

共振綫寬的影响*

鄭慶祺 蒲富恪

提 要

本文在 Haas-Callen 所提出的,由于从一个离子到另一个离子的自旋-軌道互作用的变化引起的鉄磁子散射的机构的基础上,考虑了含少量鈷的正型尖晶石型鉄氧体或 Fe_3O_4 內, 磁場热处理对鉄磁共振綫寬的影响。由于鈷离子在八面体位上有了择优分布,对共振綫寬的 献除了各向同性的部分外,还出現了一各向异性的部分,后者是热处理时所加磁場的方向及 的方向的函数。每百分之一的鈷在正型鉄氧体中所导致的最大与最小的綫寬間的差值約 4 奥。

—

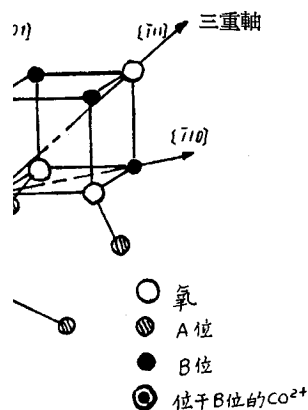
Slonczewski 提出的关于含鈷的 Fe_3O_4 鉄氧体的磁晶各向异性理論^[1]的基础上, Haas 和 Callen 提出了在这些鉄氧体內鈷离子对鉄磁共振峰寬的貢獻的理論^[2]。对大量鈷的正型分布的尖晶石型鉄氧体和 Fe_3O_4 单晶,由于无序地分布在八面体位置)上的 Co^{++} 离子具有強的自旋-軌道互作用,在整个晶体的平均值的背景上給出微扰作用,从而引起了鉄磁子(自旋波)間的散射。他們計算的結果对完全正型分布的尖晶石型鉄氧体,得到每含 1% 的鈷約可使峰寬增加 20—30 奥。峰寬的增加在鈷的 很大时与含鈷量成正比,且是各向同性的。目前直接驗證的实驗还没有,他們引用了间接数据來說明理論給出了正确的数量級。

Enoyer 等人^[3]发现如果将 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 鉄氧体 ($x = 0.005—0.15$) 加热到温度 T_c (居里点),在該温度下用外磁場使样品的磁矩 $\mathbf{M}$ 沿着 β 方向,保持片刻,然后淬火到 T_c (室温或更低的温度)进行測量。則此时样品虽具有立方对称的晶体結構,但其磁晶各向异性除原先的立方对称的部分外,还迭加了与測量时磁矩的方向 α 及热处理时磁場方向 β 有关的单軸各向异性部分。对这一磁場热处理效应,Slonczewski 根据离子在交換作用內場的作用下产生了择优分布的模型来解释^[4]。

按照这一机构,磁場热处理所产生的鈷离子的择优分布,也应反映在它对共振峰寬的 上。本文根据已有模型对磁場热处理后的、含少量鈷的尖晶石型鉄氧体样品的鉄磁共振綫寬作了計算。如所預期的,这时鈷离子对綫寬的貢獻不再是各向同性的了,并且它 与热处理时所加外場的方向有关。

在計算方法上采用了两个時間的格林函数的方法^[4,5],并作了相同的近似,这样得到

质体中, Co^{2+} 离子是处于八面体位置, 这种位置共有四类, 分别相应于四角线。图 1 显示了位于 $[\bar{1}11]$ 体对角线上的钴离子及其近邻的情况。不考虑微小的偏差时, 六个氧离子成立方对称的晶场(简称立方晶场), 位于 B 位和 A 位(四面体位置)上的阳离子构成沿体对角线方向是三次轴对称的晶场(简称三角晶场)。



面体位置的 Co^{2+} 及其近邻。

近似来处理 Co^{2+} 离子所受到的交换作用, 将自旋-轨道耦合作用看作微扰, 如讨论, 对于基态, 在一级近似中, 能量可写成

$$W = 2\mu_B H'_e \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\beta} - \alpha \lambda m \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i, \quad (1)$$

或磁子, H'_e 为有效分子场, $\boldsymbol{\beta}$ 为铁氧体总磁矩方向的单位矢量, λ 为自旋-轨道耦合常数, $m = \pm 1$, $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ 为三角晶场的对称轴方向的单位矢量。

热处理样品, 设在 T_a 温度在 $\boldsymbol{\beta}$ 方向加了一外磁场, 于是总磁矩也在这一三角晶场轴成 θ_i 角, $i = 1, 2, 3, 4$ 相应于四类体对角线。于是 $\cos \theta_i =$ 易方向上自旋矩的分量为 m_i , $m_i = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ 。对基态 $m_i = -\frac{3}{2}$, 于是

$$n_i(\theta_i) = -\frac{3}{2} \left(2\mu_B H'_e + \frac{(\alpha \lambda)^2}{4\mu_B H'_e} - m \alpha \lambda \cos \theta_i - \frac{(\alpha \lambda)^2 \cos^2 \theta_i}{4\mu_B H'_e} \right), \quad (2)$$

为微扰, 因而只须保留到 $\alpha \lambda$ 的平方项。

T_a (热处理温度) 钴离子可以通过晶格中位置的置换而自由地移动, 于是, 在四类体对角线上的分布几率 $\rho_i(\boldsymbol{\beta})$ ($i = 1, 2, 3, 4$) 按 Boltzmann 分

$$\rho_i(\boldsymbol{\beta}) = \frac{\sum_m \exp(-\varepsilon(m, \theta_i)/kT_a)}{\sum_i \sum_m \exp(-\varepsilon(m, \theta_i)/kT_a)}. \quad (3)$$

值(2)式代入(3), 考虑到 $\alpha \lambda$ 为小量, 将指数展开, 并在展开式中略去 $\alpha \lambda$

$$A(T_a) = \frac{3}{8} \frac{(\alpha\lambda)^2}{(kT_a)^2} \left(1 - \frac{kT_a}{3\mu_b H'_e}\right). \quad (5)$$

Slonczewski 所引用的数据, $|\alpha\lambda| = 2.63 \times 10^{-14}$ 尔格, $\mu_b H'_e = 320 \text{ cm}^{-1} = 636 \times$ 尔格, $T_a \sim 375^\circ\text{K}$, 于是

$$A(T_a = 375^\circ\text{K}) \simeq 0.07 \sim 0.1.$$

样品在磁场处理的温度 T_a 保持片刻, 钴离子在四类晶位上就达到由 (4) 式的 $\rho_i(\beta)$ 的平衡分布. 在以后的淬火到低温 T 时, 设此时钴离子已不能自由移动, 因而样品在温度 T_a 的钴离子分布 $\rho_i(\beta)$ 被保持了下来, 这时与 Haas-Callen 的假设相反, 钴在四类八面体位置上不再是均等地分布了, 这样产生的微扰作用将导致新的线宽异性.

三

我们来研究含少量钴的、经过上述磁场热处理的样品. 设样品为旋转椭球体, 其对称轴方向, 亦即外加恒定场 $\mathbf{H}$ 的方向, 微波场在 xy 平面内. 为简单起见, 将尖晶石晶体结构看成是简单立方晶格, 其中有四种不同类型的晶位, 分别相应于四类不同的线方向. Co^{2+} 和其他离子分布在这些晶位上.

按照 Callen 和 Pittelli^[7] 的讨论, 微扰的有效场为 10^5 奥数量级时, 对线宽的贡献约奥的量级. 因而虽然钴离子对磁晶各向异性有很大的贡献, 但由于含量少, 每 1% 由于其突出的各向异性的涨落, 对峰宽的贡献只有 0.1 奥的数量级, 因而我们可以忽略它的各向异性场的涨落对共振线宽的贡献.

由于自旋矩数值上的不同所引起的微扰, 按 Haas-Callen 的估计亦可不计. 目前产生这种现象的原因是由于钴离子的基态是双重态, 具有较强的自旋-轨道耦合作用而使基态的能级降低和增加了 $\alpha\lambda S_{it}$ (S_{it} 为在晶场 ϵ_i 方向上 S_i 的分量). 对于原先的基态而言, 由于有一数值为 $-\alpha\lambda \epsilon_i$ 的有效场作用在 S_i 上. 对于其他离子, 这种作用就很小, 几乎可以忽略. 这样在整个晶体的平均值背景上出现了自一个晶位到另一个晶位变化着的微扰量 $\mathcal{H}'$. 整个系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & -g\mu_b H \sum_i S_i^z - J \sum_{i,i'} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i'} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{g^2 \mu_b^2}{r_{ii'}^3} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i'} - \frac{3}{r_{ii'}^2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ii'}) (\mathbf{S}_{i'} \cdot \mathbf{r}_{ii'})), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\mathcal{H}' = -\alpha\lambda \sum_{it} P_{it}(q_i - c)(\epsilon_i \cdot \mathbf{S}_i), \quad (8)$$

的含量 (少量鈷都分布在八面体位置上)。設样品的磁化强度 $\mathbf{M}$ (即 z 轴) $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ 方向。以 ξ, η, ζ 表示三晶轴为轴的坐标系, 则

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_f &= \alpha'' S_f^x + \alpha' S_f^y + \alpha S_f^z, \\ \begin{pmatrix} S^x \\ S^y \\ S^z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \alpha_1'' & \alpha_2'' & \alpha_3'' \\ \alpha_1' & \alpha_2' & \alpha_3' \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_\xi \\ S_\eta \\ S_\zeta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

$+iS_f^y, S_f^- = S_f^x - iS_f^y$ (S 选择 $\hbar = 1$ 的单位), 将哈密顿算符经过适当积分就得到 [5] 中的 (1)–(5) 式, 而

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= -\alpha\lambda \sum_{f,t} P_{if}(q_f - c) \left\{ (\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}) S_f^x + \frac{1}{2} \mathbf{e}_i \cdot (\boldsymbol{\alpha}'' - i\boldsymbol{\alpha}') S_f^+ + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \mathbf{e}_i \cdot (\boldsymbol{\alpha}'' + i\boldsymbol{\alpha}') S_f^- \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

中所作的同样的近似及变换, 对新算符 μ_k, μ_k^+ 得到的运动方程为

$$\begin{aligned} i\dot{\mu}_0 &= \omega_0 \mu_0 - \frac{\alpha\lambda}{N} \sum_{f,t} P_{if}(q_f - c) (\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}) \sum_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_f} \times \\ &\quad \times \left\{ \cosh \frac{\lambda_k}{2} \mu_k - \sinh \frac{\lambda_k}{2} e^{2i\varphi_k} \mu_{-k}^+ \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} i\dot{\mu}_k &= \omega_k \mu_k - \frac{\alpha\lambda}{N} \sum_{f,t} P_{if}(q_f - c) (\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}) \left\{ \cosh \frac{\lambda_k}{2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_f} \mu_0 - \right. \\ &\quad \left. - \sinh \frac{\lambda_k}{2} e^{2i\varphi_k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_f} \mu_0^+ \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_0 &= g\mu_b(H - M(N_s - N_i)), \\ \omega_k &= \gamma \left[\{H - N_s M + H_c a^2 k^2 + 4\pi M \sin^2 \theta_k\} \times \right. \\ &\quad \left. \times \{H - N_s M + H_c a^2 k^2\} \right]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (12)$$

文献 [5]。磁化率张量的分量 χ_+ 为^[4]

$$\chi_+(\omega) = \frac{2\pi i}{4} \langle M^+ | M^- \rangle_\omega^{\text{ret}} = \pi N S g^2 \mu_b^2 i \langle \mu_0 | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}}, \quad (13)$$

格林函数

$$G^{(1)}(t) = \langle \mu_0 | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}} = \theta(t) \langle [\mu_0(t), \mu_0^+] \rangle$$

$$\langle \mu_0 | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu_0 | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}} e^{-i\omega t} dt.$$

格林函数:

$$\begin{aligned} G^{(2)}(t) &= \langle \mu_0^+ | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}}, & G_k^{(3)}(t) &= \langle \mu_k | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}} \\ G_k^{(4)}(t) &= \langle \mu_k^+ | \mu_0^+ \rangle_\omega^{\text{ret}}. \end{aligned}$$

$$2\pi \left\{ E - \omega_0 - \sum_k |\Gamma_k|^2 \frac{\cosh^2 \frac{\lambda_k}{2}}{E - \omega_k} \right\},$$

$$G^{(2)}(E) = 0,$$

$$\chi_+(\omega) = \frac{\gamma M}{2} \left\{ \frac{1}{\omega - \tilde{\omega}_0 + i\pi\Gamma} \right\}, \quad (15)$$

$$\tilde{\omega}_0 = \omega_0 + \sum_k |\Gamma_k|^2 \frac{\cosh^2 \frac{\lambda_k}{2}}{\omega - \omega_k},$$

$$\Gamma = \sum_k |\Gamma_k|^2 \cosh^2 \frac{\lambda_k}{2} \delta(\omega - \omega_k), \quad (16)$$

$$\Gamma_k = \frac{\alpha\lambda}{N} \sum_{f,t} P_{tf}(q_f - c)(\epsilon_t \cdot \alpha) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_f}.$$

綫寬为

$$\Delta H = \frac{2\pi\Gamma}{\gamma} = \frac{2\pi}{\gamma} \sum_k |\Gamma_k|^2 \cosh^2 \frac{\lambda_k}{2} \delta(\omega - \omega_k), \quad (17)$$

与 Haas-Callen 所得到的形式上是相同的。

鈷离子在各个晶位上的分布可以有很多种方式,因而上式中的 $|\Gamma_k|^2$ 应用对諸分布方
均均值来代替。在鈷离子含量很少的情形下,可以认为在不同晶位上鈷离子的分布是
无关的。若样品未經磁場处理,鈷离子的分布是均等的, $\rho_t \equiv \frac{1}{4}$, 于是 $\langle |\Gamma_k|^2 \rangle_{\text{平均}} =$
 $c(1 - c)$, 即为 Haas-Callen 所得到的結果, 这时对綫寬的貢獻是各向同性的。但

所考虑的情形下,对四种晶位, $\rho_t(\beta)$ 并不相同,由(4)式所决定,考虑到 $P_{tf}^2 = P_{tf}$,
 q_t , 我們得到

$$\langle |\Gamma_k|^2 \rangle_{\text{平均}} \cong \langle | \sum_{f,t} P_{tf}(q_f - 2q_t c + c^2)(\epsilon_t \cdot \alpha)^2 | \rangle_{\text{平均}} \cdot \left(\frac{\alpha\lambda}{N} \right)^2,$$

表示四类晶場方向不同的晶位 ($t = 1, 2, 3, 4$), 每一类中共有 $N/4$ 个晶位,它們
軸在 ϵ_t 方向。其中分布了 $N\rho_t(\beta)c$ 个鈷离子。鈷离子的不同的分布方式亦即
 $\rho_t(\beta)$ 个鈷离子在 $N/4$ 个 f_t 类晶位上可能的分布方式。因而对 f_t 类晶位的平均值

$$\langle q_{ft} \rangle_{\text{平均}} = \frac{Nc\rho_t(\beta)}{N/4} = 4c\rho_t(\beta),$$

$$\langle |\Gamma_k|^2 \rangle_{\text{平均}} = \frac{N}{4} \left(\frac{\alpha\lambda}{N} \right)^2 \sum_t \{ 4c(1 - 2c)\rho_t(\beta) + c^2 \} (\epsilon_t \cdot \alpha)^2. \quad (18)$$

$\rho_t(\beta)$ 的表达式(4)代入(18)式,經簡單的运算,就可以得到

$$\Delta H = \left(1 + 4 \frac{A(T_a)}{1 + A(T_a)} \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j\right) (\Delta H)_0, \quad (20)$$

$$(\Delta H)_0 = \frac{c}{4} \left(\frac{\alpha \lambda}{\gamma}\right)^2 \left(\frac{4\pi M}{H_e^3}\right)^{\frac{1}{2}} (3I_1 + 2I_2), \quad (21)$$

Callen 的結果¹⁾。其中 I_1 和 I_2 为两个积分,可参看原文^[2]。他們取 $|\alpha \lambda| = 2.63$, $4\pi M = 5000$ 高斯, $H_e = 10^6$ 奥, $\frac{\omega_0}{4\pi M \gamma} = 0.7$ 时, $I_1 = 0.011$, $I_2 = 0.008$

$$\frac{(\Delta H)_0}{c} \sim 20-30 \times 10^2 \text{ 奥}.$$

可以看到,样品经过磁场热处理后,在各向同性的綫寬上又迭加了一个不但与方向 α 有关,而且和处理时它的方向 β 有关的单轴各向异性成分。如前面 (T_a) 约为 0.1,因而后者小一数量级,但它仍比由于磁晶各向异性的涨落对大一数量级,因而仍可以有希望在实验上观察到。

四

来讨论几个典型的情形下(20)式中綫寬的各向异性部分随方向的变化。

处理时外场加在 $[100]$ 方向,这时 $\beta_i \beta_j \equiv 0$, ($i \neq j$), 于是 $\Delta H = (\Delta H)_0$ 。异性,这一结论是显然的,因在 $[100]$ 方向的磁场对四类体对角綫方向是等处理并不产生钴离子的择优分布。因而和 Haas-Callen 所讨论的情形没有

2. 处理时外场加在 $[111]$ 晶轴方向,显然这时将给出最强的择优分布效应。

(i) 若测量时磁场 $\mathbf{H}$ (从而 $\mathbf{M}$) 保持在 $(\bar{1}10)$ 平面内,并设与 $[001]$ 轴成 θ 角,则

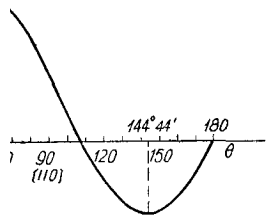
$$\begin{aligned} f(\theta) &= \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j = \\ &= \frac{1}{6} (\sin^2 \theta + 2\sqrt{2} \sin \theta \cos \theta), \end{aligned}$$

曲线,亦即反映了綫寬 ΔH 随 θ 的变化。

$f(\theta)$ 与 θ 的曲线如图 2 所示,在 $\theta = \theta_0 = 54^\circ 44'$

, $f(\theta_0)$ (从而綫寬 ΔH) 最大, $f_{\text{最大}} = \frac{1}{3}$ 。在 $\theta = \theta_0 + \frac{\pi}{2} = 144^\circ 44'$ 时,

用了 $\hbar = 1$ 的单位,因而差一乘数 $1/\hbar^2$ 。



i) 若測量時使 $\mathbf{M}$ 的方向與 $[001]$ 軸保持在 $\theta = \theta_0$ 角, 而改變與 $[100]$ 軸的夾角, 示方位角, 則

$$f(\varphi) = \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j = \frac{1}{3} (\sqrt{2} \cos \varphi + \sqrt{2} \sin \varphi + 2 \cos \varphi \sin \varphi),$$

$\varphi = 45^\circ$ ($[111]$ 方向), $f(\varphi)$ 最大為 $\frac{1}{3}$,

$\varphi = 165^\circ$ 和 285° 時, 最小為 $-\frac{1}{6}$. 兩者之

差, 在 φ 平面內 $f(\varphi) - \varphi$ 的形狀如圖 3

處理時外場加在 $[110]$ 方向, 測量時仍保在 $(\bar{1}10)$ 平面內, 以 θ 表示 $\mathbf{M}$ 與 $[001]$ 軸間角, 則

$$f(\theta) = \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j = \frac{1}{4} \sin^2 \theta,$$

在 $[111]$, $[00\bar{1}]$ 方向, $f(\theta) = 0$ 為最小, 在

$[1\bar{1}1]$ 方向為最大: $f(90^\circ) = \frac{1}{4}$, 兩者之差為 $\frac{1}{4}$. 因而其各向異性的效應沒有沿 $[111]$

方向時強, 這也是可以理解的。

我們利用 Haas-Callen 所提出的機構, 得到了含少量鈷的正型鐵氧體單晶或 Fe_3O_4 單晶, 在磁場熱處理後, 綫寬也表現與處理時所加外場的方向有關的各向異性。和各向異性成分相比前者所占的百分比約為 10—20%, 其絕對值的數量級為 1 奧。對於尖晶鐵氧體, 由於其他因素對綫寬的貢獻可能很大, 在實驗上需要細致地考慮到這些因素。

文獻[2]中還考慮了反型率對綫寬的影響, 當然這些結果完全適用在我們所討論的鐵氧體, 對反型率較高的鐵氧體, 其各向異性成分的絕對值將更小, 因而在實驗上觀察亦較難。

鐵石榴石型鐵氧體單晶具有非常小的本征綫寬, 可以期望在這類鐵氧體中, 這類效應得多。

以單離子模型為基礎的共振理論取得了不少成功, 但還遠不完善, 從各方面給予驗證, 以於更深入的了解。因此在實驗上研究磁場熱處理對含少量鈷的鐵氧體的共振綫寬, 將是很有意思的。

本工作得到孟憲振同志的啟發和李國棟同志有益的討論, 特此表示感謝。

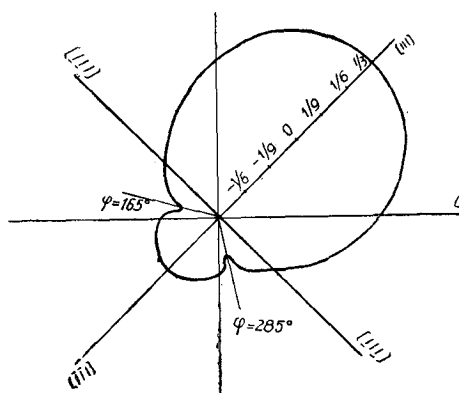


圖 3 $f(\varphi)-\varphi$ 曲線, 反映了當 H 與 $[001]$ 軸保持 $\theta = 54^\circ 44'$ 時 ΔH 隨 φ 角的变化。

- 53 S.
 N., Callen, H. B., *Phys. Rev.* **122** (1961) 59.
 R. F., Bickford, L. R., *Phys. Rev.* **108** (1957) 271.
 ов, Н. Н. Тябликов, С. В., ДАН СССР **126** (1959) 53; Тябликов С. В., ФТТ **2** (1960)
 蒲富格: 物理学报 **17** (1961) 214.
 A., Pryce, M. H., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 205** (1951) 135; **A 206** (1951) 173.
 I. B., Pittelli, E., *Phys. Rev.* **119** (1960) 1523.

THE EFFECT OF MAGNETIC ANNEALING ON THE FERROMAGNETIC RESONANCE LINEWIDTH IN COBALT-SUBSTITUTED FERRITES

CHUNG CHING-CHI, PU FU-CHO

ABSTRACT

Effect of magnetic annealing on the ferromagnetic resonance linewidth of a
 of normal ferrites or of ferrous ferrite containing a small concentration of
 Co^{2+} ions is calculated. The calculations are based on a mechanism of
 arising induced by the ion-to-ion variation of the spin-orbit interaction as
 Haas and Callen. The result obtained shows that besides the isotropic part
 there is an anisotropic part, which depends on the direction of the field
 after annealing as well as on the direction of magnetization. For each per-
 cent the maximum directional variation of linewidth may be of the order of