем;

F_p – энергия размагничивающего поля поверхностных «магнитных зарядов» или энергия учитывающая конечные размеры образца и зависящая от его формы;

F_a – энергия кристаллической магнитной анизотропии;

$F_{м.у}$ – магнитоупругая энергия, являющаяся функцией направления намагниченности и механических напряжений;

$F_{обм}$ – обменная энергия, связанная с пространственной неоднородностью намагниченности;

F_d – энергия граничных слоёв между доменами.

В выражение (2.7.13) не входит плотность обменной энергии, связанной с «молекулярным полем», ответственным за существование самопроизвольной намагниченности M_s , так как она не зависит от ориентации вектора $\mathbf{M}_s$.

Энергия взаимодействия с внешним полем F_0 представляется в виде

$$F_0 = -\mathbf{M}_s \mathbf{B}_0. \quad (2.7.14)$$

Вклад, связанный с размагничивающими полями образца конечных размеров F_p в свободную энергию выражается через размагничивающие факторы, уже упоминавшиеся в разделе 2.4

$$F_p = \frac{1}{2} (N_x M_{sx}^2 + N_y M_{sy}^2 + N_z M_{sz}^2), \quad (2.7.15)$$

где M_s – намагниченность насыщения.

Уравнения для резонансной частоты (2.5.7) со вкладом только от формы образца получаются из (2.7.12) подстановкой $F=F_0+F_p$ с выражениями (2.7.14) и (2.7.15) для слагаемых свободной энергии.

Если внешнее поле велико, чтобы намагнитить образец до состояния насыщения, то поведение ферромагнетика подобно области однородно самопроизвольной намагниченности. В этом случае в (2.7.13) можно не учитывать энергию границ между доменами F_d . В слабых подмагничивающих полях доменная структура самопроизвольной намагниченности, чрезвычайно чувствительная к различным дефектам, примесям, будет существенно усложнять спектр ФМР.

Наряду с размагничивающим членом в (2.7.13) наибольший вклад может приносить энергия кристаллической магнитной анизотропии.

2.7.2 Влияние кристаллической магнитной анизотропии

На резонансную частоту ФМР наиболее сильно кристаллическая анизотропия влияет в монокристаллических ферромагнетиках. При фиксированной частоте СВЧ значение внешнего поля, при котором будет наблюдаться резонанс, будет наименьшим вблизи

направлений наиболее лёгкого намагничивания, так как в этом случае внутреннее поле будет наибольшим. Направления осей лёгкого и трудного намагничивания связано с кристаллической магнитной симметрией кристалла. Энергия кристаллической магнитной анизотропии может быть представлена в виде степенного ряда по направляющим косинусам вектора намагниченности по отношению к главным осям кристалла. Для кристаллов кубической симметрии

$$F_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_3\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.7.16)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – направляющие косинусы $\mathbf{M}_s$ относительно рёбер куба, K_1 и K_2 – первая и вторая константы анизотропии. Зависящая от нормировки энергии «нулевая» константа анизотропии K_0 имеет смысл энергии монокристалла намагниченного вдоль оси лёгкого намагничивания.

Для кристаллов одноосной симметрии

$$F_a = K'_0 + K'_1\alpha_3^2 + K'_2\alpha_3^4 + \dots = K_0 + K_1\beta_3^2 + K_2\beta_3^4 + \dots, \quad (2.7.17)$$

где β_3 – синус угла между намагниченностью и осью симметрии. В направлениях вдоль и перпендикулярно оси симметрии F_a имеет экстремальные значения. Константы анизотропии очень малы вблизи температуры Кюри, но быстро возрастают с понижением температуры. Значения первой константы анизотропии в различных ферромагнетиках колеблются в пределах $10^3 - 10^6$ эрг/см³ и в большинстве случаев существенно превышает значения второй и последующих констант анизотропии.

В качестве первого примера рассмотрим магнитно одноосный кристалл с $K_1 > 0$ эллипсоидальной формы. В качестве полярной оси системы координат возьмём гексагональную ось лёгкого намагничивания кристалла $[10\bar{1}0]$. Тогда удельная свободная энергия может быть представлена в форме

$$F = K_1 \sin^2 \theta - M_s H_0 \{ \sin \theta \sin \vartheta \cos(\Phi - \varphi) + \cos \theta \cos \vartheta \} + \frac{1}{2} M_s^2 \{ N_x \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + N_y \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + N_z \cos^2 \vartheta \} \quad (2.7.18)$$

где θ и Φ , соответственно полярный и азимутальный углы, определяющие ориентацию внешнего поля $\mathbf{B}_0$. При не слишком низких температурах членами более высокого порядка и анизотропией в базисной плоскости можно пренебречь.

Задача нахождения равновесной ориентации вектора намагниченности $\mathbf{M}$ при произвольной ориентации магнитного поля относительно гексагональной оси очень сложна. Если $\mathbf{B}_0$ лежит в базисной плоскости $\theta = \pi/2$ и образует прямой угол с осью x ($\Phi = \pi/4$), то резонансная частота вычисляется следующим образом. Если величина поля ограничена условием

$$(N_y - N_x)M_s < B_0 < \frac{2K_1}{M_s} + (N_y - N_z)M_s, \quad (2.7.19)$$

то

$$\varphi_0 = \frac{\pi}{2}; \sin \vartheta_0 = \frac{B_0}{\frac{2K_1}{M_s} + (N_y - N_z)M_s}$$

и

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \left\{ \left[\frac{2K_1}{M_s} + (N_y - N_z)M_s \right]^2 - B_0^2 \right\} \cdot \frac{2K_1 + (N_x - N_z)M_s^2}{2K_1 + (N_y - N_z)M_s^2}. \quad (2.7.20)$$

Если $B_0 > \frac{2K_1}{M_s} + (N_y - N_z)M_s$, то $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$; $\vartheta_0 = \frac{\pi}{2}$ и

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = B_0^2 - \frac{2K_1}{M_s} B_0 - (N_y - N_x)(B_0 M_s - 2K_1) - M_s(N_y - N_z)[B_0 - (N_y - N_x)M_s].$$

В случае, если поле $\mathbf{B}_0$ направлено вдоль оси $[10\bar{1}0]$, когда $\Phi=0$, следует везде заменить N_x на N_y и наоборот. Для произвольного эллипсоида $N_x \neq N_y$, резонансная частота вследствие анизотропии формы будет зависеть от ориентации магнитного поля в базисной плоскости даже в отсутствие кристаллографической анизотропии.

Для эллипсоида вращения $N_x = N_y = N_{\perp}$, $N_z = N_{\parallel} = 4\pi/2 N_{\perp}$, анизотропия формы в базисной плоскости отсутствует и резонансная частота определяется выражением

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \left\{ \frac{2K_1}{M_s} - (4\pi - 3N_{\perp})M_s \right\}^2 - B_0^2, \text{ если } B_0 \leq \frac{2K_1}{M_s} - (4\pi - 3N_{\perp})M_s \quad (2.7.21)$$

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = B_0 \left\{ B_0 - \frac{2K_1}{M_s} + (4\pi - 3N_{\perp})M_s \right\}, \text{ если } B_0 \geq \frac{2K_1}{M_s} - (4\pi - 3N_{\perp})M_s. \quad (2.7.22)$$

В координатах ω_0 / γ , B_0 график функции (2.7.21) представляет собой окружность, а (2.7.22) – гиперболу.

Для сферы $N_{\perp} = N_{\parallel} = 4\pi/3$, формулы существенно упрощаются

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \left(\frac{2K_1}{M_s}\right)^2 - B_0^2 \text{ при } B_0 \leq \frac{2K_1}{M_s}, \quad (2.7.23)$$

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = B_0 \left(B_0 - \frac{2K_1}{M_s} \right) \text{ при } B_0 \geq \frac{2K_1}{M_s}. \quad (2.7.24)$$

Из этих формул следует, что влияние анизотропии можно свести к эквивалентному полю

$$B_A = \frac{2|K_1|}{M_s}. \quad (2.7.25)$$

Если внешнее поле направлено вдоль гексагональной оси, $\theta=0$, для сферического образца направления векторов $\mathbf{M}_s$ всегда совпадают и внутреннее поле равно сумме внешнего поля B_0 и эквивалентного поля анизотропии B_A , а резонансная частота определяется известной формулой Киттеля

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = B_0 + \frac{2K_1}{M_s}. \quad (2.7.26)$$

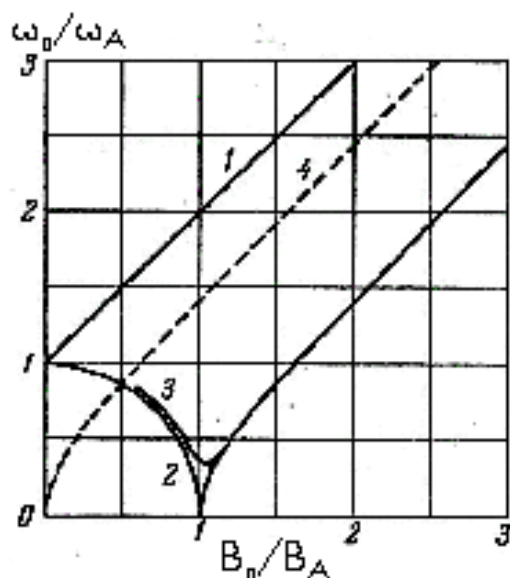


Рис. 2.7.2 Зависимость ω_0/ω_A от B_0/B_A при различных ориентациях внешнего поля относительно гексагональной оси для одноосных монокристаллов. Кривая 1 – для $\theta=0$, 2- $\theta=\pi/2$, 3 – $\theta=\pi/2 - 0.01$ и 4 – для $\theta=\pi/2$. Кривые 1-3 относятся к кристаллам с положительной константой K_1 анизотропии, 4 – для кристаллов с $K_1<0$. Из работы Weiss M.T. (см. ссылку [58] в книге [6]).

На рис.2.7.2 показана зависимость резонансной частоты от внешнего поля B_0 для двух ориентаций параллельной, $\theta=0$, и перпендикулярной, $\theta=\pi/2$, гексагональной оси, ориентации. Видно, что при $\omega > \omega_A = \gamma B_A$, имеет место резонанс как при параллельной, так и при перпендикулярной ориентациях поля. При $\omega < \omega_A$ в полях $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{B}_A$ будут наблюдаться два резонанса. Один из них находится в области слабых полей $B < B_A$, где векторы $\mathbf{M}_s$ и $\mathbf{B}_0$ не параллельны, и второй – в области насыщения $B > B_A$, где имеет место параллельность векторов $\mathbf{M}_s$ и $\mathbf{B}_0$. Двойные резонансные пики этого типа наблюдали Вейсс и Андерсон в гексаферрите бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (см. ссылку в [6]), обладающем большой одноосной кристаллографической магнитной анизотропией $B_A=1.8$ Тл, соответствующей частоте $\nu_A=50$ ГГц.

Следует учитывать, что для исключения нулевой точки $\omega_0 = 0$, имеющей место при $B_0=B_A$, достаточно сколь угодно малого отклонения магнитного поля от направления $\theta=\pi/2$. Для примера на рис.2.7.2 приведена рассчитанная Вейссом кривая для $\theta=\pi/2-0.01$.

Ферромагнитные соединения NiMnO_3 и CoMnO_3 , имеющие структуру ильменита, обладают одноосной магнитной симметрией с $K_1<0$. В отличие от гексаферрита бария, резонанс при поле направленном вдоль гексагональной оси, являющейся осью лёгкого

подмагничивания, невозможен. Для поля, направленного под углом $0 < \theta \leq \pi/2$ к гексагональной оси, возможен только один резонансный пик. Если пренебречь слабой анизотропией в базисной плоскости, то выражение для резонансной частоты определяется (2.7.24) с заменой знака у K_1

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = B_0 \left(B_0 + \frac{2|K_1|}{M_s} \right). \quad (2.7.27)$$

Соответствующая кривая показана на рис. Ф.7.2 пунктирной линией ω_0/ω_A .

Отметим, что вышеприведённые формулы могут оказаться полезными когда ферромагнитные частицы с одной осью магнитной анизотропии внедрены в немагнитную матрицу и оси всех частиц имеют одинаковое направление вследствие либо кристаллической анизотропии матрицы, либо её анизотропии, связанной с упругими напряжениями.

В качестве другого примера особенно интересен случай кристалла с кубической симметрией, т.к. симметрия большинства ферромагнетиков является кубической. Обычно в монокристаллах с отрицательными константами анизотропии K_1 и K_2 рёбра элементарной кубической ячейки являются направлениями трудного намагничивания, а пространственные диагонали куба – лёгкого. В монокристаллах с положительными константами имеет место обратная ситуация. В обоих случаях диагонали куба являются направлениями «промежуточного» намагничивания. Для простоты мы ограничимся образцами сферической формы. Задача решается, если внешнее поле лежит в одной из плоскостей симметрии.

В качестве осей декартовой системы координат x, y, z выберем оси $[010]$, $[001]$ и $[100]$. Отсчитывая полярные углы от $[100]$, а азимутальные от $[010]$, для плотности свободной энергии получим

$$F = F_a - M_s B_0 = K_1 f(\vartheta, \varphi) - M_s B_0 \{ \sin \vartheta \sin \theta \cos(\Phi - \varphi) + \cos \theta \cos \vartheta \}, \quad (2.7.28)$$

где

$$f(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{4} (\sin^2 2\vartheta + \sin^4 \vartheta \sin^2 2\varphi). \quad (2.7.29)$$

Здесь предполагается, что мы ограничиваемся только одной константой анизотропии K_1 .

Пусть $\Phi = \pi/4$, т.е. внешнее поле лежит в плоскости (011) . Тогда из уравнения равновесия (2.7.6) и выражения (2.7.28) находим следующие уравнения, определяющие равновесную ориентацию вектора намагниченности

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} &= \sin \theta \cos \vartheta \sin \left(\varphi + \frac{\pi}{4} \right) - \cos \theta \sin \vartheta, \\ \eta \frac{\partial f}{\partial \varphi} &= -\sin \theta \cos \vartheta \sin \left(\varphi - \frac{\pi}{4} \right), \end{aligned} \quad (2.7.30)$$

где $\eta = K_1 / M_s B_0$. Согласно (Ф.7.27) и (Ф.7.30) из общей формулы для резонансной частоты (2.7.12) получаем

$$\frac{\omega_0 M_s}{\gamma |K_1|} = \frac{1}{\sin \vartheta} \left\{ \begin{aligned} & \left[\cos \theta \cos \vartheta + \sin \theta \sin \vartheta \sin \left(\varphi + \frac{\pi}{4} \right) + \eta \frac{\partial^2 f}{\partial^2 \vartheta^2} \right] \times \\ & \times \left[\sin \theta \sin \vartheta \sin \left(\varphi + \frac{\pi}{4} \right) + \eta \frac{\partial^2 f}{\partial^2 \varphi^2} \right] - \\ & - \left[\sin \theta \cos \vartheta \sin \left(\varphi - \frac{\pi}{4} \right) + \eta \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right]^2 \end{aligned} \right\}^{1/2}. \quad (2.7.31)$$

Для определения явной зависимости резонансной частоты ω_0 от угла θ , определяющего ориентацию внешнего поля в плоскости (011), необходимо подставить в (2.7.31) значения $\partial^2 f / \partial \vartheta^2$, $\partial^2 f / \partial \varphi^2$, $\partial^2 f / \partial \vartheta \partial \varphi$, найденные из (2.7.29). Затем в полученные выражения надо вместо ϑ и φ подставить их равновесные значения ϑ_0 и φ_0 , определяемые как решения уравнений (2.7.30). При произвольной ориентации поля в рассматриваемой плоскости получаются трансцендентные уравнения, которые могут быть решены только численно. Результаты численного анализа представлены на рис.2.7.3. Они показывают, приведённые в безразмерных координатах полевые зависимости резонансной частоты для кристаллов с отрицательной и положительной анизотропией при различной ориентации поля в плоскости (011). Учтен только один вклад анизотропии первого порядка K_1 . Из этих кривых следует, что для направления лёгкого намагничивания, соответствующего минимуму свободной энергии, Векторы $\mathbf{M}_s$ и $\mathbf{B}_0$ всегда совпадают по направлению, а резонансная частота является линейной однозначной функцией поля. При направлении поля вдоль осей трудного намагничивания $\mathbf{M}_s \parallel \mathbf{B}_0$ при $B_0 > 2|K_1|/M_s$ для оси [100] и при $B_0 > 4|K_1|/3M_s$ для оси [111]. В этих двух случаях резонансная частота определяется простыми соотношениями:

для $\theta=0^\circ$ (ось [100])

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = B_0 \sin 2 \frac{|K_1|}{M_s}, \quad (2.7.32)$$

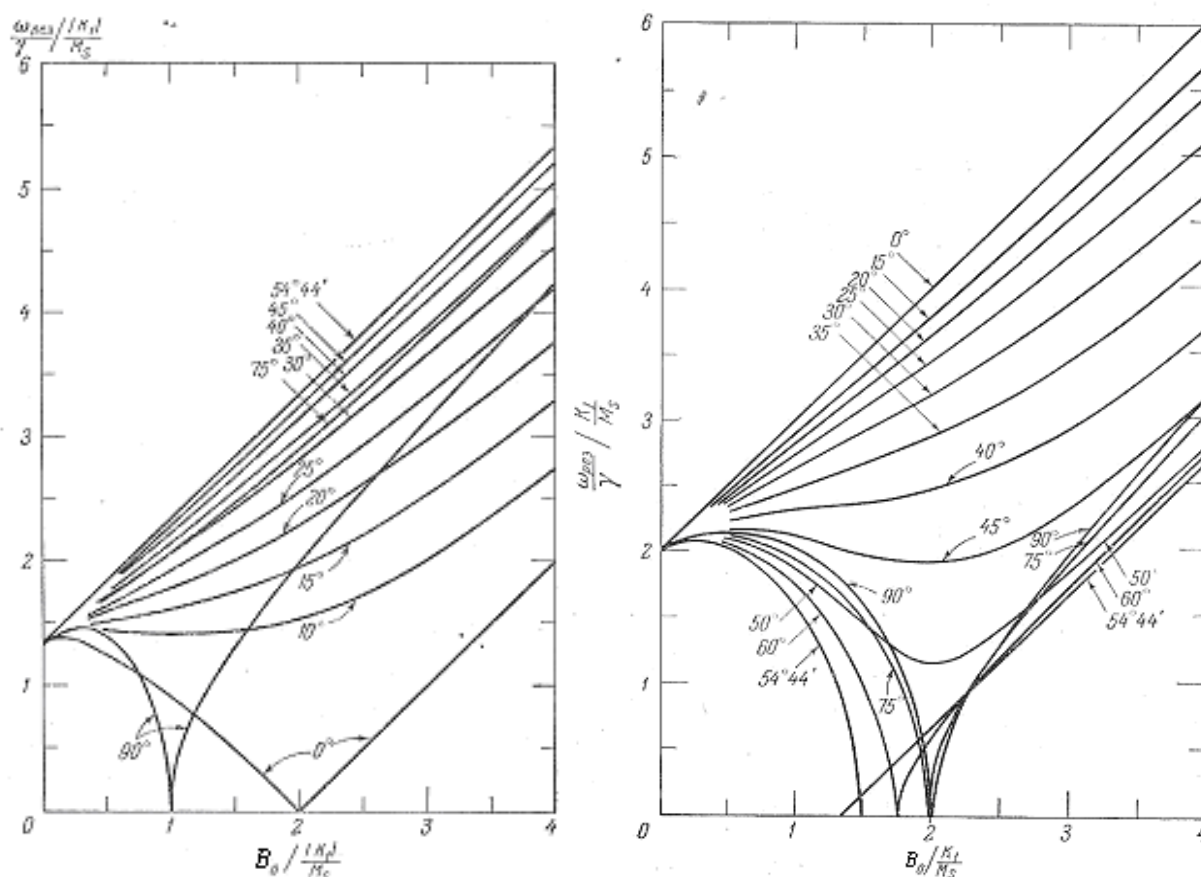


Рис.2.7.3. Зависимость резонансной частоты от внешнего магнитного поля для монокристаллов при различных ориентациях поля в плоскости (011). Слева для монокристаллов с отрицательной анизотропией $K_1 < 0$, справа – с положительной анизотропией $K_1 > 0$. Из работы Artman J.O. (см. ссылку 61 в книге [6]).

для $\theta = 54^\circ 44'$ (ось [111])

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = B_0 \pm \frac{4}{3} \frac{|K_1|}{M_s}. \quad (2.7.33)$$

При произвольной ориентации поля в плоскости (011) в общем случае $\mathbf{M}_s$ не параллельно $\mathbf{B}_0$, но с ростом поля намагниченность всё более приближается по направлению к внешнему полю.

В направлении промежуточного намагничивания $\theta = \pi/2$ (ось [011])

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = \left\{ \left(B_0 \mp \frac{|K_1|}{M_s} \right) \left(B_0 \pm 2 \frac{|K_1|}{M_s} \right) \right\}^{1/2}. \quad (2.7.34)$$

При учёте второй константы анизотропии (2.7.33) и (2.7.34) принимают, соответственно вид

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = B_0 \pm \frac{4}{3} \frac{|K_1|}{M_s} \pm \frac{4}{9} \frac{|K_2|}{M_s} \quad (2.7.35)$$

и

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = \left\{ \left(B_0 \mp \frac{|K_1|}{M_s} \mp \frac{1}{2} \frac{|K_2|}{M_s} \right) \left(B_0 \pm 2 \frac{|K_1|}{M_s} \right) \right\}^{1/2}. \quad (2.7.36)$$

В вышеприведённых формулах верхние знаки соответствуют $K_1 < 0$, а нижние соответствуют $K_1 > 0$.

Отметим, что если внешнее поле приложено в направлении близком к оси трудного намагничивания, то, как следует из рис.2.7.3, при низких частотах могут иметь место два пика поглощения.

Можно показать аналитически, что если энергия кристаллической анизотропии мала $\eta = K_1 / M_s B_0 \ll 1$, то вместо (2.7.31) получаем

$$\frac{\omega_0 M_s}{\gamma |K_1|} = 1 + \frac{1}{2} \eta \left(\frac{3}{2} + \frac{5}{2} \cos 4\theta - 5 \sin^4 \theta \sin^2 2\Phi \right). \quad (2.7.37)$$

Если поле $\mathbf{B}_0$ лежит в плоскости (001), для которой $\Phi=0$, то

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = B_0 + \frac{1}{4} \frac{|K_1|}{M_s} \{3 + 5 \cos 4\theta\}. \quad (2.7.38)$$

Если оно лежит в плоскости (011), то

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = B_0 + \frac{|K_1|}{M_s} \left\{ 2 - \frac{5}{2} \sin^2 \theta - \frac{15}{8} \sin^2 2\theta \right\}. \quad (2.7.39)$$

Формулы (2.7.38) и (2.7.39) впервые были получены Кителем и Бикфордом в предположении, что в сильных полях векторы $\mathbf{M}_s$ и $\mathbf{B}_0$ коллинеарные.

2.7.3 ФМР в тонких слоях ферромагнетика, кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы

Предыдущее рассмотрение является основой для анализа ФМР в современных статьях, посвящённых исследованию тонких микронных или нанометровых слоёв уже упоминавшихся выше разбавленных магнитных полупроводников (РМП), интерес к которым сейчас велик в связи с развитием спинтроники. В таких слоях в общем случае проявляются сразу две рассмотренные выше причины анизотропии спектров – анизотропия формы тонкого образца и кристаллографическая анизотропия. В этом разделе мы рассмотрим

основные формулы, применяемые при анализе ФМР в тонких слоях РМП. Выше мы старались придерживаться международной системы единиц СИ. Тем не менее, даже в современных статьях продолжает использоваться система единиц СГС или в магнитном варианте гауссова система СГСМ, в которой вместо индукции магнитного поля B подставляется напряжённость магнитного поля H . Содержание этого раздела следует обзорной статье [28], в которой применяется гауссова система.

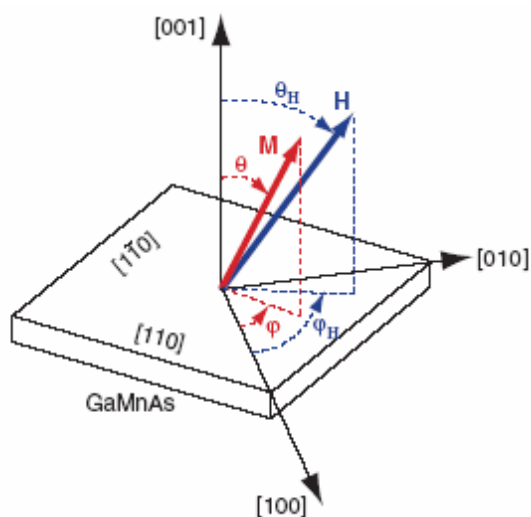


Рис.2.7.4. Применяемая система координат. Ориентация постоянного внешнего магнитного поля H определяется углами θ_H и φ_H [28]. Результирующая равновесная намагниченность M определяется углами θ и φ .

При анализе экспериментальных данных ФМР тонких слоёв РМП обычно исходят из предположения однодоменной структуры ферромагнетика. В этом случае свободная энергия F в присутствии внешнего магнитного поля включает в себя три вклада: зеемановскую энергию, энергию размагничивания, и энергию кристаллографической анизотропии. Зеемановская энергия даётся выражением

$$F_Z = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{M} = -HM[\cos\theta\cos\theta_H + \sin\theta\sin\theta_H\cos(\varphi - \varphi_H)]$$

где применяются обозначения углов показанные на рис.2.7.4. Энергия размагничивания, обусловленная анизотропией формы образца, плоскость которого мы будем, как показано на рис.2.7.4, считать совпадающей с кристаллографической плоскостью (001) ферромагнетика с кубической симметрией, коей обладают РМП на основе алмазоподобных полупроводников. Будем считать эту энергию формы (shape) в приближении плоского бесконечного образца по формуле

$$F_s = 2\pi M^2 \cos^2\theta.$$

Вклад от кристаллографической анизотропии обозначим $F_{ан}$.

Для тонких плёнок тетрагональной симметрии, которой обладают слои кристаллов со структурой цинковой обманки (например, слои $Ga_{1-x}Mn_xAs$) это приводит к выражению для

свободной энергии F в присутствии приложенного магнитного поля $\mathbf{H}$, к выражению, параметризованному четырьмя полями анизотропии - $H_{2\perp}, H_{4\perp}, H_{2\parallel}$ и $H_{4\parallel}$ в следующем виде

$$F = \frac{1}{2} M \left\{ -2H [\cos \theta \cos \theta_H + \sin \theta \sin \theta_H \cos(\varphi - \varphi_H)] + 4\pi M \cos^2 \theta - \right. \\ H_{2\perp} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} H_{4\perp} \cos^4 \theta - \frac{1}{2} H_{4\parallel} \frac{1}{4} (3 + \cos 4\varphi) \sin^4 \theta \\ \left. - H_{2\parallel} \sin^2 \theta \sin^2 \left(\varphi - \frac{\pi}{4} \right) \right\}. \quad (2.7.40)$$

Здесь первый член описывает зеемановскую энергию, второй является энергией размагничивания (так называемая анизотропия формы) и оставшиеся представляют энергию магнитной анизотропии, где $H_{2\perp}$ и $H_{4\perp}$ представляют перпендикулярное не аксиальное и перпендикулярное кубическое поля анизотропии, соответственно, $H_{2\parallel}$ и $H_{4\parallel}$ являются параллельным не аксиальным и параллельным кубическим полями, соответственно, и углы θ и φ и θ_H и φ_H определены на рис.2.7.4. Поля анизотропии H_i , появляющиеся в уравнении (2.7.40) определяются энергиями анизотропии K_i как $H_i = K_i / M$ (например, $H_{4\parallel} = 2K_{4\parallel} / M$).

Величина энергии перпендикулярной неаксиальной (неосевой) анизотропии $K_{2\perp}$ вызванной двухосевыми напряжениями решёточного несоответствия в ферромагнитной полупроводниковой плёнке $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, как следует ожидать из тетрагонального искажения решётки $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ по данным рентгеновской дифракции. Т. к. эпитаксия $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ производится при низкой температуре (обычно ниже 300°C), такие напряжения могут присутствовать даже ниже критической толщины плёнки из-за относительно высокого термического барьера для формирования дислокаций несоответствия. Отметим, что знак $K_{2\perp}$ будет различным для напряжений сжатия и сдвига также определяющих знак $H_{2\perp}$ для этих двух случаев. Энергии кубической анизотропии $K_{4\perp}$ и $K_{4\parallel}$, которые определяют разницу в энергии между состояниями $\mathbf{M} \parallel [100]$ и $\mathbf{M} \parallel [110]$ являются результатом характерной для основной решётки GaAs деформации валентной зоны. В отсутствии каких-либо тетрагональных искажений величины $K_{4\perp}$ и $K_{4\parallel}$ будут, конечно, равными. Однако ожидается, тетрагональное искажение (такое как индуцированное в нашем случае решёточным несоответствием биаксиальное напряжение из-за решёточного несоответствия) будет вызывать небольшое различие между $K_{4\perp}$ и $K_{4\parallel}$. Такое различие наблюдалось как для плёнок РМП $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, так и тонкоплёночных металлических ферромагнетиков.

Следует отметить, что ненулевая величина $K_{2||}$, которая определяет последнее слагаемое в (2.7.40), не объяснена в настоящее время. Этот член показывает, что имеется небольшое физическое различие в системе $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ между случаями, когда внешнее поле приложено в направлениях $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Это было подтверждено в наблюдениях различия в двух геометриях при измерениях намагниченности, магнетотранспорта и ФМР для этих двух ориентаций. Это удивительно, т.к. в кубической системе две ситуации, $\mathbf{H} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [1\bar{1}0]$ ожидаются физически эквивалентными для плёнки со структурой цинковой обманки в плоскости (001). Тем не менее, это экспериментальный факт и вклад от анизотропии $K_{2||}$ необходимо учитывать в выражении для свободной энергии.

Временная эволюция намагниченности около равновесного значения может быть оценена используя формулировку Ландау-Лифшица-Гильберта, которая учитывает демпфирование (затухание колебаний) намагниченности в уравнении движения для намагниченности

$$-\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \mathbf{M} \times \left(-\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}} + \mathbf{h} \right) - \frac{G}{(\gamma M_s)^2} \left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right], \quad (2.7.41)$$

где $\gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar}$ как и выше – гиромагнитное отношение, G - коэффициент Гильберта, M_s – намагниченность насыщения, $\mathbf{M}$ – вектор намагниченности, $\mathbf{h}$ – вектор переменного СВЧ магнитного поля. Уравнение (2.7.41) с учётом выражения (2.7.40) для свободной энергии является широким обобщением уравнения (2.5.4).

Для нахождения резонансных частот ω_0 нет нужды в демпфирующих вкладах в (2.7.41) и можно воспользоваться ранее выведенным уравнением (2.7.12) с обозначениями этого раздела

$$\omega_0^2 = \left(\frac{\gamma}{M_s \sin \theta} \right)^2 \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \phi} \right\} \quad (2.7.42)$$

Решая уравнения (2.7.40)-(2.7.42), величину поля, соответствующего условию резонанса, можно получить из выражения

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma} \right)^2 = [(\mathbf{H}_R \times \mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1)(\mathbf{H}_R \times \mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_2) - b_3^2]. \quad (2.7.43)$$

Здесь

$$\mathbf{a}_1 = \cos \theta \cos \theta_H + \sin \theta \sin \theta_H \cos(\phi - \phi_H),$$

$$b_1 = - \left[4\pi M - H_{2\perp} + H_{2\parallel} \cos^2 \left(\varphi + \frac{\pi}{4} \right) \right] \cos 2\theta + H_{4\perp} \frac{\cos 2\theta + \cos 4\theta}{2} +$$

$$+ H_{4\parallel} \frac{\cos 4\theta - \cos 2\theta}{2} \frac{3 + \cos 4\theta}{4},$$

$$b_2 = -(4\pi M - H_{2\perp}) \cos^2 \theta + H_{4\parallel} \sin^2 \theta \left(\cos 4\varphi - \cos^2 \theta \frac{3 + \cos 4\varphi}{4} \right) +$$

$$+ H_{4\perp} \cos^4 \theta - H_{2\parallel} \left\{ \sin 2\varphi + \left[\cos \theta \cos \left(\varphi + \frac{\pi}{4} \right) \right]^2 \right\},$$

$$b_3 = \frac{1}{2} \cos \theta \left(\frac{3}{2} H_{4\parallel} \sin 4\varphi \sin^2 \theta + H_{2\parallel} \cos 2\varphi \right).$$

Особенно важно в процессе анализа данных ФМР определить резонансные условия для определённых согласно (2.7.43) высоко симметричных ориентаций, показанных на рис.2.7.5. Специфичное выражение для ориентаций **H** и **M** в плоскости $(1\bar{1}0)$

(соответствующее $\varphi = \varphi_H = 45^\circ$), назовём это геометрией 1, имеет вид

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma} \right)^2 = \left\{ H_R \cos(\theta_H - \theta) + \left(-4\pi M + H_{2\perp} + \frac{H_{4\perp}}{2} - \frac{H_{4\parallel}}{4} \right) \cos 2\theta + \left(\frac{H_{4\perp}}{2} + \frac{H_{4\parallel}}{4} \right) \cos 4\theta \right\} \times$$

$$\times \left\{ H_R \cos(\theta_H - \theta) + \left(-4\pi M + H_{2\perp} + \frac{H_{4\parallel}}{2} \right) \cos^2 \theta + \right. \quad (2.7.44)$$

$$\left. + \left(H_{4\perp} + \frac{H_{4\parallel}}{2} \right) \cos^4 \theta - H_{4\parallel} - H_{2\parallel} \right\}.$$

Для ориентаций **H** и **M** в плоскости (010) ($\varphi_H = 0^\circ$), назовём это геометрией 2, мы имеем

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma} \right)^2 = \left\{ H_R \cos(\theta_H - \theta) + \left(-4\pi M + H_{2\perp} + \frac{H_{4\perp}}{2} - \frac{H_{4\parallel}}{4} - \frac{H_{2\parallel}}{2} \right) \cos 2\theta + \left(\frac{H_{4\perp}}{2} + \frac{H_{4\parallel}}{4} \right) \cos 4\theta \right\} \times$$

$$\times \left\{ H_R \cos(\theta_H - \theta) + \left(-4\pi M + H_{2\perp} - 2H_{4\parallel} - \frac{H_{2\parallel}}{2} \right) \cos^2 \theta + \right. \quad (2.7.45)$$

$$\left. + (H_{4\perp} + H_{4\parallel}) \cos^4 \theta + H_{4\parallel} \right\} - \left(\frac{H_{2\parallel}}{2} \right)^2 \cos^2 \theta.$$

Для ориентаций **H** и **M** в плоскости (001), т.е. параллельно плоскости плёнки ($\theta = \varphi = 90^\circ$), назовём это геометрией 3, мы имеем

$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma} \right)^2 = \left\{ H_R \cos(\varphi - \varphi_H) + 4\pi M - H_{2\perp} + H_{4\parallel} \frac{3 + \cos 4\varphi}{4} + H_{2\parallel} \sin^2 \left(\varphi - \frac{\pi}{4} \right) \right\} \times$$

$$\times \left\{ H_R \cos(\varphi - \varphi_H) + H_{4\parallel} \cos 4\varphi + H_{2\parallel} \cos \left(2\varphi - \frac{\pi}{2} \right) \right\}. \quad (2.7.46)$$

Эти уравнения позволяют нам получить поля магнитной анизотропии и эффективный g -фактор комплекса ион Mn – дырка в $III_{1-x}Mn_xV$ системах напрямую из данных ФМР. Следует отметить, что угловая зависимость поля ФМР H_R напрямую отображает симметрию свободной энергии. В частности, ориентация при которой поле ФМР имеет наименьшую величину, соответствует ориентации лёгкой оси намагничивания.

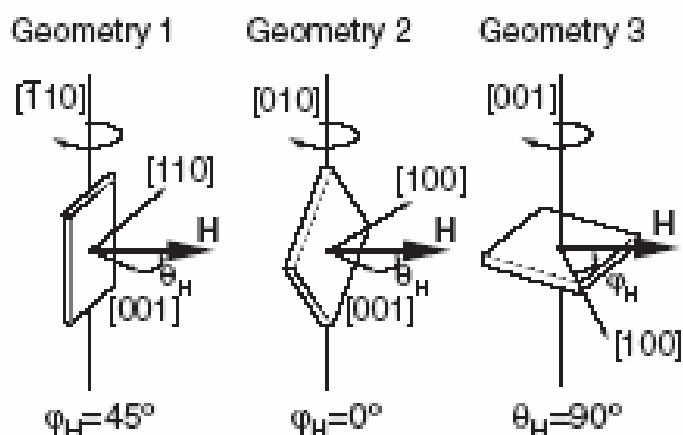


Рис.2.7.5. Три экспериментальные конфигурации, использованные в обзоре [28]. Ориентация внешнего постоянного магнитного поля H , данная углами θ_H и ϕ_H , может непрерывно меняться в плоскости $(1\bar{1}0)$ (или в плоскости (110) когда направление $[110]$ вертикально) (геометрия 1, $\phi_H = \pm 45^\circ$); в плоскости (010) (геометрия 2, $\phi_H = 0^\circ$) и в плоскости (001) (геометрия 3, $\phi_H = 90^\circ$). Соответствующие равновесные ориентации намагниченности M даны углами θ и ϕ . Из обзора [28].

Отметим, что когда $\phi_H = 0^\circ$ (геометрия 2), равновесное значение угла ϕ для намагниченности при резонансе не всегда равно ϕ_H из-за малого но конечного поля параллельной плоскости образца анизотропии $H_{2\parallel}$. Однако, чтобы упростить анализ по уравнению (2.7.43), мы в первом приближении будем игнорировать разницу между ϕ и ϕ_H . Т.к. $H_R \gg H_{2\parallel}$, это приближение вполне оправдано и подтверждается проведённым ниже анализом. Также отметим, что члены $4\pi M - H_{2\perp}$ всегда входят в выражения вместе. По этой причине в вычислениях удобно объединить $4\pi M - H_{2\perp}$ в единичный член, который мы будем обозначать $4\pi M_{\text{eff}}$. Наконец, отметим, что глубина скин-слоя для $Ga_{1-x}Mn_xAs$, равная $\delta = \sqrt{2(\mu_R \mu_0 \omega \sigma)^{-1}} \sim 2$ мкм величине много большей толщины всех исследованных плёнок. Это позволяет считать, что СВЧ поле однородно на всей толщине плёнки.

В качестве иллюстрации мы теперь обсудим угловую зависимость ФМР для представительного образца $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ($x=0.02$) работы [39]. На рис. 2.7.3.3 и 2.7.3.4 показаны наблюдавшиеся ФМР спектры и позиции пиков ФМР при 10 K в как функции ориентации магнитного поля относительно кристаллических осей. Как показано на рис.2.7.6, пики ФМР, обозначенные сплошными кружками, наблюдались для всех ориентаций. По мере вращения поля H от позиции вне плоскости ($H \parallel [001]$, $\theta=0^\circ$) к ориентации в плоскости образца ($H \parallel [100]$, $\theta=90^\circ$) позиция пика ФМР H_R

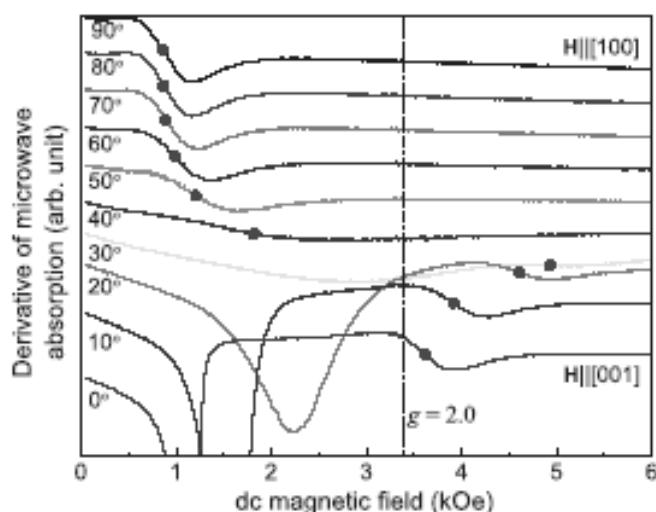


Рис.2.7.6. Спектры ФМР для образца $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с $x=0.02$ при 10 К при различных ориентациях θ_H внешнего поля $\mathbf{H}$ между направлениями $[100]$ $[001]$ в плоскости (010) (геометрия 2, θ_H менялось от 0° до 90° через 10°). Сплошные кружки обозначают положение максимума поглощения ФМР при различных ориентациях. Низкополевые вариации сигнала при $\theta_H < 30^\circ$ происходят от изменений СВЧ магнетосопротивления в образце. Из обзора [28].

отчётливо сдвигается от 1 к 5 кЭ, затем быстро спускается к 3.6 кЭ. Угловая зависимость этого пика для данной геометрии 2, полученная из экспериментальных данных после отделения фона графически показана на рис.2.7.7 на правой половине. Сильная зависимость спектра ФМР от геометрии кристалла на рис.2.7.7 устанавливает однозначную роль магнитной анизотропии в определении полей, при которых имеет место резонанс.

На рис. Рис.2.7.7 имеются три панели (1, 2 и 3) показывающие резонансное поле H_R как функцию ориентации поля, каждая панель соответствует номеру геометрии, определённой в формулах (2.7.44)-(2.7.46). Как показано на панели (1), угловая зависимость H_R для геометрии 1 определяется в основном четырёхкратной симметрией происходящей от вклада кубической анизотропии. Похожие симметричные характеристики также присутствуют, хотя менее явно, на панели (2), соответствующей второй внеплоскостной конфигурации (геометрия 2). Наблюдаемая симметрия ФМР может быть отнесена к конкуренции между кубической $H_{4\perp}$ и неаксиальной $H_{2\perp}$ анизотропиями. Из такого поведения ФМР можно заключить, что при низких температурах в угловой зависимости H_R доминирует поле кубической анизотропии $H_{4\perp} > H_{2\perp}$. В тоже время можно заметить, что наименьшее резонансное поле наблюдается, когда вектор $\mathbf{H}$ лежит в плоскости плёнки и параллелен направлению $[100]$ ($\theta_H=90^\circ$, $\phi=0^\circ$). Это показывает, что ось лёгкого намагничивания для данной плёнки $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с $x=0.02$ располагается вдоль направления $[100]$ или $[010]$ при данной температуре. Панель (3) на рис. Ф.7.3.4, показывающая угловую зависимость H_R для $\mathbf{H}$ в плоскости (001) особенно интересна по двум причинам. Во-первых, она выявляет, что магнитная анизотропия в плоскости, которую мы относим к параметру кубической анизотропии $K_{4\parallel}$, является весьма сильной. Природа такого поведения может быть отнесена к физическому различию между ориентациями $[100]$ и $[110]$ в плоскости (001) . Во-вторых, очевидно, что симметрия положения пиков ФМР не точно четырёхкратная в

плоскости (001), имеется малое отличие между H_R для H вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$, которое может быть отнесено к параметру неаксиальной магнитной анизотропии $K_{2\parallel}$.

Теперь мы используем данные ФМР на рис.2.7.7 чтобы получить поле анизотропии следующим образом. Сначала анализируем данные панели (3) с уравнением

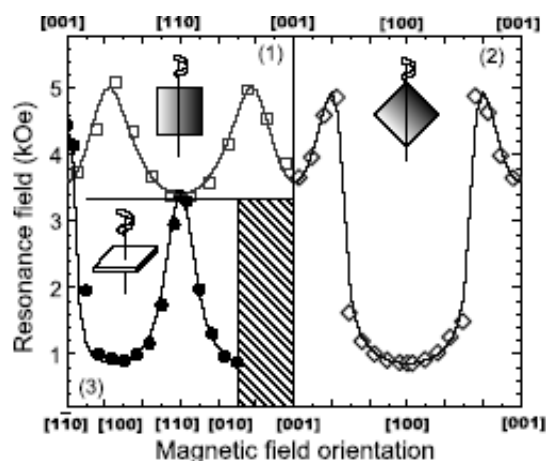


Рис.2.7.7. Угловая зависимость полей H_R ФМР на трёх панелях. Панель (1) соответствует внешнему постоянному магнитному полю H и намагниченности M в плоскости $(1\bar{1}0)$, т.е. геометрии 1, $\phi_H = 45^\circ$, панель (2) H и M в плоскости (010), геометрия 2, $\phi_H = 0^\circ$ и панель (3) – геометрии 3, $\theta_H = 90^\circ$. Сплошные кривые соответствуют теоретической подгонке позиций H_R к экспериментальным данным. Отметим, что неэквивалентность направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ ясно видна на панели (3).

(2.7.46) полагая $g=2$. Это даёт приблизительные величины $4\pi M_{\text{eff}}$, $H_{4\parallel}$ и $H_{2\parallel}$, которые мы используем как стартовые параметры, чтобы вывести взвешенную по методу наименьших квадратов нелинейную подгонку зависимостей (2.7.44) и (2.7.45) к экспериментальным зависимостям на панелях (1) и (2) на рис.2.7.7, вирируя параметры $4\pi M_{\text{eff}}$, $H_{4\perp}$, $H_{4\parallel}$, $H_{2\parallel}$ и g . Используя величины, полученные в этой процедуре как входные параметры для следующей итерации, мы возвратимся к данным панелей (1) и (2), чтобы получить $4\pi M_{\text{eff}}$, $H_{4\parallel}$ и $H_{2\parallel}$, используя новую величину g . Мы производим эту двухступенчатую итерацию пока не достигнем возможной наилучшей подгонки к экспериментальным угловым зависимостям пока пять параметров $4\pi M_{\text{eff}}$, $H_{4\perp}$, $H_{4\parallel}$, $H_{2\parallel}$ и g не перестанут меняться и будут согласовываться друг с другом.

Для конкретного случая на рис. 2.7.3.4 окончательные пять параметров имеют следующие величины $4\pi M_{\text{eff}} = 2083 \pm 64$ Э, $H_{4\perp} = 1826 \pm 78$ Э, $H_{4\parallel} = 1985 \pm 71$ Э, $H_{2\parallel} = -608 \pm 80$ Э и $g = 1.87 \pm 0.02$. Можно видеть отличное согласие полученных таким способом угловых зависимостей резонансного поля H_R , показанных на рис.2.7.7 сплошными кривыми, с экспериментальными точками. Заметим, что поле кубической анизотропии $H_{4\perp}$ является значительным. Это проявление $H_{4\perp}$ можно отнести к малой величине напряжений сжатия в плоскости плёнки вследствие малой концентрации марганца ($x=0.02$) в конкретном обсуждаемом образце. Следует отметить, что полученный эффективный g -фактор меньше такового $=2$ для свободного иона марганца Mn^{2+} . Это может быть связано с вкладом

магнитного момента связанной дырки в коллективную прецессию ФМР спаренной системы Mn^{2+} /дырка.

Итак, данные ФМР для представленной на рис.2.7.7 плёнки $Ga_{1-x}Mn_xAs$ с $x=0.02$ и их анализ иллюстрируют важность полей магнитной анизотропии как неаксиальной, так и кубической. Уменьшение коллективного g - фактора, полученного в анализе, также иллюстрирует тот факт, что локализованные ионы Mn^{2+} и свободные дырки объединено составляют спаренную систему прецессируют вместе в унисон на частоте ФМР, которая отличается от частоты ларморовской прецессии ионов Mn^{2+} .

Приведённый здесь частично анализ спектров ФМР плёнок $Ga_{1-x}Mn_xAs$ с $x=0.02$ из обзора [28] замечательно иллюстрирует, в каком направлении и какими средствами следует пользоваться в получении данных о ферромагнетике из результатов эксперимента. Однако следует отметить, что не всё в проведённом рассмотрении безупречно. Полученная величина $4\pi M_{eff} = 4\pi M - H_{2\perp} = 2083$ Э, что соответствует намагниченности насыщения M_s , превышающей величину ≈ 166 Э, которая слишком велика для доли марганца $x=0.02$, даже если считать, что каждый ион Mn^{2+} имеет максимально возможный спин $S=5/2$. Согласно определению $M_s = g \mu_B S N_{Mn^{2+}}$, концентрация ионов марганца $N_{Mn^{2+}}$ при $M_s=166$ Э получается равной $3.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Учитывая, что в арсениде галлия концентрация атомов галлия составляет $2.21 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, получаем значение $x=0.16$, что почти на порядок превышает заявленную по данным независимых измерений величину $x=0.02$. Превышение будет ещё больше, если учесть вклад обсуждаемой в обзоре локализованной около иона марганца дырки, которая, вероятно, будет уменьшать общий спин. Мало вероятно, что это связано с большой величиной отрицательного параметра $H_{2\perp} = K_{2\perp} / M_s$ с большой отрицательной неаксиальной анизотропией растяжения $K_{2\perp}$ плёнки $Ga_{1-x}Mn_xAs$. К сожалению, величина $K_{2\perp}$ не была ни определена, ни оценена. Вероятно, надо с большей осторожностью подходить к анализу положения пика резонансного поглощения для широких линий сложной формы на рис.2.7.6.

2.7.4 Ширина линий ФМР и релаксация намагниченности

В общем случае в ширину линии ФМР, как и в спектрах ЭПР, привносят вклад механизмы как однородного, так и неоднородного уширения. Однородное уширение обусловлено релаксационным процессом затухания прецессии спина, неким вязким процессом трения в ферромагнетике. При этом, в отличие от ЭПР, соответствующая ФМР однородная мода прецессии спинов распадается на отдельные спиновые волны. Причин

неоднородного уширения может быть большее, чем в ЭПР множество. В слабых полях неоднородность может быть связана с дефектами монокристаллических образцов, с доменной структурой ферромагнетика, с пористостью образцов, с неоднородным распределением магнитных ионов в разбавленных ферромагнетиках, с включениями немагнитных фаз. В полях превышающих коэрцитивную силу ферромагнетика главной причиной неоднородного уширения являются характерные для ферромагнетика сильные размагничивающие поля анизотропии формы. Анализ формы спектра ФМР является значительно более сложной задачей, чем в ЭПР. Основой для такого анализа является информация о свободной энергии F ферромагнетика и уравнение движения для намагниченности, например, уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта (2.7.41). Можно показать (см. статью Скроцкого и Курбатова в книге [6], что при не слишком сильном затухании прецессии намагниченности резонансная частота ФМР, вместо (2.7.12) представляется в виде

$$\omega_0 = \gamma(1 + \alpha^2)^{1/2} H_{\text{eff}} = \frac{\gamma(1 + \alpha^2)^{1/2}}{M_s \sin \theta} \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \phi} \right\}^{1/2}, \quad (2.7.47)$$

а ширина линии ФМР определяется формулой

$$\Delta\omega = \frac{\alpha\gamma}{M_s} \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} (\sin^2 \theta_0)^{-1} \right\}, \quad (2.7.48)$$

где параметр α учитывает затухание прецессии намагниченности. В случае малого затухания имеет место незначительный сдвиг резонансной частоты.

Исходя из общей формулы (2.7.48) можно показать, что как для изотропного (без учёта кристаллической анизотропии) эллипсоида анизотропия ширины линии поглощения отсутствует. Для эллипсоида оказывается, что

$$\Delta H = 2\alpha H_{\text{eff}}. \quad (2.7.49)$$

В частном случае сферы ($N_x=N_y=N_z=4\pi/3$) и безграничной среды ($N_x=N_y=N_z=0$)

$$\Delta H = 2\alpha H_0 = \frac{2}{\gamma\tau}, \quad (2.7.50)$$

где H_0 – напряжённость внешнего магнитного поля, τ – постоянная времени затухания прецессии намагниченности.

Поскольку эффективное внутреннее поле в монокристаллических образцах в состоянии равновесия, вообще говоря, не совпадает по направлению с внешним полем, то в

них может иметь место зависимость ширины линии поглощения от ориентации внешнего поля по отношению к кристаллографическим осям. Если внешнее поле H_0 достаточно велико, то как указывалось в параграфе 2.7.2, для направлений $[111]$, $[011]$, $[100]$, принадлежащих плоскости (011) , в состоянии равновесия $\mathbf{M}$ параллельно $\mathbf{H}_0$ (или $\mathbf{B}_0$). В этом случае из (2.7.48) и (2.7.28) можно найти явные выражения для ширины линии поглощения:

для оси $[100]$

$$\Delta H = 2\alpha H_{01}(1 \mp |\eta_1|), \quad (2.7.51)$$

для оси $[011]$

$$\Delta H = 2\alpha H_{02} \left(1 \pm \frac{1}{2} |\eta_2| \right) \quad (2.7.52)$$

и для оси $[111]$

$$\Delta H = 2\alpha H_{03} \left(1 \mp \frac{3}{4} |\eta_3| \right). \quad (2.7.53)$$

Здесь $|\eta_i| = |K_1| / M_s H_{0i}$, а H_{0i} - значение резонансного поля для соответствующей оси, верхние знаки следует брать для $K_1 < 0$, нижние – для $K_1 > 0$. Полученные формулы качественно передают наблюдаемую зависимость ширины линии поглощения от ориентации внешнего поля в плоскости (011) , например, для иттриевого феррита-граната на рис.2.7.8. Вычисления показывают, что параметр затухания является убывающей функцией внешнего поля.

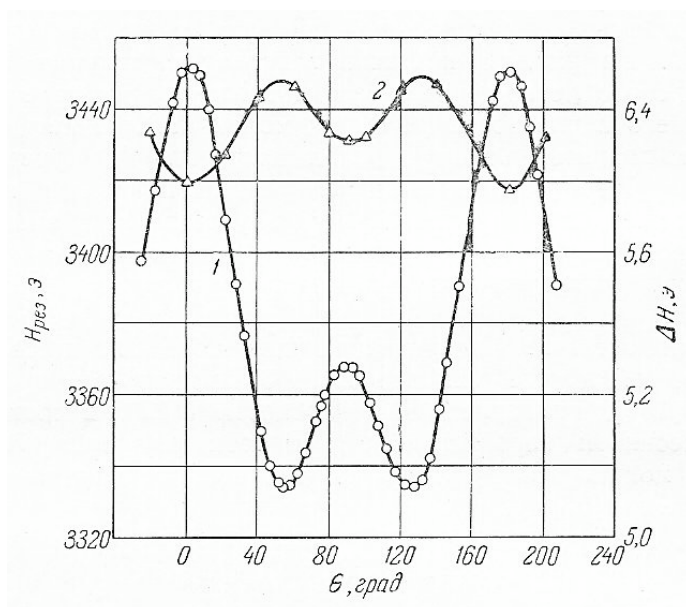


Рис.2.7.8. Угловые вариации резонансного поля (кривая 1) и ширины линии поглощения (кривая 2) в плоскости (011) монокристалла иттриевого феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$ при комнатной температуре [6]. Угол θ отсчитывается от оси трудного намагничивания.

При анализе уширения линий ФМР в обзоре [28] считалось, что ширина линии резонансного поглощения, определяемая как интервал магнитного поля между пиками первой производной спектра поглощения ΔH_{pp} , равна сумме вкладов от неоднородного $\Delta H_{\text{н\acute{e}одн\acute{o}р}}$ и однородного $\Delta H_{\text{одн\acute{o}р}}$ механизмов уширения

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\text{н\acute{e}одн\acute{o}р}} + \Delta H_{\text{одн\acute{o}р}} = \Delta H_{\text{н\acute{e}одн\acute{o}р}} + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{G}{\gamma^2 M} \omega, \quad (2.7.54)$$

где слагаемое однородного уширения представлено с постоянной затухания Гильберта в уравнении (2.7.41). На самом деле это представление в виде суммы вкладов $\Delta H_{\text{н\acute{e}одн\acute{o}р}} + \Delta H_{\text{одн\acute{o}р}}$ не корректно, так как результирующий спектр определяется свёрткой кривых поглощения, каждая из которых относится к какому либо одному механизму уширения. И анализ механизмов уширения в таком приближении является скорее ориентировочным. Дело осложняется тем, что в отличие от ЭПР спектры ФМР редко удаётся представить в виде суперпозиции линий лоренцевой формы для однородного уширения и гауссовой формы – для неоднородного уширения из-за того, что часто ширина линий поглощения сравнима с величиной резонансного поля как на рис.2.7.6. При этом линии поглощения являются существенно асимметричными относительно резонансного поля H_0 (или B_0).

2.7.5 Влияние доменной структуры на ФМР

До сих пор мы рассматривали ФМР в однодоменных образцах. Такая ситуация обычно реализуется даже в исходных (в отсутствие внешнего поля) многодоменных образцах ферромагнетиков. Это обусловлено тем, что измерения ФМР обычно производятся на высоких частотах, при которых резонансное поглощение СВЧ – мощности происходит в сильных внешних полях, когда ферромагнетик становится однодоменным. В слабых полях многодоменная структура соответствует более низкой свободной энергии. В этом случае необходимо принимать во внимание наличие переходных областей между доменами – стенок Блоха конечной толщины, в которых направление вектора самопроизвольной намагниченности меняется непрерывным образом. В магнитных полях, при которых сохраняется доменная структура, возможны два вида проявления доменной структуры в магнитных резонансах. Во-первых, это проявляется в ФМР в связи с различными условиями резонансного поглощения в доменах с разной ориентацией вектора намагниченности [6]. Во-вторых, возможны резонанс и релаксация доменных границ, связанные с наличием упругих сил противодействующих смещению границы под действием внешнего поля и сил трения

при смещении этих границ [7]. Резонанс доменных границ наблюдается при сравнительно не высоких частотах порядка 10^8 Гц и здесь мы его не будем рассматривать, отсылая за деталями к книге [7]. Кратко рассмотрим особенности ФМР при наличии доменной структуры.

Точное решение задачи о связанных малых колебаниях намагниченности двух групп доменов было проведено Артманом для сферических ферритовых [40] и плоских металлических образцов [41]. Метод расчёта всецело аналогичен тому, что был изложен в разделе 2.7.1 с той лишь разницей, что помимо членов, представляющих магнитостатическую энергию, энергию анизотропии и энергию размагничивания для средней намагниченности на поверхности образца, в выражение для плотности свободной энергии включаются члены, характеризующие энергию размагничивания, обусловленную наличием полюсов на границах доменов.

Анализ решений [40,41] показывает, что если внешнее поле параллельно оси [011], а переменное поле $\mathbf{h}(t) \perp \mathbf{H}_0$, т.е. параллельно границам, то при возрастании поля $\mathbf{H}_0$ могут последовательно наблюдаться два пика поглощения для $K_1 < 0$ и три пика поглощения для $K_1 > 0$. В обоих случаях пик поглощения, соответствующий наибольшему полю, представляет собой обычный резонансный пик, характерный для однодоменной структуры. При перпендикулярной ориентации переменного поля по отношению к границам, т.е. при $\mathbf{h}(t) \parallel \mathbf{H}_0$, с возрастанием поля могут наблюдаться один за одним два резонансных пика, обусловленные многодоменной структурой. Если внешнее поле параллельно оси лёгкого намагничивания и если частота переменного поля велика, то может наблюдаться лишь один пик резонансного поглощения.

Для кристаллов с кубической магнитной симметрией дополнительные пики поглощения были экспериментально обнаружены при $\mathbf{h}(t) \perp \mathbf{H}_0$ в дискообразных монокристаллических образцах железа и никеля, а также в сферических образцах марганцевых, кобальтовых и никелевых ферритов и иттербиевого феррит-граната (см. ссылки в статье Г.В.Скродцкого и Л. В. Курбатова в [6]). В полном согласии с выводами теории экспериментально наблюдаемые пики поглощения, обусловленные многодоменной структурой образца имеют меньшую высоту и наблюдаются при более слабых полях, чем основной резонансный пик, появляющийся лишь в условиях насыщения намагниченности.

2.8 ФМР в ферримагнетиках или ферримагнитный резонанс

Особенности магнитного резонанса в ферримагнетиках и антиферромагнетиках обусловлены существованием двух и более типов магнитных подрешёток. К ферримагнетикам относится обширный класс так называемых ферритов, представляющих собой сложные оксиды непереходных, переходных и редкоземельных элементов. Практический интерес к ферритам связан с сочетанием у них слабой электропроводности и, следовательно, малых потерь на вихревые токи, с такого же порядка как у ферромагнетиков намагниченностью. Отметим, что к ферримагнетикам можно отнести и разбавленные магнитные полупроводники, в которых имеются две магнитные подсистемы с отрицательным обменным взаимодействием между ними – подсистема спин-поляризованных носителей тока и подсистема магнитных ионов, ферромагнитное упорядочение которых обеспечивается за счёт обмена через эти носители тока [6]. В случае ферримагнетика имеется большое сходство в магнитном резонансе с ФМР в ферромагнетиках. В общем случае, как и в ФМР для ферромагнетика, в магнитном резонансе ферримагнетика следует учитывать размагничивающие поля, зависящие от формы образца, т. к. собственное поле такого материала также может быть сравнимым с внешним полем. Следуя [7], рассмотрим случай ферримагнетика с двумя подрешётками как схематично показано на рис. 2.2.1(в). Это справедливо, как правило, для полей до $\sim 10^5$ Э. Для двухподрешёточного ферримагнетика при учёте обменного взаимодействия и внешнего магнитного поля свободную энергию можно представить в виде

$$F = -\mathbf{H}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) + J_{12}\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 + J_{11}\mathbf{M}_1^2 + J_{22}\mathbf{M}_2^2, \quad (2.8.1)$$

где M_i – намагниченности подрешёток, $J_{ij} < 0$ – параметры обменного взаимодействия между и внутри подрешёток. Вводя углы θ_1 и θ_2 между внешним полем и направлением намагниченности подрешёток и минимизируя (2.8.1) по углам, можно показать, что в слабых полях устойчивой является коллинеарная антипараллельная структура, в интервале полей

$$H_{\text{эд}}^1 = J_{12}(M_1 - M_2) \leq H \leq H_{\text{эд}}^2 = J_{12}(M_1 + M_2) \quad (2.8.2)$$

возникает неколлинеарная структура. В более сильных полях вновь образуется коллинеарная структура, но с параллельной ориентацией спинов. Будем полагать, что внешнее поле относительно мало, чтобы подрешётки находились в антипараллельном состоянии. Не будем учитывать энергию кристаллографической анизотропии и энергию размагничивающих полей (энергию формы образца). Тогда эффективное магнитное поле, действующее на подрешётки 1 и 2, можно записать в виде

$$\mathbf{H}_{\text{эд}}^1 = \mathbf{H} + J_{12}\mathbf{M}_2, \quad \mathbf{H}_{\text{эд}}^2 = \mathbf{H} + J_{21}\mathbf{M}_1. \quad (2.8.3)$$

При пренебрежении затуханием уравнения Ландау-Лифшица принимают вид

$$\frac{d\mathbf{M}_1}{dt} = -\gamma_1 [\mathbf{M}_1, \mathbf{H}_{y\delta}^1], \quad \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} = -\gamma_2 [\mathbf{M}_2, \mathbf{H}_{y\delta}^2]. \quad (2.8.4)$$

Введём обозначения $J_{12}=J_{21}=-\lambda$ ($\lambda>0$), компоненты переменного поля $h_x=h_{x0}\exp(i\omega t)$, $h_y=h_{y0}\exp(i\omega t)$, $H_z=H_0$. Считаем переменное поле слабым $|h_{x0}|, |h_{y0}| \ll H_0$. Вследствие этого $M_{1z} \approx M_{10}$, $M_{2z} \approx M_{20}$; $|M_{1x}|, |M_{1y}|, |M_{2x}|, |M_{2y}| \ll M_{10}, M_{20}$. Как и в разделе (2.5), эти приближения позволяют линеаризовать уравнения движения (2.8.4), оставляя лишь линейные слагаемые по малым компонентам переменного магнитного поля и поперечным компонентам намагниченности. Получим четыре уравнения относительно M_{1x} , M_{1y} , M_{2x} и M_{2y} . Удобно перейти к циркулярным переменным для поля и намагниченности

$$h_{\pm} = h_x \pm ih_y, \quad I_1^{\pm} = I_{1x} \pm I_{1y}, \quad I_2^{\pm} = I_{2x} \pm I_{2y}, \quad (2.8.5)$$

где плюс соответствует правой круговой поляризации, минус – левой. В результате получаем уравнения вида

$$\begin{aligned} [\pm \omega - \gamma_1 (H_0 + \lambda M_{20})] M_1^{\pm} - \gamma_1 \lambda M_{10} M_2^{\pm} &= -\gamma_1 M_{10} h_{\pm}, \\ \gamma_2 \lambda M_{20} M_1^{\pm} - [\pm \omega - \gamma_2 (H_0 + \lambda M_{10})] M_2^{\pm} &= \gamma_2 M_{20} h_{\pm}. \end{aligned} \quad (2.8.6)$$

Для определения собственных частот необходимо найти нетривиальное решение (2.8.6) в отсутствие внешнего возбуждения, т.е. при нулевых правых частях. Приравняв нулю определитель левой части (2.8.6) находим собственные частоты

$$\omega_0^{\pm} \pm \omega_0 [\lambda(\gamma_2 M_{10} - \gamma_1 M_{20}) - (\gamma_1 + \gamma_2) H_0] - \gamma_1 \gamma_2 [\lambda(M_{10} - M_{20}) - H_0] H_0. \quad (2.8.7)$$

Рассмотрим решение уравнения для не слишком сильных полей, при которых не нарушается взаимодействие между подрешётками, т. е. $H_0 \ll \lambda M_{10}, \lambda M_{20}$. С точностью членов, линейных относительно H_0 получаем

$$\omega_0^+ = \gamma_{y\delta}^+ H_0, \quad (2.8.8)$$

где

$$\gamma_{y\delta}^+ = \frac{M_{10} - M_{20}}{M_{10} / \gamma_1 - M_{20} / \gamma_2} - \quad (2.8.9)$$

эффективный γ -фактор и

$$\omega_0^- = \omega_E - \gamma_{y\delta}^- H_0, \quad (2.8.10)$$

где

$$\omega_E = \lambda(\gamma_2 M_{10} - \gamma_1 M_{20}), \quad (2.8.11)$$

$$\gamma_{y\delta}^- = \frac{\gamma_2^2 M_{10} - \gamma_1^2 M_{20}}{\gamma_2 M_{10} - \gamma_1 M_{20}}. \quad (2.8.12)$$

Правополяризованные колебания при малых полях имеют собственную частоту, выражение для которой совпадает с частотой ФМР с заменой параметра γ на параметр $\gamma_{\dot{\gamma}\delta}^+$. Эта частота обычно находится в СВЧ диапазоне длин волн. Левополяризованные колебания – это принципиально новый тип колебаний, соответствующих обменному резонансу, собственная частота которого определяется обменным взаимодействием и лежит далеко в инфракрасной области спектра. Подставляя выражения для собственных частот в уравнения (2.8.6) и пренебрегая членами содержащими внешнее поле по сравнению с обменными вкладами, можно получить для правополяризованных колебаний соотношение $M_1^+ / M_2^+ = -M_{10} / M_{20}$ и для левополяризованных колебаний $M_1^- / M_2^- = -\gamma_1 / \gamma_2$. Первое соотношение означает, что в течение всего периода колебаний намагниченности подрешётки антипараллельны, а второе показывает, что для обменного резонанса характерно нарушение антипараллельности подрешёток 1 и 2. Подрешётка 1 прецессирует в обменном поле подрешётки 2 и наоборот. По этой причине частота ω_0^- определяет обменное поле.

Поведение ферромагнитной моды (2.8.8) имеет в ферримагнетиках особенности, связанные с разным изменением средней намагниченности подрешёток с ростом температуры. При температуре T_{cm} , при которой $M_{10}=M_{20}$ эффективный γ -фактор обращается в нуль, и резонансная частота в данном поле согласно (2.8.8) стремится к нулю. Возможна также компенсация механических моментов, температура которой T_{sc} может отличаться от T_{cm} . В точке компенсации механических моментов обращается в бесконечность эффективный g – фактор и принятое нами приближение перестаёт быть справедливым. Указанные особенности при подходе к точкам компенсации T_{cm} и T_{sc} наблюдались экспериментально по изменению резонансной частоты ферромагнитной моды [42]. Понижение ω_E при приближении к магнитной точке компенсации T_{cm} использовалось экспериментаторами для перемещения частоты обменного резонанса из далёкой инфракрасной области в область СВЧ.

Решение системы (2.8.6) с учётом внешнего переменного поля позволяет найти восприимчивости ферримагнетика

$$\chi^+ = \frac{\gamma_{\dot{\gamma}\delta}^+ (M_{10} - M_{20})}{\omega_0^+ - \omega}, \quad (2.8.13)$$

$$\chi^- = \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2 M_{10} M_{20}}{(\omega_E - \omega)(\gamma_2 M_{10} - \gamma_1 M_{20})}. \quad (2.8.14)$$

Формула (2.8.13) имеет такой же вид, что и аналогичная формула для восприимчивости ферромагнетика $\chi = \gamma M_0 / (\omega_0 - \omega)$. Выражение (2.8.14) показывает, что

обменный резонанс можно возбудить только в таком ферримагнетике, у которого g – факторы ионов подрешёток сильно различаются.

2.9 Антиферромагнитный резонанс

В общем случае магнитный резонанс в антиферромагнетике или АФР проявляется в широком разнообразии типов колебаний, моды которых сильно зависят как от количества магнитных подрешёток, так и от энергии анизотропии. Но в отличие от ферромагнетиков и ферримагнетиков собственное поле антиферромагнетика является слабым. Если не требуется слишком большая точность, как и в случае парамагнетика, нет надобности учитывать собственное поле образца. Рассмотрим простейший двухподрешёточный антиферромагнетик на рис. 2.21(б) с анизотропией типа лёгкая ось. Внешнее поле $\mathbf{H}_0$ параллельно намагниченности подрешёток (продольный антиферромагнитный резонанс), возбуждающее поле направлено перпендикулярно оси лёгкого намагничивания. Будем считать, что внешнее поле $H_0 < H_f$ – поля, при котором преодолевается антипараллельная ориентация спинов и обе подрешётки имеют совпадающее с внешним полем направление намагниченности (поле «спин-флопа», $H_f \approx \sqrt{H_E H_A}$, где первый множитель под корнем – молекулярное или обменное поле, действующее со стороны одной подрешётки на другую $= \lambda M_0$, $H_K = 2K/M_0$ – эффективное поле кристаллической анизотропии).

Рассматриваемая ситуация за небольшим исключением является частным случаем продольного ферримагнитного резонанса, рассмотренного в предыдущем разделе. Ситуация проще, т.к. мы имеем дело с двумя эквивалентными подрешётками $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, $M_{10} = M_{20} = M_0$. Но нужно учесть влияние одноосной кристаллической анизотропии $H_K = 2K/M_0$. Не учитываем затухание колебаний. Тогда вместо уравнения (2.8.7) для собственных частот получим

$$[\pm \omega - \gamma(H_0 + H_E + H_K)][\pm \omega - \gamma(H_0 - H_E - H_K)] + \gamma^2 H_E^2 = 0, \quad (2.9.1)$$

где $H_E = \lambda M_0$, а знаки плюс и минус относятся соответственно к право- и левополяризованным модам. Положительные решения уравнения (2.9.1) имеют вид

$$\omega_0^\pm = \gamma \left(\sqrt{H_K (2H_E + H_K)} \pm H_0 \right). \quad (2.9.2)$$

При $H_0 = 0$ частоты обеих мод совпадают

$$\omega_0^\pm = \gamma \sqrt{H_K (2H_E + H_K)}. \quad (2.9.3)$$

Таким образом, при достаточно малых внешних полях частоту собственных колебаний определяет эффективное внутреннее поле антиферромагнетика, равное среднему геометрическому обменного поля и поля анизотропии. С ростом поля частоты двух циркулярных поляризаций различаются, разница в соответствии с (2.9.2) растёт линейно с

полем. Например, экспериментальные результаты для монокристалла Cr_2O_3 дают при поле 6 кЭ частоту АФР $\omega^+ \approx 150$ ГГц, а для $\omega^- \approx 185$ ГГц.

Чтобы найти вид собственных колебаний для частот $\omega^\pm$, нужно выражения для этих частот (2.9.2) подставить в уравнение (2.8.6) при $h=0$ (с учётом влияния поля анизотропии и эквивалентности подрешёток 1 и 2). Тогда можно получить

$$\frac{M_2^\pm}{M_1^\pm} \approx - \left(1 \pm \frac{\sqrt{H_K(2H_E + H_K)}}{H_E} \right). \quad (2.9.4)$$

Согласно этому выражению при $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{M}_{10}$ положительной - правой циркулярной поляризации соответствует большая амплитуда прецессии момента M_1 и малая амплитуда для M_2 вокруг внешнего поля, а левой поляризации соответствует обратное соотношение амплитуд.

Аналогичным образом из уравнений (2.8.6) при ненулевом переменном поле h можно получить высокочастотную восприимчивость антиферромагнетика

$$\chi^\pm = \frac{2\gamma^2 H_K M_0}{(\omega_0^\pm - \omega)(\omega_0^\pm + \omega)}. \quad (2.9.5)$$

Видно, что магнитная восприимчивость пропорциональна полю анизотропии. Необходимым условием такого типа резонанса является наличие поля анизотропии.

С ростом температуры происходит термическое нарушение магнитного упорядочения спинов антиферромагнетика и частота АФР падает. На рисунке 2.9.1 приведена температурная зависимость частоты АФР для кристалла MnF_2 . Виден спад резонансной частоты с температурой, при температуре вблизи точки Неля резонансная частота стремится к нулю. В таблице 2.9.1 приведены частоты АФР для ряда антиферромагнетиков с экстраполяцией этой величины к абсолютному нулю.

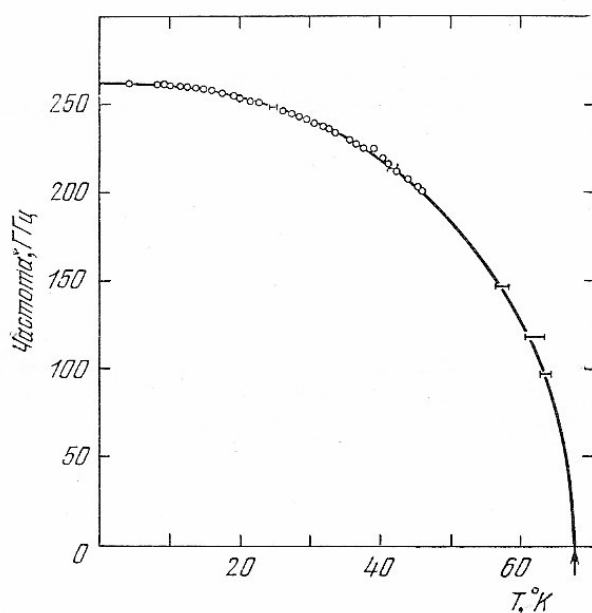


Рис.2.9.1 Частота антиферромагнитного резонанса как функция температуры (по Джонсону и Нетеркоту из книги [5]).

Таблица 2.9.1 Частоты АФР для ряда антиферромагнетиков (см. ссылки [25] в [7] и [32] в [5]).

Кристалл	C_2O_3	CoF_2	NiF_2	MnF_2	FeF_2	MnO	NiO
ω_0 , ГГц	166	855	933	260	1580	828	1090

Литература

1. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М.. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.
2. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972, Т.1, 2.
3. Людвиг Дж., Вудбери Г. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. М.: Мир, 1964, 198 с.
4. Страховский Г. М., Успенский А.В. Основы квантовой электроники. М.: ВШ, 1973, 312 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. М.: Наука, 1978.
6. Ферромагнитный резонанс. Явление резонансного поглощения высокочастотного магнитного поля в ферромагнитных веществах. /Под ред. чл. корр. АН СССР С. В. Вонсовского./ М.: ФМ, 1961.
7. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. М.: изд. МГУ, 1976, 367с.
8. T. Jundvirth, Jairo Sinova, J. Masek, J. Kucera, A. H. MacDonald. Rev. Mpd. Phys., 78, p. 809 (2006).
9. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970
10. F.Bloch. Phys. Rev., 70, p.460 (1946).
11. G.Feher. Phys. Rev., 103, p.834 (1956).
12. G. Feher. Phys. Rev., 114, p.1219 (1958).
- 13 W. Kohn, J.M. Luttinger. Phys. Rev., 97, p.883 (1955).
14. E.B. Hale, R.L. Mieher. Phys. Rev., B, 184, p.739 (1969).
15. J.L. Ivey, R.L. Mieher. Phys. Rev. B, 11, p. 822 (1975).
16. Van Vleck. Phys. Rev., 74, p.1168 (1948).
17. D.V. Guseinov, A.A. Ezhevskii, C.A.J. Ammerlaan. Physica B, 395, p.65 (2007).
18. D.V. Guseinov, A.A. Ezhevskii, C.A.J. Ammerlaan . Physica B, 381, p.164 (2006).
19. I.Waller. Zs. Phys., 128, p.2103 (1932).
20. W.Heitler, E.Teller. Proc. Roy. Soc. A, 155, p.629 (1936).
21. J.H. Van Vleck. Phys. Rev., 57, p.426 (1940).
22. R.Orbach. Proc. Roy. Soc. A , 264, p.458 (1961).
23. M.Blume. Phys. Rev., 127. p.1587 (1962).
24. Гусейнов Д.В., Хомицкий Д.В., Ежевский А.А., Гусев А.В.. Поверхность, №7, с.923 (2007).
25. К. М. Хёрд. УФН., 142, с. 331 (1984).

26. Л. И. Королёва. Магнитные полупроводники. М.: изд. МГУ, 2003, 312 с.
27. I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma. Rev. Mod. Phys., 76, p. 323 (2004).
28. T. Jundvirth, Jairo Sinova, J. Masek, J. Kucera, A. H. MacDonald. Rev. Mod. Phys., 78, p. 809 (2006).
29. Yu. A. Danilov, E. S. Demidov, Yu. N. Drozdov et al. JMMM, 300, e24 (2006).
30. Демидов Е. С., Данилов Ю. А., Подольский В. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 83, 664 (2006).
31. Ашкрофт Н., Мермин Н.. Физика твёрдого тела. М.: Мир, 1979, Т.2.
32. Аркадьев В. К.. ЖРФХО, 45, с. 103 (1913).
33. Дорфман Я. Г. Zs.f, Phys., 17, p.98 (1923).
34. Завойский Е. К. Докт. дисс. ФИАН, 1944.
35. J. Griffiths. Nature, 158, p.670 (1946).
36. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Phys. Zs. Ud. SSR, 8, p.153 (1935).
37. Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. Сборник задач по электродинамике. М: Наука, 1970, 503 с.
38. Демидов Е.С., Подольский В.В., Лесников В.П. и др. Труды XI межд. Симп. «Нанозифизика и нанозлектроника», 10-14 марта, 2007 г., Нижний Новгород, ИФМ РАН, с. 150-153 (2007).
39. X.Liu, W.L.Lim, L.V.Titiva, M.Dobrovolska, J. K.Furduna, M.Kutrowski, T. Wojtowich. J.Appl. Phys., 98, p.63904 (2005).
40. J. O.Artman. Phys. Rev., 105, p.62 (1957).
41. J. O.Artman. Phys. Rev., 105, p.74 (1957).
42. Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Электронный парамагнитный резонанс	6
1.1. Возможности метода	6
1.2. Предварительное рассмотрение	7
1.2.1. Суть явления ЭПР	7
1.2.2. Спиновый гамильтониан	11
1.2.3. Сверхтонкая и тонкая структуры	13
1.2.4. Форма линий ЭПР. Однородное и неоднородное уширение	16
1.2.5. Теория кристаллического поля, модель Людвига-Вудбери для d-ионов в алмазоподобных кристаллах	19
1.3. Теоретические основы ЭПР	23
1.3.1. Классическое рассмотрение магнитного резонанса	23
1.3.2. Квантово-механическое рассмотрение явления магнитного резонанса	26
1.3.3. Классические уравнения Блоха	27
1.3.4. Анализ явления ЭПР на основе спинового гамильтониана	30
1.3.5. Природа анизотропии спектров ЭПР парамагнитных центров	38
1.3.6. Анализ сверхтонкой структуры спектров ЭПР	43
1.3.7. Метод двойного электрон-ядерного резонанса	51
1.3.8. Спин-спиновые взаимодействия и их влияние на форму линий ЭПР	56
1.3.9. Вклад ССТВ в ширину линии ЭПР	63
1.3.10. Спин-фононные взаимодействия и спин-решеточная релаксация	66
1.4. Техника ЭПР-спектроскопии	71
1.4.1. Схема ЭПР спектрометра	71
1.4.2. Определение g-фактора	74
1.4.3. Определение концентрации ПЦ	74
Глава 2. Ферромагнитный резонанс	76
2.1. Введение	76
2.2. Описание спинового упорядочения в ферромагнетиках на основе гейзенберговского обменного гамильтониана	77
2.3. Спиновые волны в ферромагнетике	80
2.4. Суть и особенности ферромагнитного резонанса	84
2.5. Эффекты, связанные с формой образца	86
2.6. ФМР при наличии скин-эффекта и спин-волновой резонанс	91

	127
2.7. Влияние кристаллической магнитной анизотропии на резонансную частоту	97
2.7.1. Эффективное внутреннее поле в ферромагнетике, общая формула для резонансной частоты	97
2.7.2. Влияние кристаллической магнитной анизотропии	98
2.7.3. ФМР в тонких слоях ферромагнетика, кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы	105
2.7.4. Ширина линий ФМР и релаксация намагниченности	113
2.7.5. Влияние доменной структуры на ФМР	116
2.8. ФМР в ферримагнетиках или ферримагнитный резонанс	118
2.9. Антиферромагнитный резонанс	121
Литература	124