

## ЯМР $^{57}\text{Fe}$ в ортоферритах $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

А. С. Карначев, Ю. И. Клечин, А. А. Прохоров, Е. Е. Соловьев

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72  
E-mail: karna@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 20 июля 1999 г., после переработки 3 декабря 1999 г.

Методом спинового эха исследован спектр ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  в марганецзамещенных ортоферритах Tm и Eg. Показано, что эффект Яна–Теллера для примесного иона  $\text{Mn}^{3+}$  проявляется в пропорциональном усилении деформации E-типа октаэдра  $\text{Fe}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ . В области спин-переориентационного перехода наблюдается магнитная неэквивалентность подрешеток как ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , так и примесных ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Методом спінового еха досліджено спектр ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  в марганецзаміщених ортоферритах Tm і Eg. Показано, що ефект Яна–Теллера для домішкового іона  $\text{Mn}^{3+}$  виявляється у пропорційному посиленні деформації E-типу октаедра  $\text{Fe}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ . В області спин-орієнтаційного переходу спостерігається магнітна нееквівалентність підґраток як іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , так і домішкових іонів  $\text{Mn}^{3+}$ .

PACS: 76.60.Lz

### Введение

Ортоферриты  $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с варьирующимся содержанием Mn представляют собой интересный объект для исследования влияния ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на магнитные свойства и спин-переориентационные переходы. Эти соединения имеют слабо искаженную структуру перовскита (пространственная группа  $D_{2h}^{16}-P_{bnm}$  [1,2]). Магнитное упорядочение d-подрешетки характеризуется возможными магнитными конфигурациями трех типов [3]:  $\Gamma_1(A_z, G_y, C_z)$ ,  $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$ ,  $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z)$  с базисными векторами  $\mathbf{F}$  – ферромагнетизма и  $\mathbf{G}, \mathbf{C}, \mathbf{A}$  – антиферромагнетизма, причем  $F, C, A \ll G$  [4], что указывает на G-тип структуры.

Изучение спектров ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в редкоземельных ортоферритах [5,6] дает информацию не только о величинах локальных полей, их температурной зависимости, анизотропии сверхтонких взаимодействий (СТВ) [7], но и о магнитном состоянии Fe-подрешетки, спин-переориентационных (СП) переходах. Так, методом ЯМР впервые наглядно обнаружено проявление магнитной неэквивалентности подрешеток ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в области СП перехода [5,6].

Особый интерес представляет исследование ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в замещенных ортоферритах, где появляется возможность изучения магнитных и сверх-

тонких взаимодействий примесь–матрица, а также влияния примеси на фазовые переходы.

Замещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ортоферритах ян-теллеровскими ионами  $\text{Mn}^{3+}$  приводит к существенному изменению основных характеристик — намагниченности, магнитной анизотропии, обменных взаимодействий, к некоторой модификации имевшихся СП переходов, а также к новым переходам, в частности типа Морины, в  $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [3].

### Эффект Яна–Теллера и основное состояние иона $\text{Mn}^{3+}$

В настоящей работе проведено исследование влияния ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на спектр ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в ортоферритах Eg и Tm. Различие косвенных сверхтонких взаимодействий в цепочках  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  и  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  приводит к усложнению спектра ЯМР — появлению наряду с основной линией, соответствующей беспримесному ближайшему окружению ядра  $^{57}\text{Fe}$ , трех сателлитов в соответствии с тремя неэквивалентными положениями примесного иона  $\text{Mn}^{3+}$  в ближайшем окружении  $^{57}\text{Fe}$  (рис. 1). Положение этих сателлитов относительно основной линии существенно зависит от основного состояния иона  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{RFeO}_3$ .

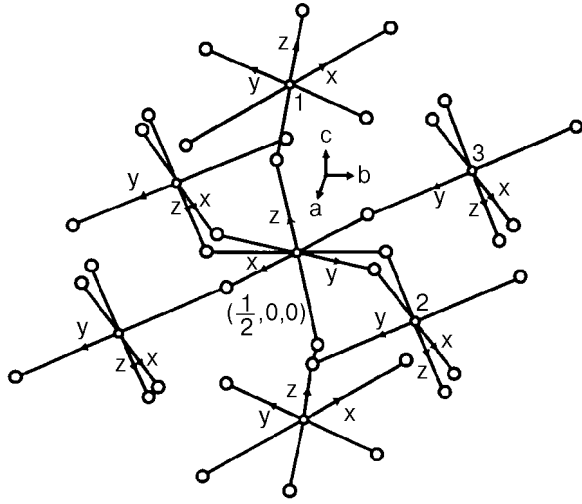


Рис. 1. Геометрия связей  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  в ортоферритах  $\text{RFeO}_3$ . Для каждого комплекса указана ориентация локальных осей.

Ян-теллеровский ион  $\text{Mn}^{3+}$  с электронной конфигурацией незаполненной оболочки  $t_{2g}^3 e_g^1$  в октаэдрическом поле имеет основное двукратно орбитально вырожденное состояние  ${}^5E$ . Орбитальное вырождение может сниматься либо вследствие эффекта Яна–Теллера, либо благодаря уже имеющимся в комплексах типа  $\text{Mn}^{3+}-6\text{O}^{2-}$  некубическим искажениям. При этом волновую функцию основного состояния можно представить в виде линейной комбинации  $|E0\rangle$  и  $|E2\rangle$  функций  $E$ -типа, которые с учетом связи квазимоментов  $t_{2g}^-$  и  $e_g$ -оболочек в ионе  $\text{Mn}^{3+}$  соответствуют  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ -состояниям  $e_g$ -электрона:

$$\Psi_{\text{base}} = \cos \alpha |E0\rangle + \sin \alpha |E2\rangle, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — некоторый угол;  ${}^5E$ -состояние иона  $\text{Mn}^{3+}$  получается в результате связи  ${}^4A_2$ -терма конфигурации  $t_{2g}^3$  и  ${}^2E$ -терма конфигурации  $e_g^1$ . Таким образом, в состоянии  $|{}^5E0\rangle$  электрон находится на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, а в состоянии  $|{}^5E2\rangle$  — на  $d_{z^2}$ -орбитали. Величину угла  $\alpha$ , а значит, и вид волновой функции  $\Psi_{\text{base}}$  можно связать в линейном приближении с деформациями комплекса  $\text{Mn}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ . Для этого удобно от тензора деформаций  $\epsilon_{ij}$  перейти к его неприводимым компонентам  $E$ - и  $T_2$ -типов:

$$\begin{aligned} \epsilon_0^E &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}); & \epsilon_2^E &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}), \\ \epsilon_{-1}^{T_2} &= -2\epsilon_{xz}, & \epsilon_{+1}^{T_2} &= 2\epsilon_{yz}; & \epsilon_2^{T_2} &= -\sqrt{2} \epsilon_{xy}. \end{aligned} \quad (2)$$

Естественно, что вид  $\Psi_{\text{base}}$  будет определяться только деформациями  $E$ -типа, причем легко показать, что

$$\cos 2\alpha = \frac{\epsilon_0^E}{\tilde{\epsilon}}, \quad \sin 2\alpha = -\frac{\epsilon_2^E}{\tilde{\epsilon}}, \quad (3)$$

где

$$\tilde{\epsilon} = \sqrt{(\epsilon_0^E)^2 + (\epsilon_2^E)^2}.$$

Величина расщепления основного  ${}^5E$ -состояния иона  $\text{Mn}^{3+}$  определяется как

$$\Delta = |b|\tilde{\epsilon},$$

где  $b$  — коэффициент, связывающий параметры некубического поля для  ${}^5E$ -терма с деформациями октаэдра.

Расщепление  ${}^5E$ -терма, вызванное эффектом Яна–Теллера, сопровождается специфическим вырождением: не фиксируется вид волновой функции основного состояния, поскольку величина  $\alpha$  остается произвольной. Действительно, определенная величина  $\Delta$ , а значит и  $\tilde{\epsilon}$ , может получаться при различных  $\epsilon_0^E$  и  $\epsilon_2^E$ , связанных единственным условием

$$(\epsilon_0^E)^2 + (\epsilon_2^E)^2 = \left(\frac{\Delta}{b}\right)^2 = \text{const}.$$

Это специфическое ян-теллеровское вырождение будет сниматься при наличии хотя бы небольших внешних или начальных деформаций  $E$ -типа. Фактически эффект Яна–Теллера сведется к пропорциональному усилению этих деформаций,  $\epsilon_v^E \rightarrow k\epsilon_v^E$ , с сохранением отношения  $\epsilon_0^E/\epsilon_2^E$ .

Такой вывод имеет принципиальное значение, поскольку он позволяет находить основное состояние примесного ян-теллеровского иона типа  $\text{Mn}^{3+}$ , замещающего ионы с известным искажением ближайшего окружения. Нужно отметить, что для однозначного определения параметра  $\alpha$ , следовательно, и  $\Psi_{\text{base}}$  важен знак параметра электрон-решеточной связи  $b$ . Выберем его отрицательным, исходя из разумного предположения о понижении энергии  $d_{z^2}$ -электрона относительно энергии  $d_{x^2-y^2}$ -электрона при растяжении октаэдра  $\text{M}-6\text{O}$  вдоль оси  $z$  ( $\epsilon_2^E = 0$ ,  $\epsilon_0^E > 0$ ), т.е. стабилизации при этом основного состояния  $|E2\rangle$  для ионов с конфигурациями  $3d^4$  и  $3d^9$  [8,9].

Таким образом, для нахождения  $\Psi_{\text{base}}$  иона  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{RFeO}_3$  достаточно рассчитать по известным кристаллографическим данным [1] деформации  $E$ -типа комплекса  $\text{Fe}^{3+}-6\text{O}^{2-}$  и по величине отношения

Теоретически предсказываемые значения параметра  $\alpha$  для иона  $Mn^{3+}$  в  $RFeO_3$

R	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\alpha$ , град.	-11	-16	-24	-20	-17	-25	-25	-28	-28	-31	-32	-36	-42

$$\operatorname{tg} 2\alpha = -\epsilon_2^E / \epsilon_0^E,$$

сохраняющейся при замещении  $Fe^{3+}$  ионом  $Mn^{3+}$ , найти  $\alpha$  и  $\Psi_{\text{base}}$ . В таблице приведены теоретически предсказываемые значения параметра  $\alpha$ , определяющего основное состояние примесного иона  $Mn^{3+}$  в  $RFeO_3$ . (Ошибка определения угла связана с погрешностями в кристаллических параметрах [1] и не превышает в среднем  $\pm 5^\circ$ .)

Интересно, что для ортоманганитов Pr и Nd с известными кристаллографическими параметрами [2] соответствующие углы равны  $-25^\circ$  ( $PrMnO_3$ ) и  $-28^\circ$  ( $NdMnO_3$ ), т.е. достаточно близки к значению  $\alpha$  для аналогичных ортоферритов ( $-11^\circ$  ( $PrFeO_3$ ) и  $-16^\circ$  ( $NdFeO_3$ )). Различие можно объяснить эффектами кооперативного ян-теллеровского искажения в ортоманганитах. Отметим, что отношение величин  $\epsilon$ , характеризующих степень искажения E-типа октаэдров  $Mn^{3+}-6O^{2-}$  в  $PrMnO_3$  и  $Fe^{3+}-6O^{2-}$  в  $PrFeO_3$ , приблизительно равно 15, что свидетельствует о возможности вибронного усиления деформаций октаэдра  $Fe^{3+}-6O^{2-}$  в ортоферритах при замене  $Fe^{3+}$  на  $Mn^{3+}$  примерно на порядок и более.

На рис. 2 приведена качественная картина ориентации заполненной  $e_g$ -орбитали примесного  $3d^4$ -иона. Для простоты взят случай  $\alpha = -30^\circ$ , близкий к реальной ситуации для  $3d^4$ -ионов в

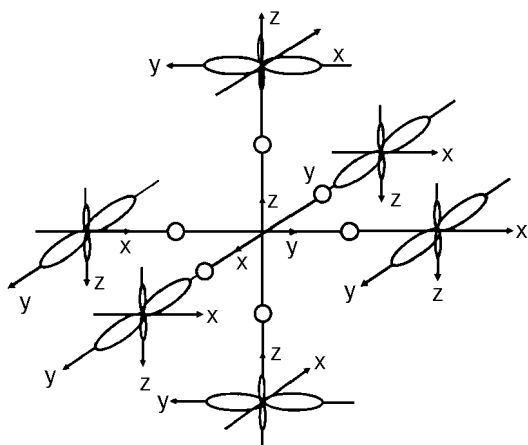


Рис. 2. Ориентация  $e_g$ -орбитали  $d_{y^2}$ -иона  $Mn^{3+}$  в шести положениях вокруг центрального иона  $Fe^{3+}$ .

ортоферритах Y, Ho, Er, Tm. Волновой функции  $\Psi_{\text{base}} = \sqrt{3/2}|E0\rangle - 1/2|E2\rangle$  соответствует  $d_{y^2}$ -орбиталь для единственного  $e_g$ -электрона при выборе локальных осей, соответствующем рис. 1. Для упрощения на рис. 2 не изображены имеющиеся в ортоферритах искажения перовскитной структуры.

Отметим, что использованный нами метод поиска основного состояния ян-теллеровских ионов E-типа в ортоферритах является фактически развитием представлений, заложенных, главным образом, в работе [10].

С целью изучения особенностей проявления эффекта Яна – Теллера ионов  $Mn^{3+}$  в  $RFeO_3$ , их основного состояния и подтверждения выводов теории нами проведен анализ спутниковой структуры спектра ЯМР ядер  $^{57}Fe$  в марганецзамещенных ортоферритах Er и Tm, обусловленной в основном косвенными сверхтонкими взаимодействиями (КСТВ).

В элементарной ячейке  $RFeO_3$  имеются четыре неэквивалентных положения иона  $Fe^{3+}$ . Каждый ион  $Fe^{3+}$  через промежуточные анионы  $O^{2-}$  связан с шестью соседними ионами  $Fe^{3+}$ . При этом можно выделить три типа геометрически неэквивалентных связей  $^{57}Fe-O^{2-}-Fe^{3+}$ . При замещении одного из соседних ионов  $Fe^{3+}$  ионами с орбитально невырожденным основным состоянием (немагнитный ион типа  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  или магнитный ион  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) эта геометрическая неэквивалентность практически не сказывается на величине сверхтонкого поля, индуцируемого на ядре центрального иона  $Fe^{3+}$ . В этом случае в спектре ЯМР-системы типа  $RFe_{1-x}Al_xO_3$  помимо основной линии, соответствующей беспримесному ( $6Fe^{3+}$ ) окружению ядра  $^{57}Fe$ , будут наблюдаться одиночные спутники, соответствующие ядрам  $^{57}Fe$  с одним, двумя и т.д. примесными ионами в ближайшем окружении. Такой спектр мы наблюдали в системе  $NdFe_{0.9}Al_{0.1}O_3$  (рис. 3). При замещении ионов  $Fe^{3+}$  магнитными ионами  $Mn^{3+}$  с орбитально вырожденным основным состоянием все три типа связей  $^{57}Fe-O^{2-}-Fe^{3+}$  будут давать в общем случае различный вклад в сверхтонкое поле на ядре центрального иона  $Fe^{3+}$ . Спектр ЯМР усложнится: наряду с основной линией, соответствующей беспримесному ближайшему ок-

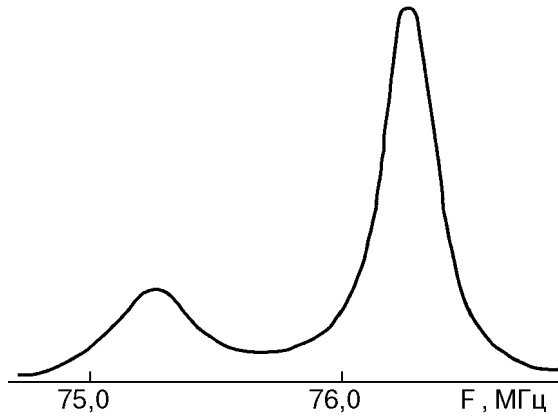


Рис. 3. Вид спектра ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  в ортоферрите  $\text{NdFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$  при  $T = 112$  К.

ружению  $^{57}\text{Fe}$ , будут наблюдаться в общем случае три сателлита, соответствующие трем неэквивалентным связям  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$  одного примесного иона  $\text{Mn}^{3+}$  в ближайшем окружении и т.д.

Величина сверхтонкого поля, индуцированного на ядре иона  $\text{Fe}^{3+}$  в цепочке  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{M}$ , где  $\text{M}$  — ян-теллеровский ион с орбитально вырожденным основным состоянием ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...), будет существенно определяться факторами, приводящими к снятию орбитального вырождения  $\text{M}$ -иона, с одной стороны, и орбитально анизотропными вкладами в косвенные СТВ, с другой. Рассмотрим эти эффекты в марганецзамещенных ортоферритах, где ион  $\text{Mn}^{3+}$  может занять шесть положений в ближайшем окружении ядра  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{RFeO}_3$ , причем, как мы уже отметили, из них только три геометрически неэквивалентны (см. рис. 1).

Величина сверхтонкого поля  $H_{ISTI}$ , индуцируемого на ядре  $^{57}\text{Fe}$  для каждой из цепочек  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ , может быть связана с параметром  $\alpha$ , характеризующим основное состояние любого из ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в локальной системе координат:

$$H_{ISTI}^{(1)} = H_e^{(1)} \sin^2 \alpha + H_{t_{2g}}^{(1)},$$

$$H_{ISTI}^{(2)} = H_e^{(2)} \sin^2 (\alpha + 60^\circ) + H_{t_{2g}}^{(2)}, \quad (4)$$

$$H_{ISTI}^{(3)} = H_e^{(3)} \sin^2 (\alpha - 60^\circ) + H_{t_{2g}}^{(3)},$$

где  $H_{ISTI}$  — гамильтониан косвенных сверхтонких взаимодействий;  $H_e$  ( $H_{t_{2g}}$ ) — величина, соответствующая сверхтонкому полю, индуцируемому наполовину заполненной  $e_g$  ( $t_{2g}$ )-оболочкой. Ин-

декс 1 относится к цепочке  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ , расположенной вдоль  $c$ -оси, а 2 и 3 — к цепочкам в плоскости  $ab$  (рис. 1, 2). Формулы (4) получены непосредственно на основе гамильтониана  $H_{ISTI}$  (см. [11, ф-ла (24)] с учетом того, что  $\langle V_0^E(E) \rangle = -1/2 \cos 2\alpha$  для цепочек вдоль  $c$ -оси и  $\langle V_0^E(E) \rangle = -1/2 \cos 2(\alpha \pm 60^\circ)$  для цепочек в  $ab$ -плоскости.

В общем случае вклады в  $H_{ISTI}$  от разных цепочек по нескольким причинам нельзя считать равными. Во-первых, эффект вибронного усиления деформаций при замещении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ян-теллеровскими ионами  $\text{Mn}^{3+}$  сопровождается изменением расстояний  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$  в цепочках, причем различным для цепочек 1, 2, 3. Относительное изменение длин связи при вибронном усилении легко связывается с параметром  $\alpha$ , характеризующим основное состояние иона  $\text{Mn}^{3+}$ :

$$\frac{\Delta R_{\text{Mn-O}}}{R_{\text{Mn-O}}} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \tilde{\epsilon} \cos 2\alpha$$

(для цепочек вдоль  $c$ -оси), (5)

$$\frac{\Delta R_{\text{Mn-O}}}{R_{\text{Mn-O}}} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \tilde{\epsilon} \cos 2(\alpha \pm 60^\circ)$$

(для цепочек в  $ab$ -плоскости),

где  $\tilde{\epsilon}$  — средняя деформация  $E$ -типа октаэдра  $\text{MnO}_6$ . Таким образом, в линейном по  $\Delta R_{\text{Mn-O}}$  приближении

$$H_{e_g, t_{2g}}^{(i)} = \tilde{H}_{e_g, t_{2g}}^{(i)} + \Delta H_{e_g, t_{2g}} \cos 2\alpha, \quad i = 1,$$

$$H_{e_g, t_{2g}}^{(i)} = \tilde{H}_{e_g, t_{2g}}^{(i)} + \Delta H_{e_g, t_{2g}} \cos 2(\alpha + 60^\circ), \quad i = 2, \quad (6)$$

$$H_{e_g, t_{2g}}^{(i)} = \tilde{H}_{e_g, t_{2g}}^{(i)} + \Delta H_{e_g, t_{2g}} \cos 2(\alpha - 60^\circ), \quad i = 3,$$

что значительно усложняет анализ эксперимента.

Во-вторых, равенство типа  $H_{e_g}^{(i)} = H_{e_g}$  не учитывает важной роли пустых  $e_g$ -состояний иона  $\text{Mn}^{3+}$  в некоторой модификации операторной структуры  $H_{ISTI}$  в рассматриваемых цепочках (об особенностях сверхобменного взаимодействия с участием пустых  $e_g$ -состояний см., например, [12,13]).

В итоге выражение для  $H_{ISTI}^{(1,2,3)}$  может быть тем не менее параметризовано:

$$H_{IST I}^{(1)} = H_{E_0} \cos^2 \alpha + H_{E_2} \sin^2 \alpha + \Delta H \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha ,$$

$$\left( H_{E_0} + \frac{1}{4} \Delta H \right) \approx H_{IST I} .$$

$$H_{IST I}^{(2)} = H_{E_0} \cos^2 (\alpha + 60^\circ) + H_{E_2} \sin^2 (\alpha + 60^\circ) + \Delta H \sin^2 (\alpha + 60^\circ) \cos^2 (\alpha + 60^\circ) , \quad (7)$$

$$H_{IST I}^{(3)} = H_{E_0} \cos^2 (\alpha - 60^\circ) + H_{E_2} \sin^2 (\alpha - 60^\circ) + \Delta H \sin^2 (\alpha - 60^\circ) \cos^2 (\alpha - 60^\circ) ,$$

где  $H_{E_0}$ ,  $H_{E_2}$  — величины  $H_{IST I}$  при  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = \pi/2$ , т.е. для  $e_g$ -электрона в  $d_{x^2-y^2}$ - и  $d_{z^2}$ -состояниях иона  $Mn^{3+}$  соответственно.

Таким образом, в спектре ЯМР  $^{57}Fe$  в  $RFe_{1-x}Mn_xO_3$  наряду с линией, соответствующей беспримесному окружению ядра железа, будут наблюдаться три линии — сателлиты, соответствующие окружению  $5Fe^{3+} + 1Mn^{3+}$ , и смещенные относительно основной линии в сторону меньших локальных полей на величины

$$\Delta H^{(i)} = H_{IST I} - H_{IST I}^{(i)} \quad (8)$$

где  $H_{IST I}$  — вклад связи  $^{57}Fe-O^{2-}-Fe^{3+}$  в локальное поле на ядре  $^{57}Fe$ . При  $\alpha = -30^\circ$ , что близко к расчетному значению этого параметра для  $Mn^{3+}$  в ортоферритах Y, Ho, Er, Tm,

$$\Delta H^{(1)} = H_{IST I} - \frac{3}{4} H_{E_0} - \frac{3}{16} \Delta H = \Delta H^{(2)} , \quad (9)$$

$$\Delta H^{(3)} = H_{IST I} - H_{E_2} .$$

Объяснение экспериментальных данных может быть получено при довольно необычном условии

$$H_{E_2} \ll H_{IST I} ,$$

которое может быть выполнено, если, например, учет  $e_g$ -состояний иона  $Mn^{3+}$  приведет к резкому изменению величины константы  $\alpha_1$  в гамильтониане  $H_{IST I}$  [11] от значения +1 до значений  $\alpha_1 < -1$ . В этом случае вклад  $d_{z^2}$ -электрона иона  $Mn^{3+}$  в цепочке типа 1 должен практически компенсировать вклад  $t_{2g}$ -оболочки. С другой стороны, данные эксперимента свидетельствуют о том, что величина  $H_{E_0}$  (или  $\Delta H$ ) должна быть значительной:

На рис. 4,а представлен теоретический спектр ЯМР  $^{57}Fe$  в ортоферрите  $ErFe_{1-x}Mn_xO_3$  при  $x = 0,1$ . Значение  $\Delta$  выбрано равным 1,02 МГц, а полуширины линий — 0,36 МГц (форма линий была принята лоренцевой). Расчеты выполнены в предположении о статистически однородном распределении ионов марганца в решетке. Легко видно, что для достаточно широких линий из трех сателлитов разрешается только один наиболее удаленный от центральной линии. Теоретический спектр на рис. 4,а хорошо согласуется с экспериментальным спектром ЯМР  $^{57}Fe$  в  $ErFe_{0,9}Mn_{0,1}O_3$  при  $T = 94$  К (рис. 4,б). Аналогичный вид имеет и спектр ЯМР  $^{57}Fe$  в марганец-замещенном ортоферрите Tm. С понижением температуры до 7 К удается разрешить еще один сателлит (рис. 4,в).

### Спин-переориентационные переходы и анизотропные сверхтонкие взаимодействия

Отметим, что при анализе СТВ в ортоферритах, содержащих ионы Mn, мы пока пренебрегали анизотропией СТВ — эффектом, особенно важным при интерпретации спектров ЯМР в области СП. Иными словами, при не слишком больших концентрациях ионов  $Mn^{3+}$  мы полагали, что появление примесного иона  $Mn^{3+}$  в ближайшем окружении иона  $Fe^{3+}$  не сказывается на изменении «собственных» анизотропных СТВ для этого иона, обусловленных некубическим кристаллическим полем решетки. Это означает, что величина поля для беспримесного ближайшего окружения считается не зависящей от положения иона примесей в ближайшем окружении  $^{57}Fe$  и равной соответствующему значению для чистого  $RFeO_3$ . Определенные аргументы в пользу такого приближения дают выводы работы [7]. Согласно [7], наибольший вклад в анизотропию «собственных» СТВ в  $RFeO_3$  определяется некубическим полем точечной решетки, а это поле при изовалентном замещении  $Fe^{3+}$  на  $Mn^{3+}$  меняется слабо.

Рассмотрим особенности анизотропных СТВ в замещенных составах. Анизотропную часть сверхтонкого поля на ядре  $^{57}Fe$  с ближайшим «магнитным» окружением типа  $5Fe^{3+} - 1Mn^{3+}$  в  $RFe_{1-x}Mn_xO_3$  представим в виде

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}(0) - \mathbf{h}(Fe_i) + \mathbf{h}(Mn_i) , \quad (10)$$

где  $\mathbf{h}(0)$  — поле для беспримесного ближайшего окружения;  $\mathbf{h}(Fe_i)$  (или  $\mathbf{h}(Mn_i)$ ) — поле, индуди-

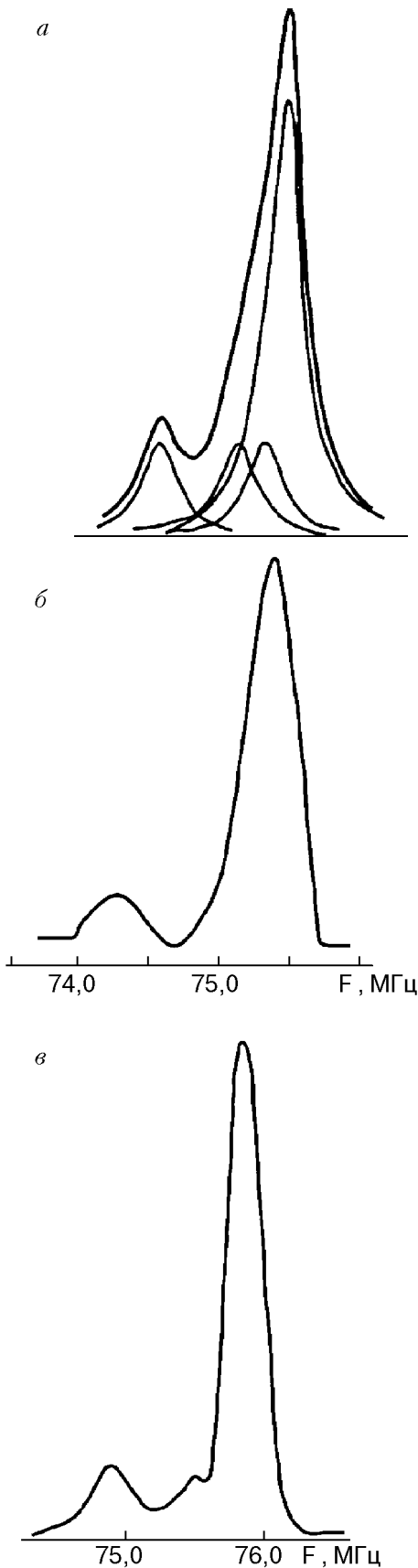


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в марганецзамещенном ортоферрите  $\text{ErFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  вне области спиновой переориентации: теоретически предсказываемый (а); экспериментальные при  $T = 94 \text{ K}$  (б) и  $7 \text{ K}$  (в).

рованное ионом  $\text{Fe}^{3+}$  (или  $\text{Mn}^{3+}$ ), находящимся в  $i$ -м узле решетки.

Полагая, что при не слишком больших концентрациях ионов  $\text{Mn}^{3+}$  основная антиферромагнитная структура ортоферритов сохраняется, и пренебрегая неколлинеарностью спинов, запишем  $\mathbf{h}$  в виде [7]

$$\mathbf{h} = \hat{a} \cdot \mathbf{G}, \quad (11)$$

где  $\mathbf{G}$  — вектор антиферромагнетизма, а компоненты тензора  $\hat{a}$  определяются параметрами различных анизотропных взаимодействий, причем аналогично (10)

$$a_{lm} = a_{lm}(0) - a_{lm}(\text{Fe}_i) + a_{lm}(\text{Mn}_i). \quad (12)$$

Таким образом, ниже мы будем рассматривать только вклады в  $\mathbf{h}$  (или  $a_{lm}$ ), обусловленные разницей полей  $\mathbf{h}(\text{Fe}_i)$  и  $\mathbf{h}(\text{Mn}_i)$ , связанной с изменением магнитодипольного взаимодействия ( $^{57}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$  и  $^{57}\text{Fe}-\text{Mn}^{3+}$ ) и анизотропного косвенного сверхтонкого взаимодействия (АКСТВ) ( $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  и  $^{57}\text{Fe}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ ).

Изменение магнитодипольного вклада в  $a_{lm}$  подсчитать несложно, а для анализа АКСТВ воспользуемся методикой, предложенной в работе [7], где показано, что для оценки вклада АКСТВ в неприводимые компоненты тензора  $\hat{a}(\text{Fe}_i)$  справедливо соотношение

$$a_q^2(\text{Fe}_i) = B(\text{Fe}) C_q^2(\theta_i, \varphi_i), \quad (13)$$

причем  $\theta_i$  и  $\varphi_i$  — полярный и азимутальный углы вектора связи  $\text{O}^{2-}-\text{Fe}_i$  в системе кристаллографических осей  $abc$ . Параметр  $B$  в общем случае можно представить в виде суммы  $B = B_\sigma + B_\pi$ , где  $B_\sigma$  и  $B_\pi$  определяют вклад  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи соответственно (фактически вклад  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -электронов ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Просуммировав вклады магнитодипольного взаимодействия и АКСТВ, мы нашли все интересные нас компоненты  $(a_{lm}(\text{Mn}_i) - a_{lm}(\text{Fe}_i))$ . Оказалось, что сдвиги положений сателлитов относительно предсказаний «изотропной» модели невелики, в целом они практически не выходят за пределы стандартной ошибки эксперимента ( $\pm 25 \text{ кГц}$ ). Интересно, что малая величина сдвигов получается в результате частичной компенсации вкладов АКСТВ и магнитодипольного взаимодействия.

Наиболее ярко эффекты анизотропных СТВ проявляются в спектре ЯМР в области СП переходов. Как и в чистых ортоферритах [5–7], в замещенных составах будет наблюдаться эффект сдвига и расщепления линии ЯМР, причем не

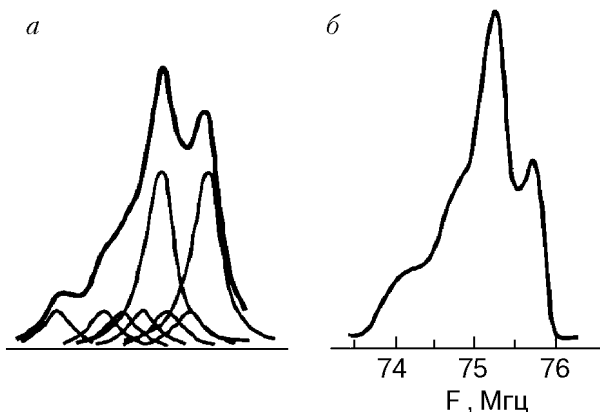


Рис 5. Спектры ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{ErFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  внутри температурной области СП перехода: теоретически предсказываемый (а); экспериментальный при  $T = 90,6 \text{ К}$  (б).

только основной линии, но и сателлитов. Изменение положения сателлитов относительно основной линии при переходе от  $\Gamma_2$ - к  $\Gamma_4$ -конфигурации, т.е. разность соответствующих параметров анизотропных взаимодействий не выходит за пределы ошибок эксперимента. Различие в величине расщеплений основной линии и сателлитов в области СП перехода  $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_2$  в используемом нами приближении незначительно. Действительно, магнитодипольное взаимодействие не вносит вклада в величину  $2(a_{zx}(\text{Mn}) - a_{xz}(\text{Fe}))$ , определяющую разницу в расщеплении [7], а рассчитанный нами вклад АКСТВ составляет всего 0,03; 0,01 и 0,04 МГц для сателлитов, связанных с ионом  $\text{Mn}^{3+}$  в положениях 1, 2 и 3 соответственно (рис. 1).

Таким образом, в области СП перехода  $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_2$  величины сдвига и расщепления сателлитов и основной линии ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в марганецзамещенном ортоферрите Er практически совпадают в рамках принятой нами модели. На рис. 5,а для иллюстрации приведен теоретический спектр ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{ErFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  в центре температурной области СП перехода  $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_2$ , причем за основу приняты исходные положения линий и их полуширины, такие же, как и в случае спектра на рис. 4,а. Расщепление трех сателлитов и основной линии (эти величины были взяты одинаковыми и равными 0,47 МГц, как в чистом  $\text{ErFeO}_3$ ) значительно усложняет картину спектра ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  по сравнению с чистыми ортоферритами [5–7]. На рис. 5,б для сравнения приведен экспериментальный спектр ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{ErFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  при  $T = 90,6 \text{ К}$ , что примерно соответствует температурному центру СП перехода. Сравнение с теоретическим модельным спектром указывает на достаточно хорошее качественное согласие.

Таким образом, принятая нами простая модель, описывающая модификацию сверхтонких взаимодействий в марганецзамещенных ортоферритах, правильно передает все характерные особенности достаточно сложного спектра ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в этих составах.

Как и в чистых ортоферритах, методика ЯМР позволяет достаточно надежно установить температурный интервал переориентации в  $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , в частности в  $\text{ErFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  СП переход  $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_2$  происходит в области температур 86,5–93 К.

## Заключение

Методом спинового эха исследован спектр ЯМР ядер  $^{57}\text{Fe}$  в марганецзамещенных ортоферритах Er и Tm. Экспериментально наблюдаемая сателлитная структура спектров хорошо согласуется с выводами теоретического анализа, согласно которым эффект Яна–Теллера для примесного иона  $\text{Mn}^{3+}$  проявляется в пропорциональном усилении деформаций E-типа октаэдра  $\text{Fe}^{3+}-6\text{O}^{2-}$ . Эта особенность эффекта Яна–Теллера наблюдается и при сравнительном анализе деформаций комплексов  $\text{Fe}^{3+}-6\text{O}^{2-}$  в  $\text{RFeO}_3$  и  $\text{Mn}^{3+}-6\text{O}^{2-}$  в  $\text{RMnO}_3$ .

Предсказанное теоретически и подтвержденное экспериментами по изучению сателлитной структуры спектра ЯМР основное состояние примесного иона  $\text{Mn}^{3+}$  в ортоферритах Tm и Er описывается функцией  $\Psi_{\text{base}}$  при  $\alpha$  близком к  $30^\circ$  (см. таблицу). Такова же ситуация, по-видимому, и для всего ряда ортоферритов. Этот результат хорошо согласуется с известными из литературы данными о влиянии ионов марганца на магнитные свойства ортоферритов [3]. Действительно, при основном состоянии ионов марганца, соответствующем значению параметра  $\alpha$  в таблице, одноионная кристаллографическая магнитная анизотропия ионов  $\text{Mn}^{3+}$  во всех ортоферритах выделяет кристаллографическую ось *b* как «легкую» ось для спинов ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Этот факт, в свою очередь, согласуется с наблюдаемым экспериментально появлением СП переходов типа Морина  $G_x - G_y$  в марганецзамещенных ортоферритах [3].

Расщепление как основной линии спектра ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в марганецзамещенных ортоферритах Er и Tm, так и сателлитов в области СП перехода наглядно свидетельствует о появлении в этой области магнитной неэквивалентности как подрешеток ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , так и подрешеток примесных ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Теоретическая интерпретация спектров ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  проведена в рамках предположения об однородном распределении ионов  $\text{Mn}^{3+}$  по четырем неэквивалентным позициям в решетке ортоферрита. Хорошее согласие с экспериментальными данными подтверждает справедливость такой модели.

1. M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Cryst.* **B26**, 2008 (1970).
2. *Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction*, Panst. Wyd. Naukowe, Warszawa (1976).
3. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
4. А. С. Москвин, Е. В. Сеницын, *ФТТ* **17**, 2495 (1975).
5. Н. М. Ковтун, А. С. Карначев, Е. А. Соловьев, А. Я. Червоненкис, А. А. Шемяков, *ФТТ* **14**, 2150 (1972).
6. V. D. Doroshev, A. S. Karnachev, N. M. Kovtun, E. E. Soloviev, A. Ya. Chervonenkis, and A. A. Shemyakov, *Phys. Status Solidi (b)* **51**, K31 (1972).
7. А. С. Карначев, Ю. И. Клечин, Н. М. Ковтун, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев, *ЖЭТФ* **78**, 1176 (1980).
8. P. Novak, *Czech. J. Phys.* **B16**, 723 (1966).
9. P. Novak, *Int. J. Magn.* **2**, 177 (1972).

10. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
11. A. S. Moskvin, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Hyperfine Interact.* **3**, 429 (1977).
12. Д. Б. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1963).
13. А. С. Москвин, А. И. Лихтенштейн, А. С. Лукьянов, *Физика металлов и их соединений*, УрГУ, Свердловск (1977).

### $^{57}\text{Fe}$ NMR in orthoferrites $\text{RFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

A. S. Karnachev, Yu. I. Klechin, A. A. Prokhorov,  
and E. E. Soloviev

The NMR spectrum of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei in Mn-substituted Tm and Er orthoferrites has been investigated using the spin-echo method. The Jahn–Teller effect for an impurity  $\text{Mn}^{3+}$  ion is shown to manifest itself in the proportional reenhancement of *E*-type deformations of the  $\text{Fe}^{3+}\text{--}6\text{O}^{2-}$  octahedron. The magnetic non-equivalence of the sublattices of both  $\text{Fe}^{3+}$  ions and impurity  $\text{Mn}^{3+}$  ions is observed in the region of spin-reorientational transition.