

Anna Maryanowska

BADANIE STANÓW MAGNETYCZNYCH JONU ŻELAZA

W FERROELEKTROMAGNETYCZNYM  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

Praca doktorska wykonana w Zakładzie  
Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu  
Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza  
w Poznaniu pod kierunkiem  
doc.dr habil. Jerzego Pietrzaka

Poznań 1980

SPIS TREŚCI

WSTĘP . . . . . 1

I. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 2

1.1. FIZYKA . . . . . 2

1.2. FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 3

1.3. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 4

1.4. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 5

1.5. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 6

1.6. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 7

1.7. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 8

1.8. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 9

1.9. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 10

1.10. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 11

1.11. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 12

1.12. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 13

1.13. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 14

1.14. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 15

1.15. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 16

1.16. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 17

1.17. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 18

1.18. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 19

1.19. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 20

1.20. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 21

1.21. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 22

1.22. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 23

1.23. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 24

1.24. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 25

1.25. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 26

1.26. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 27

1.27. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 28

1.28. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 29

1.29. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 30

1.30. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 31

1.31. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 32

1.32. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 33

1.33. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 34

1.34. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 35

1.35. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 36

1.36. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 37

1.37. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 38

1.38. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 39

1.39. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 40

1.40. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 41

1.41. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 42

1.42. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 43

1.43. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 44

1.44. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 45

1.45. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 46

1.46. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 47

1.47. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 48

1.48. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 49

1.49. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 50

1.50. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 51

1.51. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 52

1.52. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 53

1.53. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 54

1.54. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 55

1.55. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 56

1.56. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 57

1.57. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 58

1.58. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 59

1.59. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 60

1.60. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 61

1.61. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 62

1.62. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 63

1.63. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 64

1.64. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 65

1.65. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 66

1.66. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 67

1.67. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 68

1.68. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 69

1.69. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 70

1.70. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 71

1.71. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 72

1.72. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 73

1.73. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 74

1.74. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 75

1.75. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 76

1.76. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 77

1.77. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 78

1.78. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 79

1.79. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 80

1.80. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 81

1.81. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 82

1.82. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 83

1.83. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 84

1.84. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 85

1.85. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 86

1.86. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 87

1.87. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 88

1.88. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 89

1.89. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 90

1.90. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 91

1.91. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 92

1.92. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 93

1.93. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 94

1.94. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 95

1.95. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 96

1.96. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 97

1.97. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 98

1.98. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 99

1.99. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 100

1.100. FIZYKA I FIZYKA TEORETYCZNA . . . . . 101

Panu doc.dr habil. Jerzemu Pietrzakowi  
za stałe zainteresowanie, cenne wskazówki  
oraz owocne dyskusje - serdecznie dziękuję.

# S P I S   T R E Ś C I

	str.
WSTĘP . . . . .	1
I. FERROELEKTROMAGNETYKI O MIESZANEJ WARTOŚCIO- WOSCI I STRUKTURZE TYPU PEROWSKITU . . . . .	3
II. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄ- CYCH PIERWIASTKI GRUPY ŻELAZA . . . . .	8
1. Moment magnetyczny . . . . .	8
2. Podatność magnetyczna . . . . .	14
3. Wpływ pola krystalicznego . . . . .	16
4. Magnetyczne przejścia fazowe . . . . .	22
III. ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY /EPR/. . . . .	28
1. Hamiltonian spinowy . . . . .	29
2. Szerokość linii rezonansowej . . . . .	34
2.1. Zjawisko relaksacji paramagnetycznej	34
2.2. Szerokość linii absorpcji para- magnetycznej . . . . .	36
2.3. Analiza kształtu linii rezonansowych	43
IV. REZONANS ANTYFERROMAGNETYCZNY /AFMR/. . . . .	48
V. METODYKA DOŚWIADCZALNA . . . . .	52
1. Przygotowanie próbek i dane strukturalne	52
2. Spektrometr mikrofalowy do badań EPR . . . . .	56
2.1. Zasada działania i schemat blokowy . . . . .	56
2.2. Dane techniczne spektrometru OX 1 . . . . .	62
2.3. Pomiar parametrów rezonansowych . . . . .	66
3. Pomiar statycznej podatności magnetycz- nej . . . . .	66

4. Ocena niepewności pomiarowych . . . . .	67
VI. WYNIKI POMIARÓW . . . . .	69
a/ Parametry widma EPR . . . . .	69
b/ Statyczna podatność magnetyczna . . . . .	77
c/ Dyfrakcja neutronów . . . . .	79
d/ Trwałość stanów magnetycznych jonu żelaza . . . . .	82
VII. Dyskusja . . . . .	84
VIII. Wnioski . . . . .	94
LITERATURA . . . . .	96

## WSTĘP

W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie ferroelektrykami, które wykazują jednocześnie uporządkowanie magnetyczne. Uzasadnienie sensu tych badań jest zarówno naukowe jak i czysto praktyczne.

Materiały, w których istnieje jednocześnie uporządkowanie momentów elektrycznych i magnetycznych otrzymały nazwę ferroelektromagnetyków. Mogą w nich występować różne rodzaje uporządkowania magnetycznego i elektrycznego: ferroelektryczne z ferromagnetycznym, antyferromagnetycznym i ferrimagnetycznym, albo antyferroelektryczne z dowolnym rodzajem uporządkowania magnetycznego. Możliwość syntezy związków, w których uporządkowanie elektryczne współistnieje z magnetycznym wykazał po raz pierwszy Smoleński [1]. Pierwszymi ferroelektrykami z magnetycznym uporządkowaniem były związki o mieszanej wartościowości i strukturze typu perowskitu  $\text{Pb Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3} \text{O}_3$  oraz  $\text{Pb Co}_{1/2} \text{W}_{1/2} \text{O}_3$  [1-5].

Własności elektryczne ferroelektromagnetyków zostały dobrze poznane. Wyniki tych badań przedstawia obszerna monografia [6]. Uporządkowanie magnetyczne w tych związkach związane jest z tym, że część położeń oktaedrycznych w sieci krystalicznej zajmują jony pierwiastków grupy żelaza tj. jony manganu, żelaza, kobaltu, niklu i in., które posiadają moment magnetyczny. Jednak większość prac dotyczących tych związków skupiła się na badaniu ich własności elektrycznych i marginesowym ujęciu ich własności magnetycznych, co związane jest z tym, że uporządkowanie magnetyczne w tych związkach zachodzi w niskich temperaturach około kilku stopni Kelwina.

Wykorzystanie w praktyce tych materiałów związane jest z możliwością otrzymywania w tym samym materiale dużych wartości przenikalności dielektrycznej i magnetycznej, jak również z punktu widzenia możliwości sterowania własnościami magnetycznymi za pomocą pola elektrycznego i własnościami elektrycznymi za pomocą pola magnetycznego.

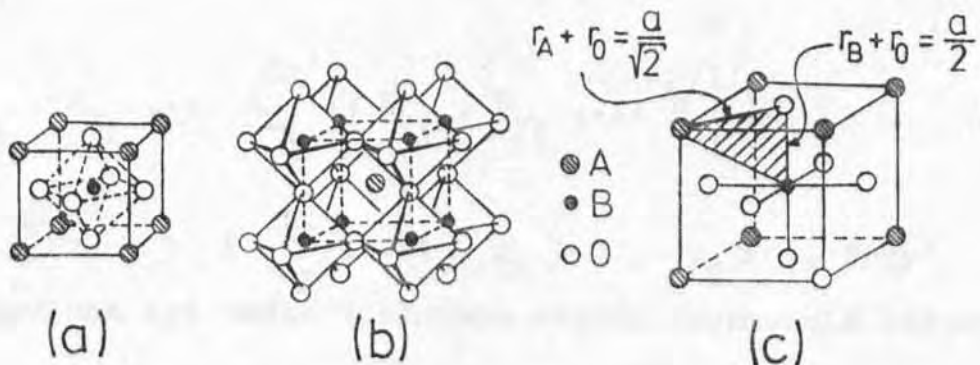
Interesującym spośród ferroelektryków z uporządkowaniem magnetycznym jest  $\text{Pb Fe}_{0,5} \text{Nb}_{0,5} \text{O}_3$  z ferroelektrycznym punktem Curie 387 K [2,3]. Z badań strukturalnych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich wynika, że komórka elementarna jest regularna w fazie paraelektrycznej z  $a = 4,000 \times 10^{-10} \text{ m}$  i grupą przestrzenną  $R\bar{3}m$  a w fazie ferroelektrycznej jest słabo zdeformowana trygonalnie z  $a = 4,014 \times 10^{-10} \text{ m}$  i  $\alpha = 89^\circ 50'$  [7,8].

Magnetyczne własności tego związku nie zostały dotychczas dokładnie poznane. Na podstawie badań statycznej podatności magnetycznej [2] wyciągnięto wniosek o istnieniu w fazie ferroelektrycznej przemiany magnetycznej, której charakter nie został dotychczas dokładnie określony.

Celem niniejszej pracy było zbadanie stanów magnetycznych jonu żelaza w polikrystalicznym  $\text{Pb Fe}_{0,5} \text{Nb}_{0,5} \text{O}_3$  oraz określenie charakteru uporządkowania magnetycznego w tym związku głównie metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w szerokim zakresie temperatur obejmującym zarówno temperaturę przejścia magnetycznego jak i elektrycznego. Wykonano również badania metodą dyfrakcji neutronów oraz pomiary statycznej podatności magnetycznej w celu potwierdzenia wyników uzyskanych metodą EPR.

I. FERROELEKTROMAGNETYKI O MIESZANEJ WARTOŚCIOWOŚCI  
I STRUKTURZE TYPU PEROWSKITU

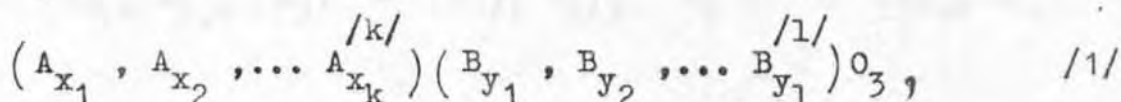
W strukturze typu perowskitu krystalizuje wiele ferro- i antyferroelektryków. Nazwa struktury pochodzi od minerału zwanego perowskitem, mającego wzór chemiczny  $\text{Ca TiO}_3$  /wzór ogólny  $\text{ABO}_3$  /. Struktura typu perowskitu zbudowana jest z oktaedrów  $\text{BO}_6$  /rys.1a/ połączonych ze sobą wierzchołkami. Wewnątrz oktaedrów znajdują się kationy B. W przestrzeni między oktaedrami znajdują się kationy typu A. Każdy kation A jest otoczony 12 jonami tlenu, a kation B sześcioma jonami tlenu. Naroża sześcianu są zajęte przez jony typu A, w środku znajduje się jon typu B a jony tlenu znajdują się w środkach ścian sześcianu /rys.1b/. Jony tlenu otoczone są sześcioma kationami /rys.1c/: czterema kationami A, leżącymi w odległości  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  /gdzie  $a$  - stała siatki/ od wierzchołków kwadratu, w centrum którego znajduje się anion i dwoma kationami B, leżącymi w odległości  $\frac{a}{2}$  w kierunku prostopadłym do kwadratu utworzonego z jonów A.



Rys.1. Rozkład jonów w związkach typu  $\text{ABO}_3$  o strukturze perowskitu.

Struktura krystaliczna ferroelektryków typu perowskitu ma w wyższych temperaturach symetrię układu regularnego. Ponieważ ładunki rozłożone są symetrycznie, komórka elementarna nie ma momentu dipolowego. W ferroelektrycznym punkcie Curie występują w perowskicie przemieszczenia jonów z położeń symetrycznych, dzięki czemu powstają momenty dipolowe zorientowane równoległe względem siebie. Przyczyny zniekształceń należy szukać w tym, że struktura perowskitu zależy od wymiarów przedstawiających ją jonów. Przesunięcie jonów z pozycji symetrycznych prowadzi do obniżenia symetrii kryształu.

Istnieją również ferroelektryki o tzw. mieszanej wartościowości i strukturze typu perowskitu [1]. Ogólne wiadomości o otrzymywaniu tych związków przedstawiono w pracach [9,10]. Możliwość otrzymywania związków o mieszanej wartościowości tj. związków z różnymi kationami w jednakowych położeniach w siatce rozpatrzono tu na przykładzie tlenków ze strukturą typu perowskitu. W przypadku związków o mieszanej wartościowości i strukturze typu perowskitu ogólny wzór chemiczny ma postać:



gdzie  $\sum_{i=1}^k x_i = 1$  i  $\sum_{j=1}^l y_j = 1$   $x_i > 0$ ,  $y_j > 0$ . Przy czym powinna być także spełniona zasada zachowania ładunku

$$\sum_{i=1}^k x_i n_A(i) + \sum_{j=1}^l y_j n_B(j) + 3n_O = 0, \quad /2/$$

gdzie  $n_A(i)$ ,  $n_B(j)$  i  $n_0$  - wartościowości odpowiednich jonów; a także warunki geometryczne zapewniające gęstość upakowania atomów i określające dopuszczalne wymiary kationów A i B oraz anionów:

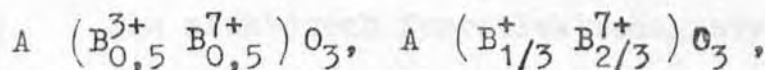
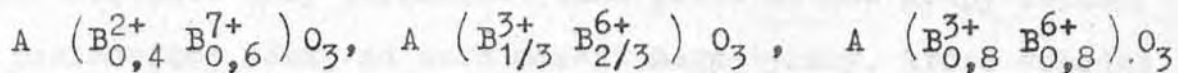
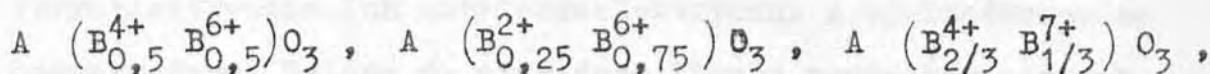
$$t_1 < t = \frac{\bar{r}_A + r_0}{\sqrt{2} (\bar{r}_B + r_0)} < t_2 ; \quad a_1 < \frac{r_A(i)}{r_0} < a_2 ; \quad b_1 < \frac{r_B(j)}{r_0} < b_2 \quad , /3/$$

$$\text{gdzie } \bar{r}_A = \sum_{i=1}^k x_i r_A(i) \quad \text{i} \quad \bar{r}_B = \sum_{j=1}^l y_j r_B(j) .$$

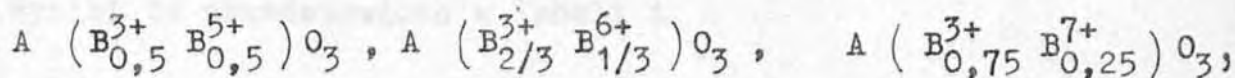
Wartość  $b_1 = 0,41$ ,  $b_2$  nie mniejsze niż  $0,74$ ;  $a_1 \approx 0,73$ ,  $a_2$  nie mniejsze niż  $1,13$ .

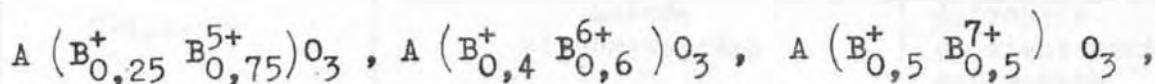
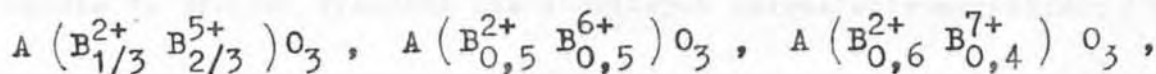
Jeżeli przejdziemy do tlenków to kombinacje jonów o różnej wartościowości w oktaedrach dają następujące grupy ferroelektryków o mieszanej wartościowości i strukturze typu perowskitu:

dla  $n_A = 1$

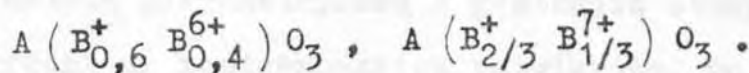
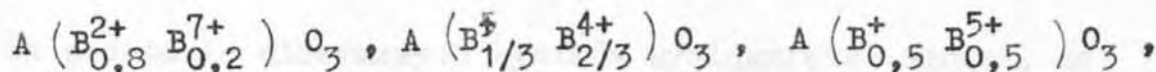
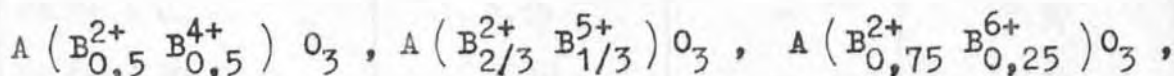


dla  $n_A = 2$





dla  $n_A = 3$



Interesujące spośród nich to związki wykazujące własności ferroelektryczne lub antyferroelektryczne z uporządkowaniem magnetycznym. Należy do nich duża liczba roztworów stałych zawierająca jony paramagnetyczne pierwiastków grupy żelaza, posiadające różny od zera moment magnetyczny, które wchodzi do struktury typu perowskitu w miejsce jonów B [11].

Dla niektórych ferroelektromagnetyków o strukturze typu perowskitu określono gęstość metodą piknometryczną oraz przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich [10], zarówno dla próbek polikrystalicznych jak i monokryształów. Wyniki te przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartość gęstości dla niektórych ferroelektromagnetyków [10].

Związek	gęstość $\times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$		
	metoda piknometryczna		dyfrakcja promieni rentgenowskich
	próbka polikrystaliczna	monokryształ	monokryształ
$\text{Pb Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3$	8,33	8,55	8,57
$\text{Pb Mg}_{1/3} \text{Nb}_{1/3} \text{O}_3$	7,82	8,12	8,18
$\text{Pb}_2\text{Mg W O}_3$	9,19	-	9,39
$\text{Pb Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2} \text{O}_3$	8,38	-	8,54

Na podstawie otrzymanych wyników wyciągnięto wniosek, że porównywalna wartość gęstości /w granicach błędu/ otrzymanej metodą piknometryczną z gęstością otrzymaną metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich potwierdza, że przyjęte wzory związków są prawidłowe [10].

Możliwe symetrie sieci krystalicznej i charakter uporządkowania dipolowego ferroelektromagnetyków przedstawiono w pracach [12,13].

## II WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄCYCH PIERWIASTKI GRUPY ŻELAZA

W związkach tych, dodatni jon paramagnetyczny z grupy żelaza otoczony jest sześcioma ujemnie naładowanymi jonami diamagnetycznymi tworzącymi regularny oktaedr. Ważną cechą jonów grupy żelaza jest to, że magnetyczne elektrony 3d znajdują się w najbardziej zewnętrznej powłoce jonu.

Konfiguracje elektronowe jonów grupy żelaza podaje tabela 2.

Tabela 2. Konfiguracje elektronowe jonów grupy żelaza

Jon	Konfiguracja	Term podstawowy
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	3d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D

### 1. Moment magnetyczny

Rozważania nasze rozpoczniemy od wprowadzenia pojęcia momentu magnetycznego. Ponieważ elektrony poruszają się w atomie wokół jądra, przyjmujemy, że moment magnetyczny  $\mu$  powstaje wskutek ruchu elektronu po orbicie kołowej. Moment ten związany jest ściśle z momentem pędu, ponieważ elektron posiada nie tylko ładunek ale i masę.

Będziemy rozpatrywać elektron jako klasyczną naładowaną cząstkę /o ładunku  $e$ / poruszającą się po orbicie kołowej o promieniu  $r$  z prędkością kątową  $\omega$  /rys.2./.

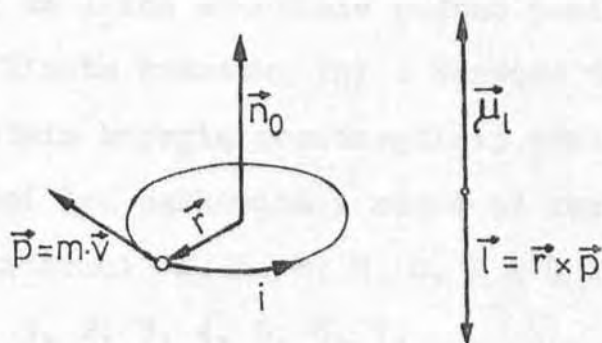
Powstający przy tym ruchu moment magnetyczny opisuje się następującym wyrażeniem:

$$\vec{\mu}_l = \frac{1}{c} \pi r^2 \vec{n}_0 = \frac{e \omega}{2 \pi c} \pi r^2 \vec{n}_0 = \frac{e}{2mc} m v r \vec{n}_0 = - \frac{e}{2mc} \vec{r} \times m \vec{v},$$

lub

$$\vec{\mu}_l = - \frac{e}{2mc} \vec{l}, \quad /4/$$

ponieważ  $\vec{l} = \vec{r} \times m \vec{v}$  jest orbitalnym momentem pędu cząstki o masie  $m$ , poruszającej się z prędkością  $\vec{v}$ .



Rys.2. Ilustracja powstawania orbitalnego momentu magnetycznego.

Oprócz orbitalnego momentu pędu każdy elektron posiada własny moment pędu zwany spinem  $s$ . Spin jest także związany z istnieniem momentu magnetycznego  $\mu_s$ , przy czym stosunek obu wielkości jest analogiczny do wyrażenia /4/:

$$\vec{\mu}_s = - \frac{e}{mc} \vec{s}. \quad /5/$$

Jak widzimy oba momenty magnetyczne orbitalny i spinowy są zorientowane w kierunku przeciwnym do odpowiadającego im momentu mechanicznego. Ten fakt, że istnienie momentu magnetycznego zawsze związane jest z różnym od zera momentem pędu posiada wielkie znaczenie. Dzięki temu szczegółowi elementarny magnes pod wieloma względami posiada cechy niewielkiego bąka /giroskopu/, co jest przyczyną giromagnetycznych efektów i magnetycznego rezonansu.

Informacje o stanach w jakich mogą znajdować się elektrony można uzyskać posługując się mechaniką kwantową. Stany te opisane są czterema liczbami kwantowymi. Zgodnie z zasadą Pauliego tylko jeden elektron może znajdować się w stanie określonym pewną szczególną kombinacją liczb kwantowych. Liczby te i ich znaczenie podano poniżej.

Główna liczba kwantowa ( $n$ ) . Wartość tej liczby określa przede wszystkim energię poszczególniej powłoki albo orbity. Liczba ta musi być całkowita i różna od zera. Kolejne powłoki nazwano literami K, L, M, N, O, P i Q dla  $n$  równego odpowiednio 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Orbitalna liczba kwantowa ( $l$ ) Dla szczególnej wartości liczby  $l$  całkowity moment pędu elektronu wynikający z ruchu elektronu po orbicie jest równy

$$|\vec{l}| = [l(l+1)]^{1/2} \hbar . \quad /6/$$

Liczba ta jest całkowita i przybiera wartości

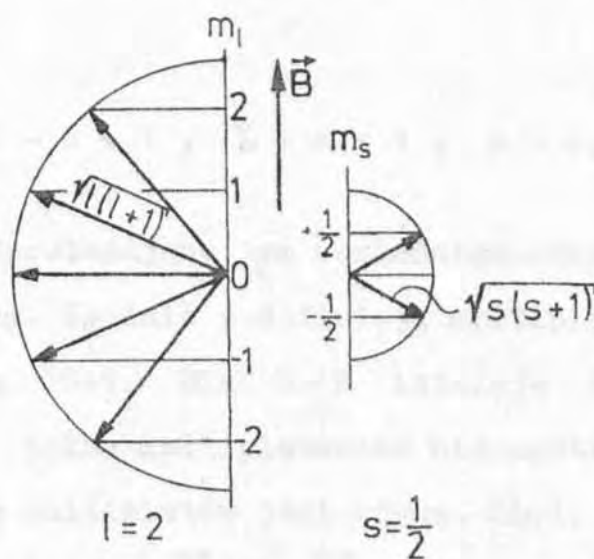
$l = 0, 1, 2 \dots n-1$  . Elektrony, którym przypisuje się te wartości liczby  $l$  nazwano odpowiednio elektronami s, p, d, f i g.

Magnetyczna liczba kwantowa ( $m_l$ ) . Liczba ta określa

składową orbitalnego momentu pędu w kierunku wyróżnionym, którym jest zwykle kierunek przyłożonego pola magnetycznego. Jest ona również liczbą całkowitą i dla danej wartości liczby  $l$  może przyjmować  $2l+1$  możliwych wartości:

$m_l = l, (l-1), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$ . Zatem dla elektronu  $d$  dozwolone w kierunku pola wartości momentu pędu są:  $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar$ , i  $-2\hbar$ . Zgodnie z modelem wektorowym atomu płaszczyzna orbity elektronowej może przyjmować tylko pewne dozwolone orientacje, co oznacza, że atom podlega kwantyzacji przestrzennej, /rys.3/.

Spinowa liczba kwantowa ( $m_s$ ). Elektron wiruje również dookoła osi wewnętrznej /własnej/, czyli ma właściwy sobie moment pędu zwany spinem. Kwantowa liczba  $m_s$  określa składową spinu  $s$  w kierunku przyłożonego pola. Dla  $m_s$  dozwolone są wartości  $\pm 1/2$ , czyli możliwe składowe spinowego momentu pędu są równe  $\pm \hbar/2$ .



Rys.3. Kwantowanie przestrzenne orbitalnego momentu pędu  $\vec{l}$  i spinu  $\vec{s}$  elektronu.

Ponieważ wielkości  $\vec{l}$  i  $\vec{s}$  są skwantowane, również momenty magnetyczne są skwantowane:

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{e \hbar}{2mc} [l(l+1)]^{1/2}; \quad |\vec{\mu}_s| = \frac{e \hbar}{mc} [s(s+1)]^{1/2}, \quad /7/$$

a ich rzut na kierunek pola magnetycznego /oś kwantowania/ wynoszą:

$$(\mu_l)_z = -\frac{e \hbar}{2mc} m_l; \quad (\mu_s)_z = -\frac{e \hbar}{mc} m_s = \pm \frac{e \hbar}{2mc} \cdot \quad /8/$$

Wielkość  $\frac{e \hbar}{2mc} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$  nazywamy magnetonem Bohra i oznaczamy symbolem  $\mu_B$ . Magneton Bohra ma znaczenie elementarnego momentu magnetycznego.

Suma /wektorowa/ wektorów  $\vec{l}$  różnych elektronów daje wypadkową  $\vec{L}$ , natomiast suma wektorów  $\vec{s}$  tworzy wypadkową  $\vec{S}$ . Momenty pędów  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$  po zsumowaniu dają moment pędu atomu określony liczbą kwantową  $\vec{J}$ .  $J$  może przyjmować szereg wartości:

$$J = L - S, \quad L - S + 1, \quad L + S - 1, \quad L + S,$$

grupa poziomów odpowiadająca tym wartościom nazywana jest zwykle multipletem. Zgodnie z definicją multipletowości układu jest równa  $2S+1$ . Dla  $L \geq S$  istnieje  $2S+1$  multipletów. Gdy  $L < S$  pełna multipletowość nie zostaje osiągnięta, gdyż wtedy liczba multipletów jest równa  $2L+1$ .

Momenta magnetyczne  $\vec{\mu}_l$  i  $\vec{\mu}_s$  można zapisać, rozpatrując model wektorowy atomu w postaci:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e \hbar}{2mc} \vec{L}, \quad \vec{\mu}_s = -\frac{e \hbar}{mc} \vec{S} \cdot \quad /9/$$

Składając oba momenty magnetyczne otrzymujemy wektor

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = - \frac{e}{2mc} (\vec{L} + \vec{S}) \quad /10/$$

niekolinearny z  $\vec{J}$ . Oznacza to, że całkowity moment magnetyczny w tym wypadku nie będzie całką ruchu i z punktu widzenia mechaniki kwantowej nie będzie wielkością, która może być zmierzona jednocześnie z energią i całkowitym momentem pędu atomu. Wprowadzamy dlatego tzw. efektywny moment magnetyczny  $\vec{\mu}_{J\parallel}$ , będący rzutem wektora  $\vec{\mu}_J$  na kierunek wektora  $\vec{J}$ . Wielkość tego efektywnego momentu, jak wynika z rys.4 wyraża się wzorem:

$$|\vec{\mu}_{J\parallel}| = |\vec{\mu}_L| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + |\vec{\mu}_S| \cos(\vec{S}, \vec{J}), \quad /11/$$

skąd z równania cosinusów znajdujemy

$$|\vec{\mu}_{J\parallel}| = \mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B [J(J+1)]^{1/2}, \quad /12/$$

gdzie czynnik rozszczepienia Landego  $g_J$  określony jest wzorem

$$g_J = g = 1 \pm \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad /13/$$

Dla składowej z-towej efektywnego momentu magnetycznego otrzymujemy wyrażenie

$$(\mu_{J\parallel})_z = - g_J \mu_B M_J, \quad /14/$$

gdzie  $M_J = J(J-1), \dots, -(J-1), -J$ .



Rys.4. Całkowity moment magnetyczny  $\vec{\mu}_J$  i efektywny moment magnetyczny  $\vec{\mu}_{J||}$  w modelu wektorowym atomu.

W przypadku  $S = 0$  i  $L \neq 0$  /magnetyzm orbitalny/ mamy  $g_J \equiv g_L = 1$ , w przeciwnym przypadku  $S \neq 0$  i  $L = 0$  /magnetyzm spinowy/  $g_J \equiv g_S = 2$ .

Stosunek momentu magnetycznego do mechanicznego momentu pędu nazywano stosunkiem giromagnetycznym i przyjęto wyrażać w jednostkach  $\frac{e}{2mc}$  i oznaczamy przez  $\gamma_e$ .

## 2. Podatność magnetyczna

Moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości nazywamy namagnesowaniem i oznaczamy  $M$ .

Namagnesowanie związane jest z natężeniem pola magnetycznego  $\vec{H}$  relacją:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad ; \quad /15/$$

gdzie  $\chi$  nazywamy podatnością magnetyczną.

Podatność magnetyczna bywa często zdefiniowana w odniesieniu

do jednostki masy lub też do mola substancji. Podatność dla jednostki masy  $\chi_m$  określona jest stosunkiem  $\chi/\rho$ , gdzie  $\rho$  jest gęstością.

Podatność atomową lub molową  $\chi_A$  albo  $\chi_n$  znajdujemy mnożąc  $\chi_\rho$  przez ciężar atomowy lub cząsteczkowy. W jednostkach Gaussa  $\chi$  jest bezwymiarowe.

Z doświadczenia wynika, że  $\chi$  jest ujemne dla materiałów diamagnetycznych i dodatnie dla para-, ferro- i antyferromagnetyków z tą różnicą, że przybiera ono bardzo duże wartości dla substancji ferri- i ferromagnetycznych.

Podatność magnetyczna dla substancji zawierających trwałe dipole magnetyczne spełnia prawo Curie [14]:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N J (J+1) g^2 \mu_B^2}{3 kT} = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 kT} = \frac{C}{T} \quad /16/$$

gdzie:  $N$  - liczba jonów w jednostce objętości,  $k$  - stała Boltzmana,  $C$  - stała Curie,  $T$  - temperatura bezwzględna.

Na podstawie równania /16/ efektywny moment magnetyczny:

$$\mu_{eff} = \left( \frac{3 k}{N \mu_B^2} \right)^{1/2} (\chi T)^{1/2} \mu_B = 2,828 (\chi T)^{1/2} \mu_B \quad /17/$$

Weiss rozpatrywał modyfikację prawa Curie z uwzględnieniem oddziaływań pomiędzy jonami magnetycznymi i stwierdził, że prawo Curie można zapisać w postaci:

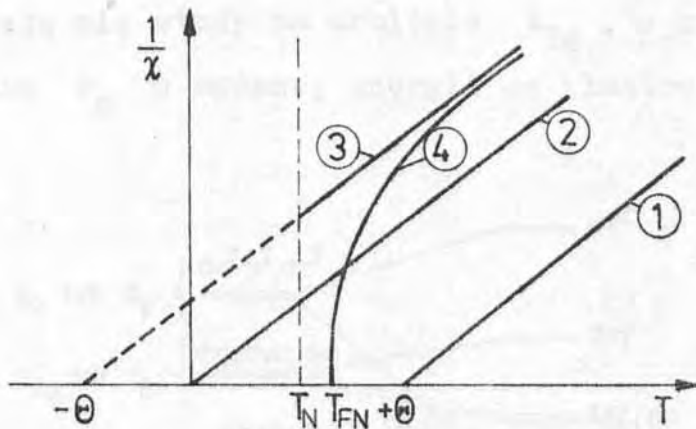
$$\chi = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k(T-\theta)} = \frac{C}{(T-\theta)} \quad \text{dla } T > T_N \quad /18/$$

gdzie  $\theta$  jest stałą Curie-Weissa. Eksperymentalnie stałe  $C$  i  $\theta$  wyznacza się z pomiarów statycznej podatności w sze-

rokiem zakresie temperatur. Wyznaczony z prawa Curie-Weissaa efektywny moment magnetyczny wynosi:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 [\chi(T - \Theta)]^{1/2} \mu_B \quad /19/$$

Ogólne zachowanie się odwrotności wysokotemperaturowej podatności związane z różnymi typami uporządkowania magnetycznego pokazano na rys. 5.



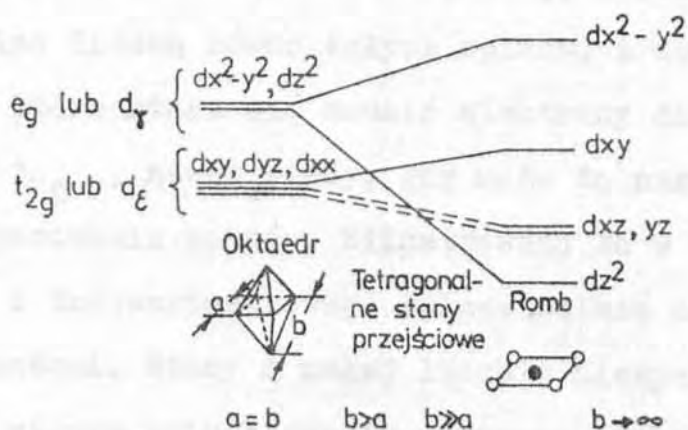
Rys.5. Wykres wielkości  $\chi^{-1}$  od temperatury dla różnych układów magnetycznych. Krzywa 1 - ferromagnetyk, krzywa 2 - paramagnetyk, krzywa 3 - antyferromagnetyk, krzywa 4 - ferrimagnetyk.

### 3. Wpływ pola krystalicznego

Dotychczas rozpatrywano jony paramagnetyczne z grupy żelaza tak, jak gdyby były one swobodne. W rzeczywistości są one pod wpływem niejednorodnych pól elektrycznych wytworzonych przez diamagnetycznych sąsiadów. Z badań statycznej

podatności magnetycznej wiadomo [15], że działanie pola krystalicznego w związkach zawierających jony grupy żelaza jest silniejsze od sprzężenia spin - orbita. Ogólny wpływ pola krystalicznego jest tego rodzaju, że powoduje pewne rozszczepienie zdegenerowanych poziomów energetycznych, Okazuje się [17], że do opisu większości magnetycznych własności materiału wystarczy rozważyć najniższy stan energetyczny.

Przypuśćmy teraz, że jon metalu grupy żelaza zostaje wprowadzony do oktaedrycznego otoczenia. Orbitale d rozszczepiają się wtedy na orbitale  $t_{2g}$ , o niższej energii i orbitale  $e_g$  o wyższej energii co ilustruje rys.6.



Rys.6. Schematyczne przedstawienie zniesienia zwyrodnienia i położenia poziomów energetycznych orbitalu 3d przy przejściu z otoczenia oktaedrycznego do rombowego [16].

Jeżeli dubletowy lub tripletowy poziom orbitalu jest najniższy zachodzi dalsze rozszczepienie spowodowane sprzężeniem spin - orbita i wpływem każdego pola krystalicznego

o symetrii niższej niż regularna. Te odmienne pola kry-  
staliczne mogą wynikać z odchyleni położenia sąsiednich  
jonów diamagnetycznych od idealnego oktaedru lub wskutek  
wpływu dalszych jonów diamagnetycznych. Symetria tych pól  
jest zwykle niższa niż symetria regularna pola.

Jeżeli liczba elektronów  $d$  wynosi pięć lub sześć to po-  
wstaje interesująca sytuacja. Wtedy albo zostaje zachowana  
maksymalna liczba niesparowanych spinów, tzn. konfiguracja  
odpowiadająca jonowi swobodnemu, albo orbitale  $t_{2g}$  zapełnia-  
ją się maksymalną liczbą elektronów. Nie mogą jednak zacho-  
dzić obie ewentualności równocześnie. W efekcie stwierdzamy  
zatem istnienie współzawodnictwa pomiędzy siłami wymiennymi  
które starają się zachować konfigurację swobodnego jonu  
z maksymalną liczbą równoległych spinów, a działaniem pola  
ligandów, które stara się zmusić elektrony do przejścia na  
orbitale  $t_{2g}$ , nawet wtedy, gdy może to nastąpić przy równo-  
czesnym sparowaniu spinów. Zilustrowano to w tabeli 3. [18,19]

Stany dwu i trójwartościowego żelaza zależą od siły wiąza-  
nia z ligandami. Stany o małej liczbie niesparowanych ele-  
ktronów w silnym polu ligandów nazywamy niskospinowymi.

Stany o maksymalnej liczbie niesparowanych elektronów w sła-  
bym polu ligandów nazywamy stanami wysokospinowymi.

W przypadku niskospinowym przy kowalencyjnym typie wiązań,  
całkowity spin elektronowy  $Fe^{2+}$  jest równy zero, a więc  
wszystkie związki zawierające wiązanie kowalencyjne  $Fe^{2+}$   
są diamagnetyczne. Związki z niesparowanymi elektronami są  
na ogół paramagnetyczne. Jak wynika z równań /11/ i /12/  
moment magnetyczny  $\mu_{eff}$  izolowanego atomu składa się z dwóch  
wyrazów: jeden związany ze spinem elektronów, drugi z ich

Tabela 3. Rozmieszczenie zewnętrznych elektronów atomu żelaza.

		Konfiguracja elektronowa	całkowity spin	$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_{\text{eff}}$ eksperymentalne [ $\mu_B$ ]
Układ w słabym polu ligandów	$\text{Fe}^{2+}$	<p style="text-align: center;"> <math>3d</math> <math>4s</math> <math>4p</math>  <math>t_{2g}</math> <math>eg</math> </p>	2	4,90	5,10 - 5,70
	$\text{Fe}^{3+}$		$\frac{5}{2}$	5,92	5,70 - 6,00
Układ w silnym polu ligandów	$\text{Fe}^{2+}$		0	0	0
	$\text{Fe}^{3+}$		$\frac{1}{2}$	1,73	2,0 - 2,5

ruchem orbitalnym. W związkach metali przejściowych ruch orbitalny jest poważnie ograniczony przez niższą od kulistej symetrię otoczenia i zwykle możemy zaniedbać wszystkie składowe momentu pędu poza składową spinową. Rozważania kwantowo-mechaniczne wykazują, że moment magnetyczny układu  $n$  niesparowanych elektronów wynosi [18] :

$$\mu_{\text{eff}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} \mu_B = n [(n+2)]^{1/2} \mu_B \quad /20/$$

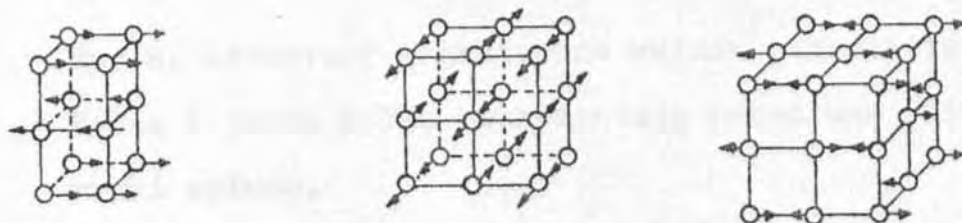
gdzie  $S = \frac{n}{2}$

Wzór ten wraz ze wzorem /19/ wiąże bezpośrednio mierzone wartości podatności magnetycznej z liczbą niesparowanych elektronów. Wynika stąd, że z pomiarów podatności magnetycznej można rozróżnić stany nisko - od wysoko - spinowego w atomie żelaza. Przewidywane momenty magnetyczne, obliczone z podanego wyżej wyrażenia, zawarte są w tabeli 3.

Jak wynika z danych eksperymentalnych /tabela 3/ własności magnetyczne jonów  $3d^5$  można interpretować w dobrym przybliżeniu tylko przez udział spinów. Orbitalny ruch elektronów jest w ciałach stałych w znacznym stopniu zahamowany /wygaszony/ przez pole krystaliczne co dokładnie analizowane jest w pracy [18]. Odchylenia od czystospinowej wartości efektywnej liczby magnetonów Bohra wynikają zwykle z niezupełnego stłumienia orbitalnego momentu pędu [20,21]. Spowodowane są one sprzężeniem spin - orbita. Dla atomów pierwiastków z pięcioma elektronami  $3d$  sprzężenie spin - orbita sprzyja antyrównoległemu ustawieniu pędów  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$ , wskutek czego otrzymujemy dla  $\mu_{\text{eff}}$  wartość mniejszą od

obliczonej dla samego tylko spinu.

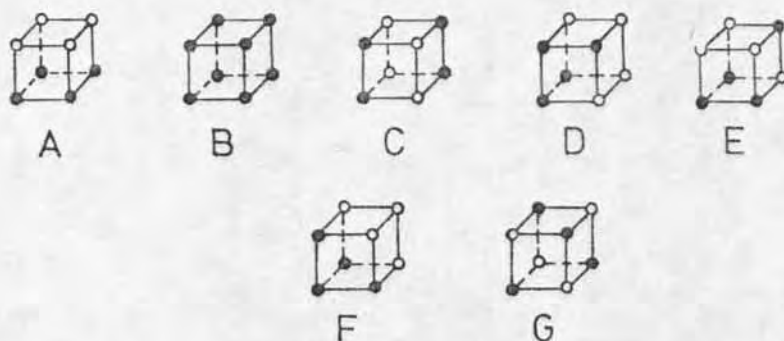
Bardzo istotne ze względu na własności magnetyczne jest określenie rozmieszczenia jonów tworzących ferroelektromagnetyki o strukturze typu perowskitu. Związki o strukturze perowskitu zawierające jony magnetyczne wykazują różne typy uporządkowania magnetycznego. Przykłady takich struktur badane przez Wollana i Koehlera [22] metodą dyfrakcji neutronów przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Różne antyferromagnetyczne struktury wyznaczone z dyfrakcji neutronów.

Jonker i Van Santen [23,24] stwierdzili, że perowskity zawierające jony Fe, Mn, Co wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne gdy układ zawiera te same jony lecz o zmiennej wartościowości np.  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{4+}$ .

Badania strukturalne wykonane przez Wollana i Koehlera [25] metodą dyfrakcji neutronów pokazały, że związki typu perowskitu charakteryzują się różnymi strukturami antyferromagnetycznymi silnie zależnymi od składu jonowego. Różne typy struktur antyferromagnetycznych pokazano na rys.8.



Rys.8. Struktury magnetyczne układu perowskitu [25].  
Pełne i puste kółka reprezentują przeciwne kierunki spinów.

Rozkład jonów w sieci krystalicznej zależy od procesu technologicznego [26]. W wysokich temperaturach zgodnie z rozkładem Boltzmana występuje nieuporządkowany rozkład jonów w sieci.

W procesie chłodzenia odbywa się dyfuzja jonów, której znaczenie zanika w temperaturze pokojowej.

Hartowanie od określonej temperatury powstrzymuje znacznie proces dyfuzji i zamraża stan jaki istniał w tej temperaturze.

#### 4. Magnetyczne przejścia fazowe.

Przyczyny zmian własności magnetycznych ciał a więc magnetyczne przejścia fazowe były przedmiotem wielu badań, Wykrycie, że w określonej temperaturze zanikają uporządkowania dipolowe [27] stało się początkiem współczesnej wiedzy

o magnetyźmie i magnetycznych przejściach fazowych.

Jedną z najbardziej podstawowych idei, dotyczących przejść fazowych, sformułował Landau [28,29]. Idea ta stała się fundamentalną dla wielu późniejszych interpretacji oraz teorii i bezsprzecznie jest w dziedzinie fizyki przejść fazowych podstawową do jej zrozumienia.

Przejście fazowe w ciele stałym, doprowadzające do zmiany symetrii, np. krystalograficznej, może zajść w dwójaki sposób: poprzez skokową zmianę struktury krystalicznej lub przez infinitezymalną zmianę, powodującą zaniknięcie lub pojawienie się jakiegoś elementu symetrii.

W pierwszym przypadku nie widać żadnych fizycznych /w ogólnym sformułowaniu/ powodów, aby można było szukać związku między symetriami w dwóch fazach. Natomiast w drugim przypadku założymy np. że mamy do czynienia z kryształem, którego komórka elementarna jest prostą komórką regularną.

Infinitezymalne przemieszczenie węzłów sieci może doprowadzić do przejścia komórki regularnej w komórkę tetragonalną, a więc do zmiany symetrii. W fazie ferromagnetycznej symetria magnetyczna jest inna niż w fazie paramagnetycznej, przy czym wystarczy zwrócić uwagę na fakt, że zmiana między fazami związana jest np. z pojawieniem się infinitezymalnych namagnesowań w węzłach sieci. Ideę Landaua można sprowadzić do założenia, że przy tego typu przejściach fazowych zawsze można znaleźć wielkość, której mała zmiana powoduje zmianę symetrii, a więc której nieznaczna zmiana ilościowa powoduje jakościowe zmiany własności ciała. Wielkość taką w literaturze przyjęto nazywać parametrem uporządkowania /lub porządku/. Parametr ten posiada następujące podstawowe własności:

dąży do zera w sposób ciągły z jednej strony i jest równy zeru z drugiej strony punktu krytycznego oraz jest niejednoznacznie określony przez warunki zewnętrzne. Można więc dokonać następującej klasyfikacji przejść fazowych: ciągłe przejścia fazowe tzn. takie, przy których parametr uporządkowania zmienia się w sposób ciągły i nieciągłe przejścia fazowe, tzn. takie przy których parametr uporządkowania zmienia się w sposób nieciągły. Zauważamy tutaj odejście od często spotykanej nomenklatury przejścia fazowe I rodzaju /nieciągłe/ i II rodzaju /ciągłe/, gdyż zbyt często kojarzy się ona z klasyfikacją Ehrenfesta, a jak wiadomo przejścia fazowe II rodzaju typu Ehrenfesta nie występują w magnetykach.

Fizyczna interpretacja zachowania się materii w pobliżu punktu przejścia fazowego powstała przy badaniu magnetyków. Ideę, która doprowadziła do wyjaśnienia zachowania się ciał w punkcie krytycznym można sprowadzić do stwierdzenia, że fluktuacja a więc odchylenia od wartości średniej pewnej wielkości fizycznej w pobliżu punktu krytycznego nie zależą od rozmiarów przestrzennych. Można więc badany układ magnetyczny podzielić na bloki spinów i badać oddziaływania tych bloków między sobą zamiast badania oddziaływania spinów. Należy tu przyjąć, że oddziaływania między elementami układu w pobliżu jego punktu krytycznego są tego typu, że makroskopowo znaczne części układu mają te same własności, co cały układ. Rozmiar najmniejszego podukładu, który można jeszcze traktować jako makroskopowy nazywa się promieniem korelacji i oznaczamy przez  $\xi$

Jakimi wielkościami można scharakteryzować "zachowanie krytyczne" ? Wygodnego opisu dostarczyła idea wykładników

krytycznych sformułowana przez Fishera [30] i Coopera [31]. Przegląd wyników doświadczalnych można znaleźć w książce Stanleya [32] oraz Ma [33]. Punkt krytyczny fizycznie charakteryzuje się w przypadku ciał nieskończonych, dążeniem do nieskończoności pewnych wielkości termodynamicznych. Dla magnetyków wielkością taką jest np. podatność magnetyczna. Sposób dążenia do nieskończoności wielkości a najlepiej charakteryzuje tzw. wykładnik krytyczny  $x_a$  definiowany zależnością [34] :

$$\lim_{T \rightarrow T_k} \frac{\ln a(T)}{\ln(T - T_k)} \equiv x_a, \quad /21/$$

lub prościej, ale mniej ogólnie zależnością

$$a(T) = A (T - T_k)^{x_a} \quad /22/$$

gdzie  $T_k$  - temperatura przejścia  
Przyjęto również w literaturze stałe oznaczenia dla wykładników krytycznych. Dla podatności magnetycznej zachodzi relacja:

$$\chi \propto (T - T_k)^{-\gamma} \quad /23/$$

Zbiór wartości niezależnych wykładników krytycznych definiuje zachowanie krytyczne i jak wiemy z teorii skalowania jest ograniczony. Kadanoff [35,36] wykazał, że dla wielu ciał powinniśmy otrzymać taki sam zbiór wykładników krytycznych. Oznacza to więc, że można wyodrębnić pewne klasy, nazwane klasami uniwersalności, w ramach których wszystkie ciała będą się charakteryzować takimi samymi wykładnikami krytycznymi.

Ogólnie, zjawiska krytyczne są klasyfikowane w dwóch klasach: statycznych i dynamicznych. Zjawiska statyczne dotyczą równowagi własności takich jak namagnesowanie podatność magnetyczna, ciepło właściwe, prawdopodobieństwo rozkładu konfiguracji spinowych. Problem statyczny jest podstawowym problemem statystycznym.

Zjawiska dynamiczne dotyczą zależności czasowych zjawisk takich jak czasy relaksacji, dyfuzji, propagacji fal, tłumienia, nieelastycznego rozpraszania neutronów lub światła i inne. Dynamiczne zachowanie w obszarze krytycznym przejścia fazowego jest szczególnie interesujące, ponieważ zjawiska krytyczne spowalniają fluktuację parametrów uporządkowania oraz powodują powolne zmiany innych wielkości fizycznych.

Zachowanie się wykładników krytycznych i ich korelacje w ferroelektrycznych roztworach stałych rozpatrywano w pracy [37].

Smoleński [38] opracował pierwszą termodynamiczną teorię dla różnych kombinacji uporządkowania elektrycznego i magnetycznego. Badał on ciągłe przejście fazowe ze stanu ferromagnetycznego /lub ferroelektrycznego/ w stan ferromagnetyczny w przypadku, kiedy punkty Curie magnetyczny i elektryczny leżą blisko siebie. Nedlin [39, 40] pokazał, że wyniki tej pracy noszą charakter ogólny i nie zależą od bliskości temperatur obu przejść. Z teorii tej wynika, że podatność magnetyczna doznaje skoku przy przejściu przez ferroelektryczny punkt Curie.

Micek i Smoleński [41] opracowali termodynamiczną teorię ferromagnetyków z uwzględnieniem anizotropii

Rozpatrywali oni kryształ regularny w fazie paraelektrycznej i paramagnetycznej i pokazali, że uporządkowanie elektryczne /magnetyczne/ prowadzi do tego, że magnetyczna /elektryczna/ anizotropia staje się jednoosiowa i wzajemne oddziaływanie podsięci magnetycznej i elektrycznej można rozpatrywać, częściowo, jako następstwo elektro- i magnetostrykcji.

### III. ELEKTRONOWY REZONANS PARAMAGNETYCZNY / EPR /

Odkrycie zjawiska rezonansu elektronowego poprzedziły badania właściwości magnetycznych soli paramagnetycznych. Badania te pokazały, że w ałunach oraz w solach Tuttona, zawierających jony pierwiastków przejściowych grupy żelaza, paramagnetyzm pochodzi od spinów elektronów a orbitalny magnetyzm jonów jest zamrożony.

W latach trzydziestych koncentrowano uwagę głównie na relaksacji magnetycznej w paramagnetykach [42-50]. Dzięki tym badaniom określono mechanizm relaksacji spin - sieć tzn. podano model wzajemnego przekazywania energii między układem spinów i siecią.

Wiele współczesnych metod badania własności cząstek, charakteryzujących się różnymi od zera momentami magnetycznymi, opartych jest na zjawisku, które nazwać można elementarnym rezonansem magnetycznym. Wykorzystanie tego zjawiska umożliwiło Rabiemu podanie metody wyznaczania momentów jądrowych [51]. Zjawisko to stanowi podstawę rezonansu paramagnetycznego. W 1944 r Zawojski [52] w Kazaniu po raz pierwszy zaobserwował absorpcję rezonansową w solach metali przejściowych. Wyniki te Frenkl [53] zinterpretował jako elektronowy rezonans paramagnetyczny i przedstawił pierwszą teorię tego zjawiska. Teoria Frenkla dawała bardzo złożoną interpretację szerokości linii. Trudności te usunęła dopiero teoria rezonansu magnetycznego Blocha [54].

Wyróżniamy dwa sposoby opisu elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Opis dynamiki zjawiska EPR uzyskujemy posługując się teorią Blocha, natomiast widma uzyskane

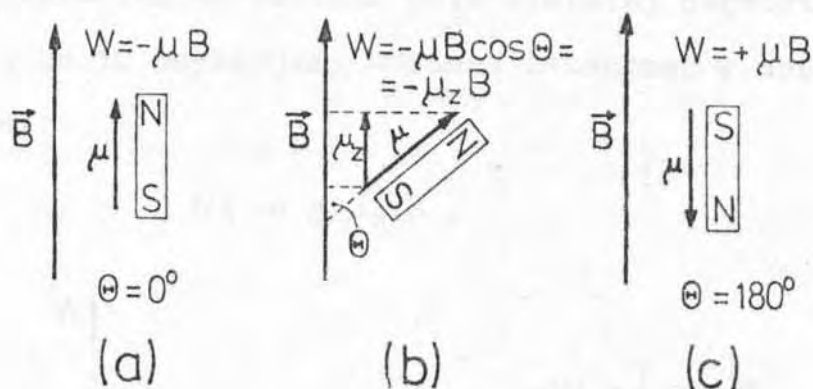
w warunkach stacjonarnych opisujemy za pomocą hamiltonianu spinowego.

1. Hamiltonian spinowy.

Ze spinem elektronu związany jest moment magnetyczny

$$\vec{\mu} = -g \mu_B \vec{S} \quad /24/$$

W zewnętrznym polu magnetycznym  $\vec{B}$  dipol magnetyczny  $\vec{\mu}$  uzyskuje energię  $W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos(\vec{\mu}, \vec{B})$  /rys.9/.



Rys.9. Energia klasyczna dipola magnetycznego  $\vec{\mu}$  w polu magnetycznym  $\vec{B}$  jako funkcja kąta  $\theta$  pomiędzy polem magnetycznym i osią dipola. a/  $\theta = 0$  /konfiguracja minimum energii/ b/ dowolna wartość  $\theta$  c/  $\theta = 180^\circ$  /maksimum energii/.

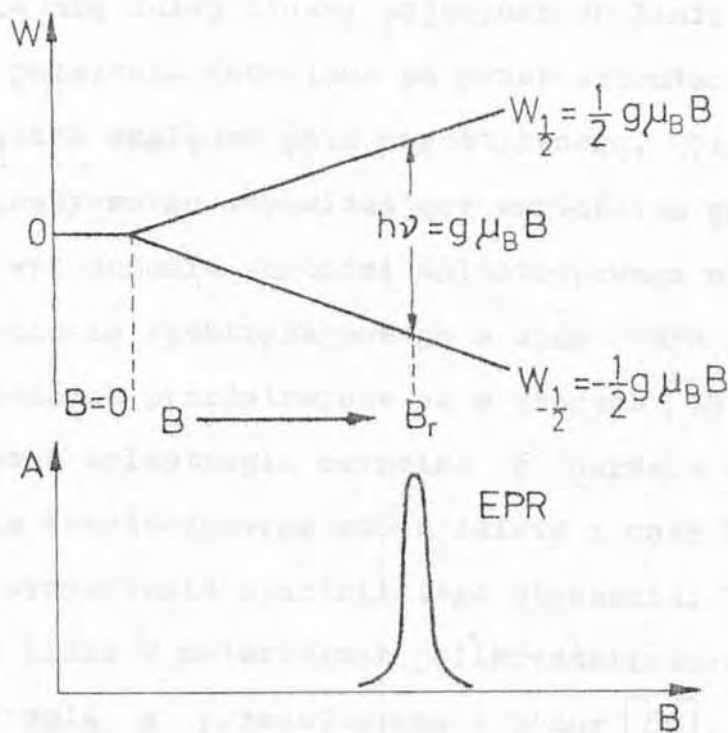
Energię tę zwykle zapisujemy za pomocą hamiltonianu spinowego:

$$\mathcal{H}_S = g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad /25/$$

Występujący tutaj czynnik  $g$  jest współczynnikiem rozszczepienia spektroskopowego. Określa on zależność energii zeemanowskiego poziomu energetycznego od indukcji pola magnetycznego [55]. Współczynnik  $g$  informuje nas o sprzężeniu spin - orbita, a wielkość  $\Delta g = g - g_s$ , gdzie  $g_s = 2,0023$ , jest miarą tego sprzężenia.

Pojedynczy elektron ma w obecności pola tylko dwa stany kwantowe, których wartość energii na podstawie wyrażenia /25/ wynosi  $\pm \frac{1}{2} g \mu_B B$  /rys.10/. W przypadku gdy różnica energii obu stanów spinowych jest równa energii kwantu  $h\nu = W_{+1/2} - W_{-1/2}$  wystąpi rezonans, objawiający się pochłanianiem energii pola wielkiej częstotliwości. Z rysunku 10 uzyskujemy warunek rezonansu w następującej postaci:

$$h\nu = g \mu_B B . \quad /26/$$



Rys.10. Warunek rezonansu.

Jeżeli do równania /26/ wstawimy wartości liczbowe i odpowiednio przekształcimy to możemy wyznaczyć współczynnik rozszczepienia spektroskopowego

$$g = 0,07145 \times \frac{\nu \text{ [GHz]}}{B \text{ [T]}}. \quad /27/$$

W przypadku swobodnego jonu współczynnik  $g$  jest izotropowy. Otrzymujemy wtedy symetryczne linie EPR dla przypadków, gdy pole krystaliczne jest do pominięcia lub gdy ma ono symetrię regularną.

Wzory /25/ i /26/ są słuszne, jeśli  $g$  jest izotropowe. W wielu przypadkach warunek ten nie jest spełniony i wówczas  $g$  ma postać tensora trzeciego rzędu [56].

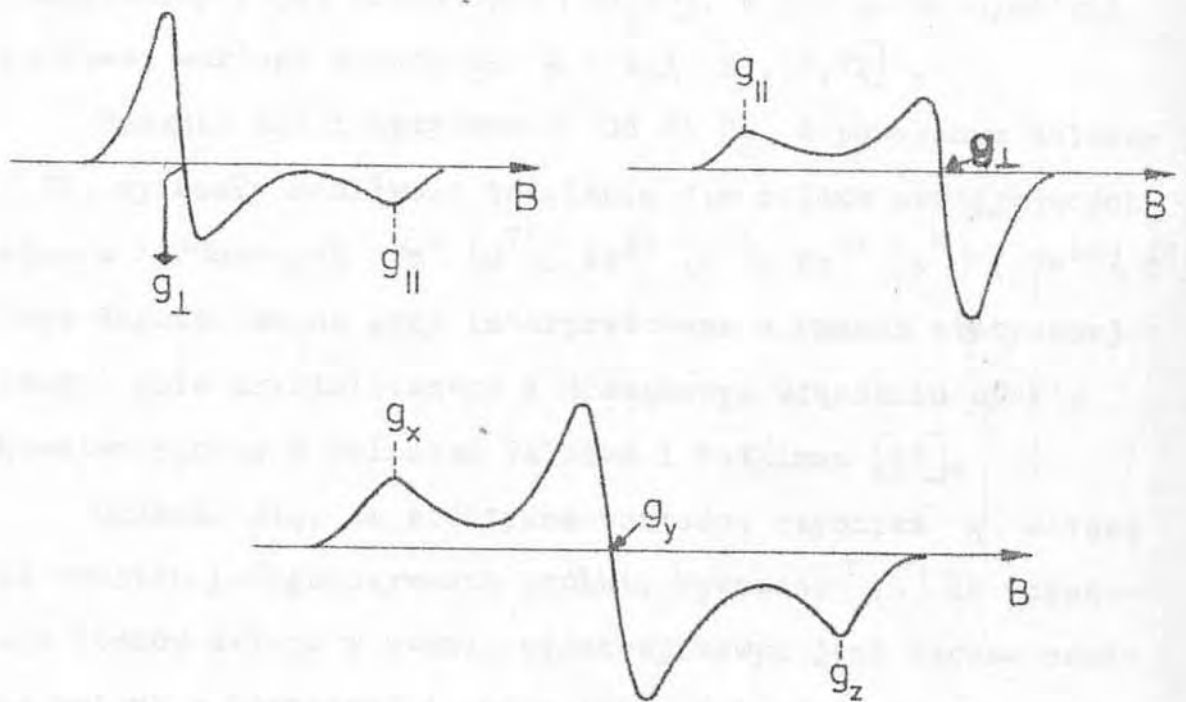
Widma EPR z anizotropią czynnika  $g$  przedstawia rys.11 [57].

Widmo EPR próbek polikrystalicznych powstaje w wyniku nałożenia się dużej liczby pojedynczych linii symetrycznych których położenia określone są przez orientację poszczególnych cząstek względem pola magnetycznego. Obejmuje ono zakres pola magnetycznego odpowiadający wartościom głównym tensora  $\hat{g}$ . Sposoby wyznaczania wartości anizotropowego współczynnika rozszczepienia spektroskopowego z widm EPR próbek polikrystalicznych przedstawione są w pracach [58 - 65].

Obserwowana anizotropia czynnika  $g$  określa charakter otoczenia cząsteczkowego atomu żelaza i może być wykorzystywana do wyznaczania symetrii tego otoczenia. Teoretyczne kształty linii w materiałach polikrystalicznych z  $S = 1/2$  i anizotropią  $g$  przedstawiono w pracy [66].

Odchylenie wartości współczynnika spektroskopowego rozszczepienia od wartości  $g_s = 2,0023$  dla swobodnego

elektronu związane jest z oddziaływaniem spin - orbita.



Rys.11. Widmo EPR z anizotropią czynnika  $g$  dla:

a/ osiowo symetrycznego tensora  $\hat{g}$  uśrednionego

po wszystkich możliwych orientacjach  $g_{\perp} > g_{\parallel}$

b/ osiowo symetrycznego tensora  $\hat{g}$   $g_{\perp} < g_{\parallel}$

c/ w pełni anizotropowego tensora  $\hat{g}$   $g_x > g_y > g_z$  ;

$g_x, g_y, g_z$  reprezentują wartości główne tensora  $\hat{g}$ .

W pracy [21] przedstawiono teoretyczny model określający odchylenie wartości  $g$  od wartości swobodnego elektronu związane z niecałkowitym wygaszeniem orbitalnego momentu pędu i charakteryzujący lokalne otoczenie atomu żelaza.

W większości przypadków żelazo znajduje się w otoczeniu wydłużonego oktaedru z wartością  $g_{\parallel} = 2,00$  oraz  $g_{\perp} = 6,00$ .

Zaobserwowano to dla  $\text{Fe}^{3+}$  w  $\text{PbTiO}_3$  [67] i  $\text{SrTiO}_3$  [68]. Efekt ten był również obserwowany dla związków organicznych hemoglobiny i jej pochodnych [69,70]. W przypadku symetrii rombowej wartość efektywna  $g = 4,3$  [21,71,72].

Badania EPR i optyczne w  $\text{Cd Si P}_2$  dopowowanym żelazem [73] wykazały możliwość istnienia dla żelaza następujących stanów ładunkowych  $\text{Fe}^+$  ( $d^7$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ),  $\text{Fe}^{4+}$  ( $d^4$ ). Dane doświadczalne były interpretowane w ramach statycznej teorii pola krystalicznego i dodatkowym włączeniu efektu kowalencyjnego z obliczeń Vallina i Watkinsa [74].

Okazało się, że efektywne wartości czynnika  $g$  zależą od procesu przygotowywania próbki. Wykazano [75] że położenie atomów żelaza w stanie wysokospinowym jest bardzo czułe na zmiany w bezpośrednim otoczeniu. Związaną tlen z żelazem sugerowane było przez Weissa [76]. Obliczenia teoretyczne [77] potwierdzają ten wniosek. Wprowadzeniu do struktury perowskitu jonu  $\text{Fe}^{3+}$  w miejsce  $\text{Ti}^{4+}$  towarzyszy niedomiar ładunku dodatniego. Kompensacja ładunku innym defektem sieciowym w najbliższym otoczeniu  $\text{Fe}^{3+}$  może wywołać zniekształcenie regularnej symetrii działającego nań pola krystalicznego. Obserwacje takich zniekształceń i próbom wyjaśnienia mechanizmu dystorsji poświęcono dla układów o strukturze perowskitu wiele prac [72,73,78-85]. W ogólnym przypadku w wyniku lokalnej kompensacji ładunku, oprócz widma EPR o symetrii regularnej pojawiają się widma o symetrii osiowej z reguły tetragonalnej lub trygonalnej.

## 2. Szerokość linii rezonansowej.

### 2.1. Zjawisko relaksacji paramagnetycznej.

Zjawisko powrotu dowolnego układu mikroskopowego do stanu równowagi termodynamicznej nazywamy relaksacją. Do opisu relaksacji obok parametrów termodynamicznych, możemy wprowadzić parametry mikroskopowe charakteryzujące oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi elementami układu. Waller [42] pierwszy wykazał, że należy odróżnić dwa efekty czasowe /lub dwa rodzaje relaksacji/. Jeden rodzaj relaksacji odnosi się tylko do układu spinowego - oddziaływanie spin - spin opisujące współdziałanie między poszczególnymi momentami dipolowymi, charakteryzowane jest przez czas relaksacji  $T_2$ . Drugi zaś określa oddziaływanie między układem spinowym a układem drgań sieci kryształu - oddziaływanie spin - sieć opisywane jest przez czas relaksacji  $T_1$ . Czas relaksacji spin - sieć jest to czas potrzebny na zmianę namagnesowania  $M_z$  od zera do wartości o  $1/e$  mniejszej od namagnesowania nasycenia  $M_{zmax}$ . Ale namagnesowanie jest sumą przyczynków pochodzących od poszczególnych spinów i może się ono zmieniać jedynie wtedy jeżeli zmianie ulegają układy spinowe. Towarzyszy temu wymiana energii z otoczeniem, które ogólnie nazywa się siecią. Mikroskopowa definicja czasu relaksacji  $T_1$  to średni czas życia danego stanu spinowego. Na ogół  $T_1$  jest rzędu  $10^{-6}$  s w temperaturze ciekłego azotu i wzrasta do  $10^{-2}$  s w obszarze temperatury ciekłego helu.

W ciałach stałych gdzie jon paramagnetyczny znajduje się w sieci krystalicznej procesy relaksacyjne są określo-

ne przez wzajemne oddziaływanie pola fononowego z układem kwantowym spinów. W polu fononowym kryształu reprezentowane są wszystkie częstotliwości własne kryształu, które możemy traktować jako oscylatory harmoniczne. Największy wpływ na układ spinowy będą miały fonony, których częstotliwość odpowiada różnicy energii między poziomami zeemanowskimi. Występują wtedy procesy jednofononowe.

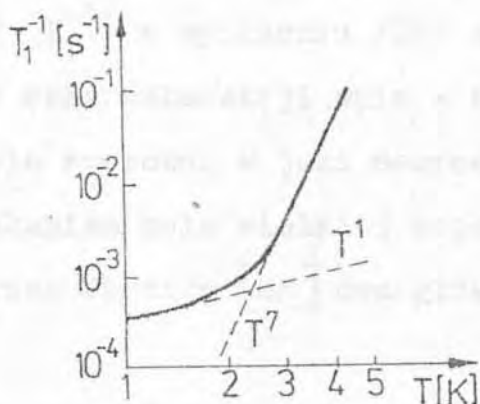
Możliwe są sytuacje, gdy częstotliwość zeemanowska jest równa różnicy energii dwóch fononów i wówczas mówimy o procesach dwu lub wielofononowych.

W kryształach paramagnetycznych nie ma bezpośredniego oddziaływania między siecią i układem spinów, gdyż elektryczne drgania sieci nie mogą wywołać magnetycznych przejść dipolowych. Za Kronigiem [43] i Van Vleckiem [44-46] uważa się, że sieć jest sprzężona z ładunkami elektrycznymi jonu, a więc z jego orbitalnym momentem pędu. Orbitalny moment pędu działa następnie na spinowe stany elektronów poprzez sprzężenie spin - orbita. W ten sposób realizuje się sprzężenie układu spinów z siatką, zwane krótko sprzężeniem spin - siatka.

W modelu tym zakłada się istnienie dwóch mechanizmów: jednofononowego i wielofononowego, dla których teoria przewiduje różną zależność czasu relaksacji spin - sieć od temperatury. W procesie jednofononowym czas relaksacji jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury, a w procesie wielofononowym jest on odwrotnie proporcjonalny do siódmej potęgi temperatury /rys.12/.

Czas relaksacji spinowo - spinowej,  $T_2$ , wynika z oddziaływania między dipolami danego układu i jest miarą

czasu potrzebnego do osiągnięcia przez układ spinowy stanu równowagi. Czas ten jest znacznie krótszy od  $T_1$  i wynosi około  $10^{-10}$  s.



Rys.12. Zależność czasu relaksacji spin - sieć od temperatury [86].

## 2.2. Szerokość linii absorpcji paramagnetycznej.

Szerokość linii jest ważnym parametrem widma EPR. Szerokość linii widmowej, dla wszystkich rodzajów przejść zachodzących w układzie kwantowym jest określona przez rozmycie poziomu wzbudzonego  $\Delta E$ . Naturalna szerokość linii wynikająca z zasady nieoznaczności Heisenberga jest najniższą wartością szerokości linii [87].

$$\Delta \nu = \frac{E}{h} \propto \frac{1}{T_1} \quad ; \quad /28/$$

i jest jednoznacznie określona przez czas relaksacji  $T_1$ .

W ogólnym przypadku szerokość linii EPR można wyrazić za pomocą czasów relaksacji w następujący sposób:

$$\Delta \nu = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} . \quad /29/$$

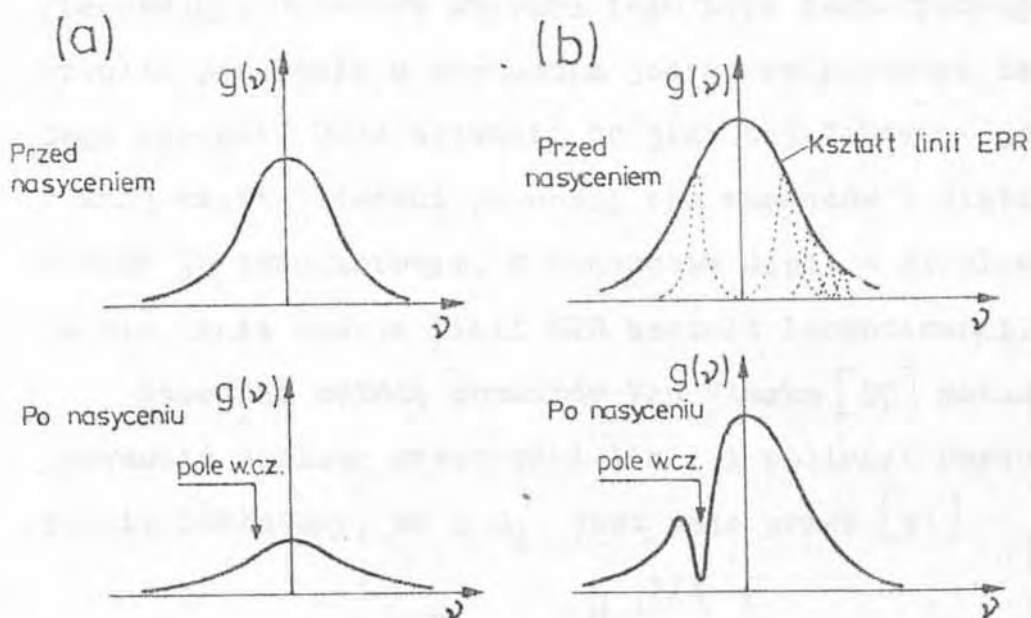
W niskich temperaturach zwykle  $T_2 \ll T_1$  i wówczas można zaniedbać  $T_1^{-1}$  w wyrażeniu /29/ a szerokość linii określa jedynie czas relaksacji spin - spin.

Na podstawie sposobu, w jaki nasycza się linia rezonansowa pod działaniem pola wielkiej częstotliwości zostały wyodrębnione przez Portisa [88] dwa główne rodzaje poszerzenia linii.

Linie poszerzone jednorodnie pochodzą od układu spinowego, w którym poszczególne spiny czy grupy spinów bardzo szybko wymieniają między sobą energię. Nasycenie w dowolnym punkcie linii EPR powoduje zmniejszenie się amplitudy całej linii /rys.13a/. W rezultacie nasycenia linia przyjmuje kształt lorentzowski [56].

Z poszerzeniem niejednorodnym linii rezonansowej mamy do czynienia wówczas, gdy obwiednia linii rezonansowej złożona jest ze zbioru wielu linii indywidualnych składowych tzw. pakietów spinowych nie oddziałujących ze sobą. Nasycenie linii niejednorodnie poszerzonej powoduje "wypalanie dziury" w linii, ponieważ nasycenie w obrębie jednego pakietu nie zmienia nasycenia u innych pakietów spinowych /rys.13b/.

Kształt linii złożonej z wielu pakietów spinowych jest zwykle zbliżony do krzywej Gaussa.



Rys. 13. Nasycenie linii

a/ poszerzonej jednorodnie, b/ poszerzonej nie-jednorodnie.

Szerokość linii zależy od wielu oddziaływań. Omówimy teraz mechanizmy uczestniczące w poszerzeniu linii.

Poszerzenie dipolowe, zwane efektem pola lokalnego. Każdy spin stanowi dipol magnetyczny obdarzony momentem dipolowym  $\mu$ , który wytwarza wokół siebie pole lokalne  $B_{lok} \approx \mu/r^3$  [89] /gdzie  $r$  jest odległością od interesującego nas spinu/. Działanie statyczne polega na tym, że do stałego pola  $B$  dodaje się wektorowo pola lokalne  $B_{lok}$ , które ze względu na ruch cieplny będzie miało gaussowski rozkład kierunków momentów magnetycznych. Kształt linii EPR wywołany statycznym oddziaływaniem dipol - dipol będzie gaussowski.

Moment magnetyczny związany ze spinem wykonuje ruch precesyjny. Składowa zmienna tego pola magnetycznego może wywołać przejście w sąsiednim jonie, co prowadzi do zmiany jego energii. Oddziaływanie to jest najefektywniejsze przy równej częstotliwości precesji obu momentów i dlatego nazywamy je rezonansowym. Rezonansowe dipol - dipolowe poszerzenie linii nadaje linii EPR kształt lorentzowski.

Stosując metodę momentów Van Vlecka [90] można przeprowadzić analizę szerokości linii i obliczyć parametry sieci. Zakładamy, że  $\Delta B_d$  jest dane przez [91]

$$\Delta B_d = \frac{\hbar}{\sqrt{3}} M_2 \left( \frac{M_2}{M_4} \right)^{1/2}, \quad /30/$$

gdzie  $M_2$  i  $M_4$  są odpowiednio drugim i czwartym momentem.  $M_2$  w przypadku próbki polikrystalicznej dany jest przez

$$M_2 = \frac{3}{5} g^4 \mu_B^4 h^{-2} S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6} \quad /31/$$

gdzie  $r_{jk}$  jest odległością najbliższych momentów magnetycznych od rozważanego jonu "j". Wartość sumy w wyrażeniu /31/ jest zależna od symetrii rozkładu sąsiadów. Lösche [92] obliczył drugie momenty dla różnych symetrii. Dla prostej sieci regularnej, biorąc pod uwagę drugich najbliższych sąsiadów drugi moment wyraża wzorem

$$M_2 = 15,122 g^4 \mu_B^4 h^{-2} d^{-6} \frac{S(S+1)}{3}, \quad /32/$$

gdzie  $d$  jest odległością między dwoma najbliższymi sąsiadami magnetycznymi.

Wszelkie procesy, powodujące zmiany pól lokalnych z częstotliwością dostatecznie dużą dla efektywnego uśrednienia, powodują zniekształcenie i zwężenie linii. Do procesów takich należą szybkie zmiany wzajemnego położenia cząstek paramagnetycznych i wymiana niesparowanych elektronów. Siły wymiany są siłami krótkiego zasięgu. W paramagnetykach wymiana zachodzi w izolowanych parach lub niewielkich zespołach spinów, co prowadzi do zwężenia środkowej części linii rezonansowej i rozszerzenia jej "skrzydeł". Dlatego oddziaływanie wymienne, jak to wykazał Van Vleck [90] uwidacznia się tylko w czwartym momencie linii.

Innym mechanizmem zmniejszającym szerokość linii jest wymiana chemiczna. Przechodzenie centrum paramagnetycznego z jednej formy strukturalnej w drugą prowadzi do podobnych efektów jak przy wymianie spinowej. Efektywność poszerzenia linii zależy od szybkości przechodzenia jednej formy w drugą.

Szerokość linii  $\Delta \nu \propto \tau'$  w przypadku silnego oddziaływania między spinami określana jest przez relaksację poprzeczną  $\tau' = T_2$ , zaś w przypadku silniejszego oddziaływania między układem spinów i siecią krystaliczną przez relaksację podłużną  $\tau' = T_1$ . Zwykle mamy do czynienia z sytuacją pośrednią i wówczas szerokość linii EPR określona jest przez oba mechanizmy i opisywana przez wzór /29/.

Pierwszą teorią relaksacji używaną w rezonansie paramagnetycznym była teoria opracowana dla potrzeb relaksacji jądrowej przez Blombergena, Purcella i Pounda [87].

Teoria, która daje dość dobrą zależność czasów relaksacji od temperatury jest teoria Altszulera - Walijewa [93].

Stanowi ona pewną modyfikację teorii Mc Connella - Mc Garveya

[94,95]. Według tej teorii zespół ligandów Mc Connella, sztywno związanych z jonem centralnym, a wykonujący jedynie ruchy pod wpływem zderzeń, został zastąpiony w teorii Altszulera - Walijewa przez układ, w którym ruchy Browna zmuszają do drgań poszczególne ligandy, zmniejszając pole elektryczne działające na jon. Zmiany te, przez elektronowe oddziaływanie spin - orbita, reorientują moment magnetyczny jonu. Drgania ligandów opisuje się za pomocą sześciu współrzędnych normalnych. Szerokość linii jest proporcjonalna do wyrażenia

$$\Delta \nu \propto \exp - \left( \frac{-\delta}{2kT} \right) \operatorname{cth}^2 \left( \frac{\hbar \omega_0}{2kT} \right) \quad /33/$$

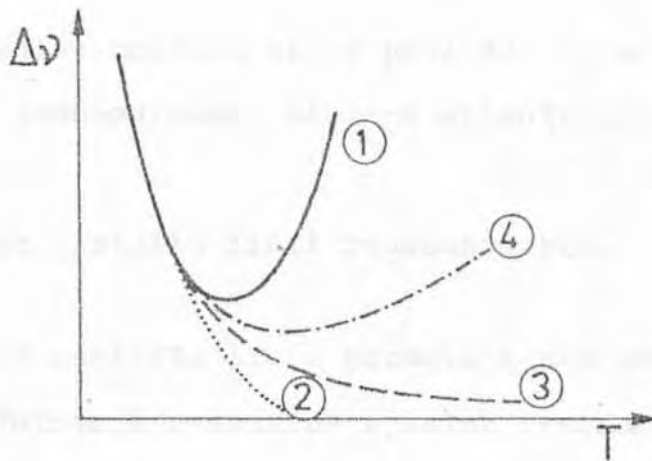
gdzie  $\delta$  jest rozszczepieniem orbitalnych poziomów jonu centralnego wywołanym przez pole o symetrii tetragonalnej. Teoria Altszulera i Walijewa została rozwinięta przez Walijewa i Zaripowa [96]. Uwzględnili oni także anharmoniczność drgań normalnych i uzyskali dobrą zgodność z temperaturową zależnością szerokości linii otrzymaną z doświadczenia. Schematycznie stosowalność powyższych teorii ilustruje rys. 14.

Badania szerokości linii EPR w antyferromagnetykach wykazały, że podstawową rolę w naturze anomalii obserwowanych w pobliżu temperatury Néela odgrywa anizotropia oddziaływań dipol - dipolowych [97-106], Kawasaki [97-101] pokazał, że w pobliżu magnetycznego punktu krytycznego w niskosymetrycznych antyferromagnetykach anizotropia ta powinna być traktowana jako małe zaburzenie i założył, że szerokość linii:

$$\Delta B \propto (T - T_N)^p,$$

/34/

gdzie  $p$  jest wykładnikiem krytycznym.



Rys.14. Schematyczne przedstawienie zależności szerokości linii od temperatury.

1 - przebieg doświadczalny, 2 - teoria Mc Connella,  
3 - teoria Altszulera-Walijewa, 4 - teoria Walijewa-Zaripowa.

Teoria Kawasaki została rozwinięta przez Hubera [107].  
W swoich rozważaniach teoretycznych wyjaśnił on rolę jaką odgrywa anizotropia w punkcie krytycznym anomalnej szerokości linii w antyferromagnetykach. Przyjmuje się, że dominujące oddziaływanie spin - spin jest typu Heisenberga i że źródłem anizotropii jest oddziaływanie dipol - dipolowe. Punktem wyjściowym jest równanie dla szybkości relaksacji w polu zerowym wyprowadzone przez Hubera przy zastosowaniu przybliżenia fazy nieuporządkowanej /RPA/. Przewidział on, że zachowanie krytyczne będzie utrzymane gdy  $1/T_2 \propto \xi^{5/2}$ ,

gdzie  $\xi$  jest promieniem korelacji. Rozdzielając linię na część anomalną i temperaturowo niezależną otrzymamy:

$$\Delta B = B (u_{\parallel} - u_{\perp})^2 \xi^{5/2} \quad /35/$$

gdzie  $B$  wolno zmienia się w pobliżu  $T_N$  a  $u_{\parallel}$  i  $u_{\perp}$  są składowymi jednoosiowego wektora anizotropii.

### 2.3. Analiza kształtu linii rezonansowych.

Badania kształtu linii pozwalają nam uzyskać wiele ważnych informacji o naturze zjawisk rezonansowych. Na podstawie powierzchni zawartej pod krzywą można określić liczbę obiektów uczestniczących w rezonansie a kształt linii jest źródłem informacji o mechanizmie oddziaływania między badanymi obiektami. W spektroskopii rezonansów magnetycznych rozpatruje się głównie tylko dwa typy kształtu linii rezonansowych: gaussowski i lorentzowski.

Krzywa Gaussa i Lorentza, mogą być wyrażone jako funkcje częstotliwości /przy stałym polu magnetycznym  $B$ / lub jako funkcje zmian natężenia pola magnetycznego /przy stałej częstotliwości  $\nu$ /.

Gdy kształt linii jest gaussowski, amplituda absorpcji zmienia się z polem  $B$  w sposób opisany przez funkcję:

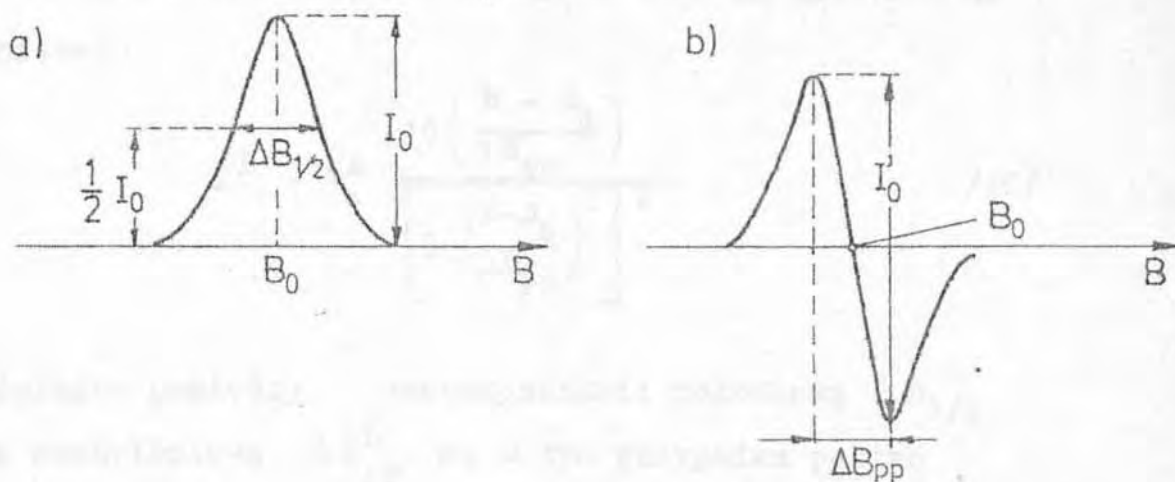
$$I^G = I_0^G \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{B - B_0}{\Delta B_{1/2}^G} \right)^2 \right] \quad /36/$$

gdzie  $B_0$  jest polem rezonansowym, a  $I_0^G$  jest amplitudą

linii rezonansowej dla  $B = B_0$ . Wielkość  $\Delta B_{1/2}^G$  określa szerokość połówkową linii rezonansowej,  $1/2 \Delta B_{1/2}^G$  jest jej półszerokością /rys. 15a/.

Dla krzywej Lorentza amplitudę sygnału opisuje równanie

$$I^L = I_0^L \left[ 1 + \left( \frac{B - B_0}{\Delta B_{1/2}^L} \right)^2 \right]^{-1} \quad /37/$$



Rys. 15. Pojedyncza symetryczna linia EPR  
a/ krzywa absorpcji, b/ pierwsza pochodna  
krzywej absorpcji.

Za pomocą spektrometrów EPR uzyskuje się pochodną linii i dlatego kształt pochodnej odgrywa ważną rolę przy analizie widma. Dla linii Gaussa pochodna funkcji kształtu ma postać

$$I_0^G = I_0^G \sqrt{e} \left( \frac{B - B_0}{\Delta B_{pp}^G} \right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{B - B_0}{\Delta B_{pp}^G} \right)^2 \right] \quad /38/$$

gdzie  $I_o^G$  określa amplitudę pochodnej,  $\Delta B_{pp}^G$  oznacza szerokość nachyleniową linii,  $1/2\Delta B_{pp}^G$  jest półszerokością nachyleniową linii /rys. 15b/.

Między szerokościami połówkową  $\Delta B_{1/2}^G$  i nachyleniową  $\Delta B_{pp}^G$  dla linii Gaussa zachodzi związek [108]:

$$\Delta B_{1/2}^G = (2 \ln 2)^{1/2} \Delta B_{pp}^G \quad /39/$$

Dla linii Lorentza pochodna funkcji kształtu ma postać

$$I^L = I_o^L \frac{16 \left( \frac{B - B_o}{\Delta B_{pp}} \right)}{\left[ 3 + \left( \frac{B - B_o}{\Delta B_{pp}} \right)^2 \right]^2} \quad /40/$$

Związek pomiędzy szerokościami: połówkową  $\Delta B_{1/2}^L$  i nachyleniową  $\Delta B_{pp}^L$  ma w tym przypadku postać

$$\Delta B_{1/2}^L = \sqrt{3} \Delta B_{pp}^L \quad /41/$$

Jednym ze sposobów badania linii rezonansowej jest metoda momentów, która została najpełniej rozwinięta przez Van Vlecka [90]. Moment n-tego rzędu linii symetrycznej definiuje się w następujący sposób [108]:

$$\langle B^n \rangle = \frac{B_j - B_{j-1}}{S} \sum_{j=1}^m (B_j - B_o)^n I_j, \quad /42/$$

zaś jego postać całkową można zapisać w postaci

$$\langle B^n \rangle = \begin{cases} 0 & \text{dla nieparzystych } n \\ \frac{2}{S} \int_0^{\infty} (B - B_0)^n I \, dH & \text{dla parzystych } n \end{cases} \quad /43/$$

gdzie  $S$  - powierzchnia zawarta pod krzywą, zwana niekiedy intensywnością całkową lub integralną.  $I_j$  - jest amplitudą sygnału w polu o natężeniu  $B_j$ .

Intensywność całkową definiuje się w następujący sposób

$$S = \sum_{j=1}^m I_j (B_j - B_{j-1}) . \quad /44/$$

Intensywność całkową sygnału rezonansowego możemy wyznaczyć posługując się pochodną linii absorpcji  $I'_j$

$$S = (B_j - B_{j-1})^2 \sum_{j=1}^m j I'_j . \quad /45/$$

Dokładność obliczenia intensywności jest tym większa im mniejsze są przedziały  $B_j - B_{j-1}$ .

Nieparzyste momenty zanikają dla linii symetrycznych.

Obliczenia ich dla linii niesymetrycznych zostały szczegółowo opisane przez Poole'a [108].

Ogólnie przyjętym i najprostszym sposobem określenia kształtu linii jest porównanie zapisu badanej linii z linią teoretyczną obliczoną dla tych samych parametrów  $I'_0$  i  $\Delta B_{pp}$  [108]. Do tego celu wykorzystujemy dane w tabeli 4. na podstawie, której ustala się oczekiwane wartości dla linii kształtu Gaussa i Lorentza. Otrzymane w ten sposób punkty nanosimy na krzywą doświadczalną.

Tabela 4. Amplitudy pochodnych linii rezonansowej.

$\frac{B - B_0}{\Delta B_{pp}}$	Amplituda $I'$	
	Kształt Gaussa	Kształt Lorentza
0	0,0000	0,0000
0,5	0,7275	0,7574
1	1,0000	1,0000
1,5	0,8029	0,8701
3 <sup>1/2</sup>	-	-
2	0,4461	0,6531
3	0,0549	0,3333
4	0,0022	0,1773
5	$3 \cdot 10^{-5}$	0,1020
6	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,0631
7	-	0,0414
8	-	0,0285
9	-	0,0204
10	-	0,0151

#### IV. REZONANS ANTYFERROMAGNETYCZNY /AFMR/

Antyferromagnetyki opisuje się zwykle przy pomocy dwóch wektorów namagnesowania  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  zgodnie z prostym modelem dwóch podsieci magnetycznych. Badania teoretyczne nad rezonansem w antyferromagnetyku z dwoma podsieciami zostały zapoczątkowane w 1951r. [109, 110]. Dalsze rozważania przeprowadzimy dla antyferromagnetyka z symetrią osiową.

Energię /a dokładniej potencjał termodynamiczny/ pełnego układu spinów elektronów i jąder /opisywany przy pomocy dwóch wektorów namagnesowania  $\vec{m}_1$  i  $\vec{m}_2$  / można w tym przypadku zapisać w postaci [111] :

$$H = H_0 + J_0 \vec{M}_1 \vec{M}_2 + \frac{1}{2} a (M_{1z} + M_{2z})^2 + \frac{1}{2} b (M_{1z} - M_{2z})^2 + A_0 (\vec{M}_1 \vec{m}_1 + \vec{M}_2 \vec{m}_2) - (\vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{m}_1 + \vec{m}_2) H. \quad /46/$$

We wzorze tym drugi człon ze stałą  $J_0 > 0$  reprezentuje energię wymienną, a trzeci i czwarty człon - energię anizotropii magnetycznej antyferromagnetyka; następnie dwa człony to energia oddziaływania nadsubtelnego i energia w polu zewnętrznym. Układ współrzędnych wybrano tak, aby jego oś Z pokrywała się z kierunkiem głównej osi symetrii kryształu.

W kryształach jednoosiowych mogą występować dwa stany antyferromagnetyczne: stan, w którym oś antyferromagnetyzmu /definiowana jako oś wektora  $\vec{L} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2$  w położeniu równowagi/ pokrywa się z główną osią symetrii kryształu, i stan, w którym obie te osie są do siebie prostopadłe, tak

że wektor  $\vec{L}$  leży w płaszczyźnie bazy. Pierwszy z tych stanów  $\vec{L} \parallel \vec{Z}$  występuje w przypadku, gdy stała anizotropii  $b < 0$ , a drugi  $\vec{L} \perp \vec{Z}$ , gdy  $b > 0$ .

W stanie  $\vec{L} \parallel \vec{Z}$  /stany z "osią łatwego magnesowania"/ obie częstości własne drgań momentów  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  mają wartość rzędu

$$\omega_{EA} = |\chi_e| (2H_E H_A)^{1/2} \quad , \quad /47/$$

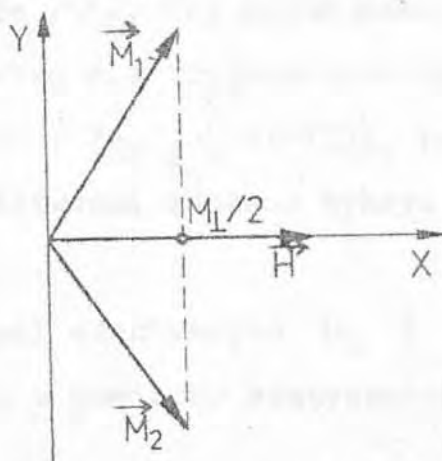
gdzie  $H_E = 2J_0 M_0$  oznacza pole wymienne o wartości rzędu  $10^{-5} - 10^{-7}$  Oe, a  $H_A = 2bM_0$  - pole anizotropii magnetycznej rzędu  $10^2 - 10^4$  Oe.  $M_0$  oznacza tu moduł wektora magnetycznego jednej podsieci  $M_1^2 = M_2^2 = M_0^2$ . Z chwilą gdy równanie /47/ jest dokładnie spełnione pojawia się absorpcja rezonansowa: zjawisko to nazywa się czasem rezonansem orientacji [112].

Przypadek, gdy pole  $H$  przyłożone jest prostopadle do kierunku łatwego magnesowania, również jest interesujący. W stanie  $\vec{L} \perp \vec{Z}$  /stan typu "płaszczyzna łatwego magnesowania" PŁM/ jedna z gałęzi widma antyferromagnetycznego /odpowiadająca drganiom  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  w płaszczyźnie bazy/ ma częstość znacznie mniejszą dzięki temu, że anizotropia w płaszczyźnie bazy może być wielkością bardzo małą. Konfigurację wektorów namagnesowania:  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  w położeniu równowagi dla antyferromagnetyka typu PŁM przedstawia rys.16.

Częstości rezonansu antyferromagnetycznego w rozpatrywanym przypadku dane są wzorami [113]:

$$\omega_1 = |\chi_e| H \quad , \quad /48/$$

$$\omega_2 = \omega_{EA} \left[ 1 - (H/H_E) \right]^{1/2} \quad /49/$$



Rys.16. Konfiguracja wektorów namagnesowania  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  w położeniu równowagi dla antyferromagnetyka typu PFM.

Niektóre antyferromagnetyki typu PFM wykazują w stanie antyferromagnetycznym słaby ferromagnetyzm spowodowany niewielkim odstępstwem momentów magnetycznych podsięci  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  /rys.16/ od ścisłej antyrównoległości spowodowanej występowaniem wewnętrznych pól magnetycznych [114-116]. Dla trygonalnego antyferromagnetyka ze słabym ferromagnetyzmem częstości gałęzi odpowiadające dwóm różnym typom drgań momentów magnetycznych można przedstawić w postaci wyrażeń [113, 117-119].

$$\omega_1 = \left| \chi_e \left[ H (H + H_D) - 2 H_E H_{A'} \right] \right|^{1/2} \quad /50/$$

$$\omega_2 = \left| \chi_e \left[ 2 H_E H_A + H_D (H_D + H) \right] \right|^{1/2}, \quad /51/$$

gdzie  $H_A$  i  $H_{A'}$  są polami anizotropii odpowiednio wzdłuż kierunku [111] i w płaszczyźnie (111), a  $H_D$  - efektywne pole Działoszyńskiego - Moriya. Ponieważ  $H_{A'}$  jest zwykle

małe, równanie /50/ określa znacznie mniejszą częstotliwość niż równanie /51/. Typ drgań małej częstotliwości zaobserwowano tylko dla trygonalnych antyferromagnetyków  $Mn CO_3$  [120] i  $\alpha - Fe_2O_3$  [121-123], podczas gdy drgania wielkiej częstotliwości zdołano wykryć tylko dla  $Mn CO_3$  [124,125] .

Wielkości pól efektywnych  $H_E$  i  $H_D$  mogą być otrzymane niezależnie z pomiarów statycznych [126] :

$$H_E = M_0 / \chi_{\perp} ; \quad H_D = \sigma / \chi_{\perp} \quad /52/$$

gdzie  $\sigma$  - spontaniczny moment magnetyczny,

$\chi_{\perp}$  - podatność w płaszczyźnie głównej.

## V. METODYKA DOŚWIADCZALNA

Widma EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  rejestrowano przy pomocy mikrofalowego spektrometru odbiciowego na pasmo X. Pomiaru statycznej podatności magnetycznej wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na wadze magnetycznej, której działanie oparte jest na metodzie Faradaya. Badanie struktury krystalicznej i magnetycznej  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wykonano metodą dyfrakcji neutronów w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku.

### 1. Przygotowanie próbek i dane strukturalne.

Polikrystaliczny  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  otrzymano na drodze syntezy w fazie stałej stosując zwykłą technologię ceramiczną [10,127]. Jako substratów użyto  $\text{PbO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  każdy o stopniu czystości cz.d.a., które zmieszano w stosunkach stechiometrycznych w moździerzu agatowym w ciągu 3h. Następnie proszek prasowano pod ciśnieniem  $588 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$  stosując jako lepiszcze alkohol poliwinilowy. Syntezę żelazoniobianu ołowiu wykonano w temperaturze 1070 K w ciągu 3h. Następnie po ponownym zmieleniu w ciągu 3h i uformowaniu w próbkę spieczono w temperaturze 1300 K przez pół godziny w atmosferze powietrza i po tym wolno ochłodzono do temperatury pokojowej.

Podjęto również hodowlę monokryształów  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ . Otrzymywanie monokryształów  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  oparte było na metodzie Remejki [128-130].

Monokryształy  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wyrastały w tyglu platynowym

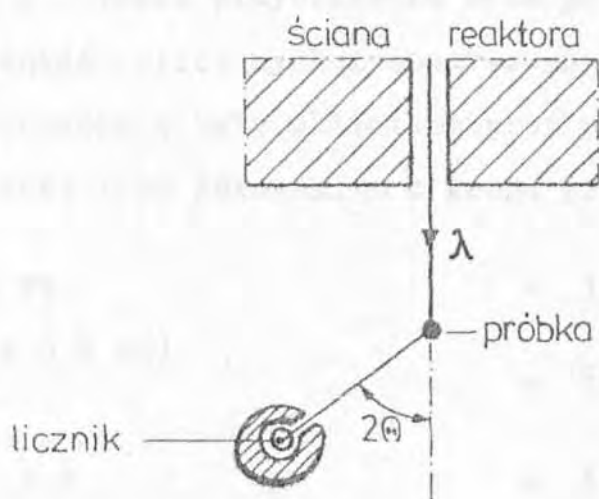
o pojemności 50 ml z roztworu  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  z topnikami  $\text{PbO} - \text{PbCl}_2$ . Związek  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  był wstępnie syntetyzowany w 1120 K w postaci ceramiki w ciągu 2h. Następnie dokładnie zmielony. Stosunek  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  do topnika wynosił 1:5 a stosunek  $\text{PbO} : \text{PbCl}_2$  w topniku wynosił 1:4. Maksymalna temperatura dla wzrostu monokryształów żelazoniobianu ołowiu była 1370 K z utrzymaniem jej przez 2h. Szybkość obniżenia temperatury wynosiła 15 deg/h. Otrzymane kryształy były koloru czarnego i miały kształt płytek o krawędzi  $3 \times 10^{-4} \text{m}$ .

Wyznaczona dla próbki polikrystalicznej  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  gęstość metodą piknometryczną wynosiła  $(7,95 \pm 0,01) \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

Badanie struktury krystalicznej  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wykonano metodą dyfrakcji neutronów w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku.

Widma dyfrakcji neutronów w temperaturze 300 K były otrzymane w funkcji kąta ugięcia Bragga przy pomocy dyfraktometru neutronów ND-500.

Schemat układu dyfraktometru pokazany jest na rys. 17.



Rys. 17. Schemat układu dyfraktometru.

Wiązka neutronów rozpraszana jest na próbce polikrystalicznej. Ugięte neutrony trafiają do ustawionego pod stałym kątem  $2\theta$  licznika. Gdy spełnione zostaje prawo Bragga

$$\lambda_{hkl} = 2 d_{hkl} \sin \theta, \quad /53/$$

/gdzie  $d_{hkl}$  - odległość między płaszczyznami określonymi przez wskaźniki Müllera  $hkl$ / do licznika trafiają neutrony o długości  $\lambda_{hkl}$ , przy której występuje refleks o wskaźnikach  $hkl$ .

Źródłem neutronów był reaktor "EWA". W doświadczeniach nad dyfrakcją neutronów było stosowane monochromatyczne promieniowanie o długości fali  $\lambda = (1,324 \pm 0,001) \times 10^{-10} \text{ m}$ . Objętość materiału polikrystalicznego do pomiarów neutronograficznych wynosiła około  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ .

Analiza neutronograficzna widm otrzymanych w 300 K pokazuje, że dla kątów Bragga od  $15^\circ$  do  $50^\circ$  występuje sześć refleksów jądrowych. Oznaczenia refleksów dokonano przyjmując komórkę jednostkową typu perowskitu z  $a_0 = 4,016 \times 10^{-10} \text{ m}$ . Takie przybliżenie było potwierdzone przez dobrą zgodność obliczonych i obserwowanych natężeń refleksów I. Wartości I były obliczone przy przyjęciu struktury krystalicznej typu perowskitu z grupą przestrzenną  $Pm\bar{3}m$

z 1 Pb  
(0,5 Fe + 0,5 Nb)

w 1(a) 0, 0, 0;

w 1(b) 1/2, 1/2, 1/2;

3 O

w 3(c) 1/2, 1/2, 0;

1/2, 0, 1/2;

0, 1/2, 1/2;

Podstawowym założeniem powyższego modelu jest rozkład statystyczny jonów  $Fe^{3+}$  i  $Nb^{5+}$  w położeniu 1(b). To założenie okazało się uzasadnione ponieważ czynnik rozbieżności  $R = (\sum |I_{obs} - I_{obl}| / \sum I_{obs}) \times 100$  dla sześciu jądrowych refleksów mierzonych w temperaturze 300 K wynosi 6,6% co wynika z tabeli 5.

Tabela 5. Obserwowane i obliczane natężenie refleksów dla  $Pb_{0,5} Nb_{0,5} O_3$  w 300 K.

{h k l}	$I_{obs}$	$I_{obl}$
100	2,27	1,32
110	17,74	16,99
111	24,28	27,38
200	71,98	73,92
210	5,89	5,30
211	36,72	33,98

W celu sprawdzenia trwałości składu stechiometrycznego materiału polikrystaliczny poddawano obróbce termicznej w następujący sposób: próbki wygrzewano w temperaturze 1070 K w ciągu pół godziny i po tym

- 1/ przez szybkie ochłodzenie ich w temperaturze ciekłego azotu uzyskano próbki hartowane,
- 2/ przez wolne chłodzenie ich do temperatury pokojowej otrzymano próbki wolno chłodzone,
- 3/ próbkę po zmieleniu w moździerzu agatowym i umieszczeniu w fiolce kwarcowej odpompowano do ciśnienia  $133 \times 10^{-5}$  Pa i następnie poddano obróbce termicznej, w sposób opisany powyżej dla próbki wolno chłodzonej, otrzymując próbkę odpompowaną - wolno chłodzoną.

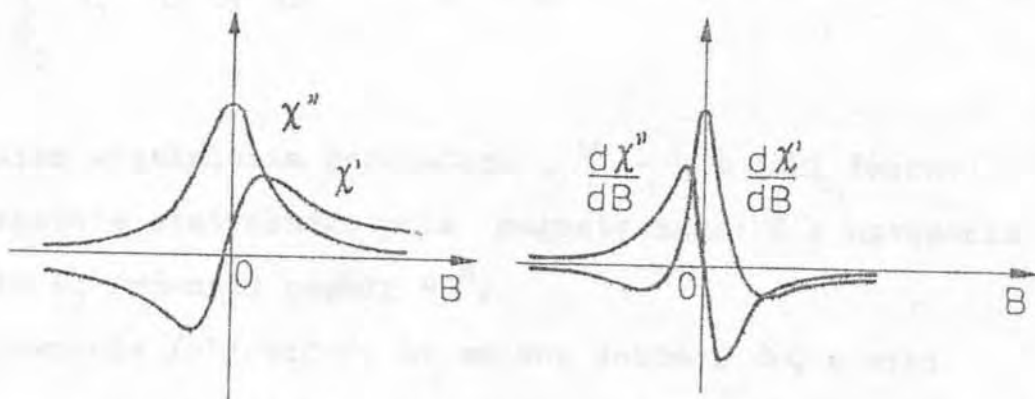
## 2. Spektrometr mikrofalowy do badań EPR.

### 2.1. Zasada działania i schemat blokowy.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny polega na selektywnym pochłanianiu energii fal elektromagnetycznych przez układy cząstek z nieskompensowanym momentem magnetycznym. Rezonansowe pochłanianie energii pola wysokiej częstotliwości /w.cz./ przy przejściu układu elektronowego na wzbudzony poziom energetyczny jest rejestrowane jako sygnał EPR przez układ detekcji. Z podstawowego równania /26/ wynika, że widmo EPR można badać w dwojaki sposób: a/ zmieniając częstotliwość przy ustalonym polu magnetycznym oraz b/ zmieniając pole magnetyczne przy ustalonej wartości częstotliwości. Ponieważ źródła promieniowania pracujące w tym obszarze częstotliwości mają dość ograniczony zakres jej zmienności, więc rezonans przeprowadza się na ogół przy ustalonej częstotliwości, a wielkością zmienną jest pole magnetyczne.

Makroskopową wielkością fizyczną ulegającą zmianie w czasie rezonansu jest podatność magnetyczna  $\chi$ , którą przy badaniu zjawisk dynamicznych w stałym polu magnetycznym dogodnie jest rozpatrywać jako wielkość zespoloną  $\chi = \chi' - i\chi''$ . Składowa namagnesowania zmieniająca się zgodnie w fazie z polem, określona jest podatnością dynamiczną  $\chi'$  a pochłanianie energii zmiennego pola przez paramagnetyk - współczynnikiem  $\chi''$ . Zadanie teorii pochłaniania paramagnetycznego i dyspersji stanowi ustalenie zależności współczynników  $\chi'$  i  $\chi''$  od przyłożonego pola statycznego i częstotliwości pola zmiennego.

Mimo, że sygnały  $\chi'(B)$  i  $\chi''(B)$  zawierają jednakową ilość informacji fizycznych, dotychczas w spektroskopii mikrofalowej rejestruje się przeważnie funkcję  $\chi''(B)$ . /rys.18/



Rys.18. Zmiany składowych dynamicznej podatności magnetycznej w funkcji pola magnetycznego /przy stałej częstotliwości/:

- a/ sygnał absorpcji  $\chi''$  i dyspersji  $\chi'$ ,
- b/ pierwsze pochodne sygnałów absorpcji i dyspersji.

W przypadku rezonansu, dla którego spełnione jest ściśle równanie /26/ próbka pochłania część energii z pola mikrofalowego i wówczas detektor wraz ze wzmacniaczem i rejestratorem wykaże odpowiedni spadek w odbieranej energii. Rezonansowemu pochłanianiu energii wysokiej częstotliwości towarzyszy zmiana dobroci wnęki  $\Delta Q$  oraz jej częstotliwości rezonansowej  $\omega_r$  [131, 132] :

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) + i \frac{2(\Delta\omega_r)}{\omega_r} = 4\pi i (\chi' - i\chi'') \frac{\int_{V_1} H_1^2 \sin^2 \varphi dx dy dz}{\int_{V_2} H_1^2 dx dy dz}, \quad /55/$$

gdzie  $V_1$  - objętość próbki,  $V_2$  - objętość rezonatora,  
 $H_1$  - natężenie pola magnetycznego wysokiej częstotliwości,

$$\frac{\int_{V_1} H_1^2 \sin^2 \varphi \, dx \, dy \, dz}{\int_{V_2} H_1^2 \, dx \, dy \, dz} = \eta \quad \text{i nazywa się współczyn-}$$

nikiem wypełnienia rezonatora,  $\varphi$  - kąt jaki tworzy  
natężenie statycznego pola magnetycznego  $H$  i natężenie  
pola  $H_1$  /równy z reguły  $90^\circ$ /

Z równania /55/ widać, że zmianę dobroci  $\Delta Q$  a więc  
absorpcję energii mikrofalowej powoduje składowa urojona  
 $\chi''$ , a zmianę częstości rezonansowej, wnęki  $\omega_r$ , a więc  
dispersję - składowa rzeczywista  $\chi'$ .

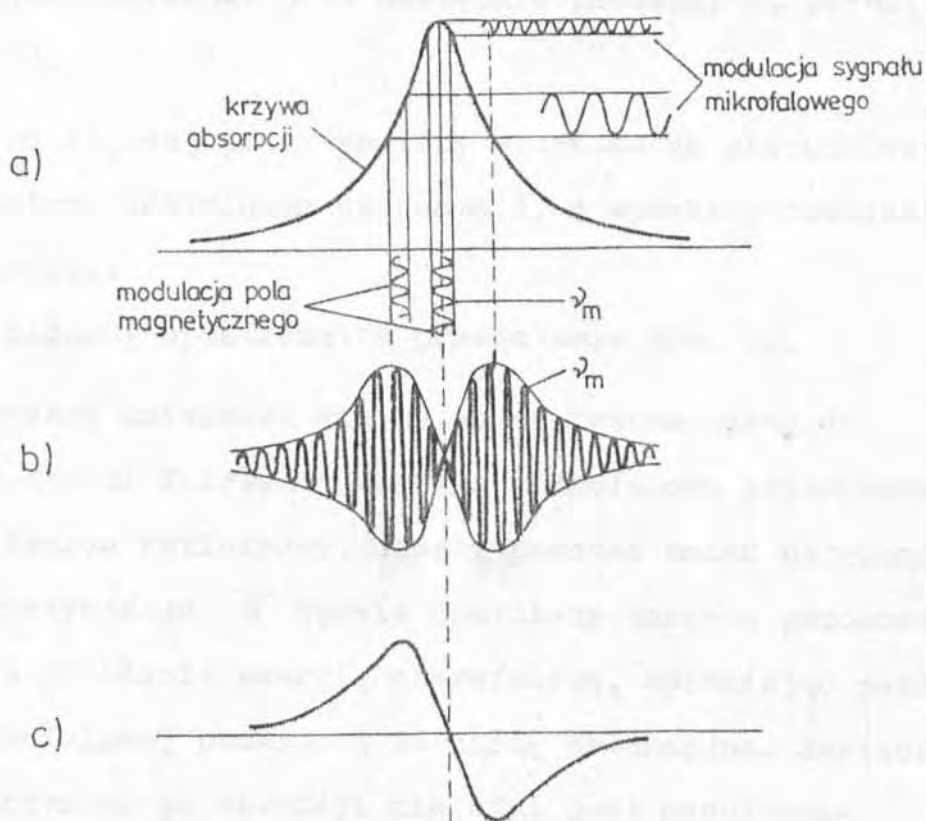
Rejestracja widma EPR polega na badaniu zmian  $\chi''$  jako  
funkcji natężenia pola magnetycznego przy stałej często-  
tliwości fali elektromagnetycznej padającej na próbkę.  
Zależność tą można wyznaczyć z pomiaru mocy mikrofalowej  
przechodzącej lub odbitej od wnęki rezonansowej.  
Moc pochłanianą przez próbkę określamy równaniem:

$$P_r = 0,5 \omega \int_{V_{pr}} \chi'' H_1^2 \, dV, \quad /56/$$

gdzie  $\omega$  - częstość kątowna drgań promieniowania mikro-  
falowego,  $H_1$  - natężenie mikrofalowego pola magnetycz-  
nego,  $V_{pr}$  - objętość próbki.

W celu zwiększenia czułości spektrometru /stosunku  
sygnał - szum/ stosuje się detektor sygnału mikrofalowego  
z podwójną modulacją pola magnetycznego. Na rys. 19

przedstawiono zasadę podwójnej modulacji. Polega ona na nałożeniu na statyczne pole lub wolno zmieniające się pole magnetyczne  $B$  wewnątrz dodatkowego szybkozmiennego pola sinusoidalnego o częstotliwości  $\nu_m$ . Amplituda powolnej modulacji jest większa od szerokości badanej linii rezonansowej, natomiast amplituda szybkiej modulacji powinna być 10 razy od niej mniejsza. Spełnienie tego warunku gwarantuje poprawne odwzorowanie sygnału EPR.



Rys. 19. Zasada podwójnej modulacji pola magnetycznego.

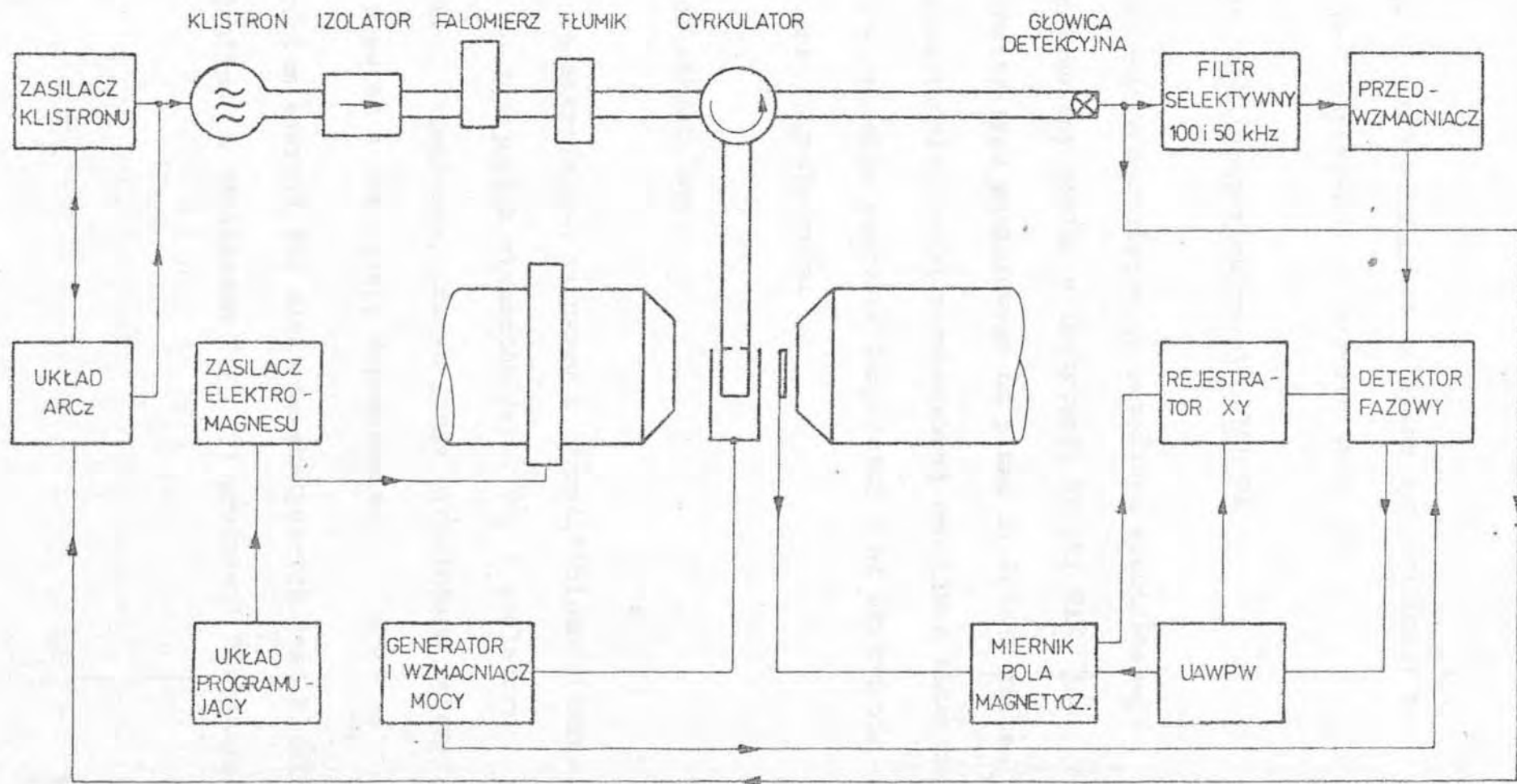
- a/ krzywa absorpcji rezonansowej modulowana przebiegiem sinusoidalnym o częstotliwości  $\nu_m$ ,
- b/ obraz tej linii uzyskany po wzmocnieniu selektywnym,
- c/ sygnał EPR po detekcji synchronicznej.

Po detekcji uzyskujemy sygnał, którego amplituda jest proporcjonalna do  $d\chi''/dH$  a więc jest ona pochodną sygnału absorpcyjnego [108]. Po wzmacnieniu w przedwzmacniaczu /rys. 20 / sygnał jest następnie doprowadzony do detektora synchronicznego, którego częstotliwość odniesienia jest również  $\nu_m$ . Po detekcji synchronicznej napięcia o częstotliwości  $\nu_m$  uzyskujemy krzywą, która jest pierwszą pochodną sygnału absorpcji /rys. 19c /. Sygnał EPR po detekcji synchronicznej jest następnie podawany na rejestrator /rys. 20 /.

W niniejszej pracy pomiary wykonano na mikrofalowym spektrometrze odbiciowym na pasmo X, o wysokiej czułości i stabilności.

Schemat blokowy spektrometru przedstawia rys. 20.

Badaną próbkę umieszcza się we wnęce rezonansowej do której dochodzi falowodem energia mikrofalowa generowana przez klustron refleksowy. Jeżeli podczas zmian natężenia pola magnetycznego  $\vec{H}$  będzie spełniony warunek rezonansu, to próbka pochłonie energię mikrofalową, zmieniając poziom mocy mikrofalowej padającej na diodę detekcyjną. Napięcie stałe otrzymane po detekcji mikrofal jest modulowane z częstością drugiej modulacji. Po wzmacnieniu w przedwzmacniaczu, a następnie wzmacniaczu selektywnym nastrojonym na częstość tej modulacji - następuje powtórna detekcja sygnału w detektorze synchronicznym, którego częstotliwość odniesienia jest równa  $\nu_m$ . Otrzymujemy w ten sposób składo-



Rys.20. Schemat blokowy spektrometru EPR OX-1

wą stałą. Po przejściu przez detektor synchroniczny sygnał EPR jest zapisywany na rejestratorze XY.

## 2.2. Dane techniczne spektrometru EPR OX 1

Spektrometr magnetycznego rezonansu elektronowego OX-1 skonstruowany został w Instytucie Fizyki UAM. Jest to spektrometr typu odbiciowego na pasmo X. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej wnęki rezonansowej umożliwia badanie widma EPR w szerokim zakresie temperatur i od orientacji próbki w polu magnetycznym.

### 2.2a. Blok mikrofalowy.

Linia mikrofalowa na pasmo X /prod."Unipan"/ składa się z następujących elementów /rys. 20/ : izolatora ferrytowego, falomierza, precyzyjnego cyrkulatora ferrytowego, głowicy detekcyjnej, dopasowania.

Źródłem energii fal elektromagnetycznych jest klistron firmy "Philips" z zasilaczem /typ 191 produkcji "Unipan/

## 2.2b. Układ automatycznej regulacji częstotliwości klistronu /ARCz/

Jak wynika z równania /55/ EPR może spowodować przesunięcie częstotliwości, wówczas każde takie zmiany będą wywoływały albo nieautentyczne sygnały albo wzrost poziomu szumów. Z tego względu ważna jest stabilizacja częstotliwości klistronu w czasie rejestracji sygnału rezonansowego. W spektrometrze OX-1 stosuje się automatyczną regulację częstotliwości /ARCz/.

Przedwzmacniacz i detektor synchroniczny /typ 232 B, prod. "Unipan"/ wzmacniają maksymalnie sygnał EPR. Sygnał ten jest podawany następnie na rejestrator /typ KSY -4 prod. radzieckiej/ i zapisywany na taśmie.

## 2.2c. Blok pola magnetycznego.

Częstotliwość pracy spektrometru EPR jest narzucana przez wnękę rezonansową, której częstotliwość własną można zmieniać w niewielkich granicach /ok. 400 MHz/. Z tego względu musi ulegać zmianie pole magnetyczne. Wymagane natężenia pola magnetycznego są narzucone przez częstotliwość własną wnęki rezonansowej i wartości współczynnika  $g$  badanej próbki. W spektrometrze OX-1 skonstruowano elektromagnes na zakres pól  $0 \div 0,58$  T o wysokiej stabilizacji i jednorodności. Zasilacz elektromagnesu /typ SPR-4, produkcji Zakładów Aparatury Pomiarowej "Radiopan"/ zapewnia wysoką stabilność pola magnetycznego i umożliwia jego płynne zmiany w czasie z możliwością dużego wyboru zakresu i tempa tych zmian. Dużą dokładność wyników zapewnia

automatyczny pomiar pola magnetycznego z równoczesnym nanoszeniem /znaczkowaniem/ jego wartości na taśmę rejestratora przez jądrowy magnetometr skonstruowany w Instytucie Fizyki UAM [134,135],

Dane techniczne spektrometru typu OX - 1

Czułość	$10^{13} \frac{\text{spin}}{\text{mT}}$
Blok mikrofalowy	
Zakres roboczych częstotliwości klistronu	$8,7 \div 9,6 \text{ GHz}$
Wnęka rezonansowa - cylindryczna, odbiciowa, mod	$\text{TE}_{011}$
Dobroć wnęki nieobciążonej	12 000
Częstotliwość rezonansowa wnęki	$8,6 - 9,6 \text{ GHz}$
Zakres temperatur wnęki	$77 \div 600 \text{ K}$
Maksymalna moc mikrofalowa padająca na próbkę	50 mW
Układ automatycznej regulacji częstotliwości klistronu ARCz	
Częstotliwość modulacji częstotliwości klistronu	29,6 kHz
Amplituda modulacji napięcia reflektora	$0,1 \div 5 \text{ mV}$
Maksymalny sygnał błędu podawany na reflektor	$\pm 5 \text{ V}$

Blok pola magnetycznego

Elektromagnes

- średnica nabiegunków 200 mm
- szczelina elektromagnesu 54 mm
- rezystancja 4  $\Omega$

Zasilacz elektromagnesu

- moc 360 W

Maksymalne pole magnetyczne 0,58 T

Miernik pola magnetycznego  
/magnetometr jądrowy/

- zakres pomiarowy /w 3 podzakresach/ 0,15 - 0,6 T
- rozdzielczość 0,01 mT
- czas martwy 100 ms

Blok "drugiej modulacji"

Częstotliwość 100 kHz

Maksymalna amplituda /pik - pik/

we wnęce 0,15 mT

### 2.3. Pomiar parametrów rezonansowych.

Widma EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  rejestrowano na spektrometrze mikrofalowym na pasmo  $X/\lambda = 3 \text{ cm}$  / opisany powyżej. Parametry rezonansowe  $B_0$  i  $\Delta B_{pp} \equiv \Delta B$  wyznaczano w sposób przedstawiony na rys. 15 b. Pole magnetyczne mierzone było w sposób automatyczny za pomocą magnetometru NMR z dokładnością 0,1 mT a częstotliwość za pomocą mikrofalowego falomierza wńękowego z dokładnością  $\pm 0,01 \text{ GHz}$ . Znaczkii wartości pola magnetycznego na taśmie rejestratora były robione co 10 mT z dokładnością  $\pm 0,1 \text{ mT}$ . Jako widmo porównawcze /wzorcowa intensywność/ stosowano jedną z linii  $\text{Cr}^{3+}$  w rubinie. Wzorcem służącym do wyznaczania współczynnika  $g'$  był dwufenylopikrylohydrazyl /DPPH/, którego współczynnik  $g = 2,0036 [108,133]$ . Wszystkie linie badanego związku oraz linie wzorcowe rejestrowano na rejestratorze X Y w postaci pierwszej pochodnej linii pochłaniania EPR.

Temperatura była wyznaczona z pomiaru napięcia termoelektrycznego miedź - konstantan na woltomierzu cyfrowym z dokładnością  $\pm 0,1 \text{ K}$ .

### 3. Pomiar statycznej podatności magnetycznej

Dla polikrystalicznych próbek  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wykonano pomiary statycznej podatności magnetycznej w zakresie temperatur 77 K do 600 K. Pomiary wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na wadze magnetycznej, której działanie oparte jest na metodzie Faradaya. Przed pomiarem aparatura była kalibrowana na podstawie

pomiaru znanej podatności tlenku erbu /  $\text{Er}_2\text{O}_3$  / ,

$\chi_m = 189 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  [136]. Temperatura była wyznaczana z pomiaru napięcia termoelektrycznego termopary miedź - konstantan na woltomierzu cyfrowym z dokładnością  $\pm 0,1 \text{ K}$ . Odczytu temperatury dokonywano przy wyłączonym polu magnetycznym.

Podatność magnetyczną  $\chi_m$  w danej temperaturze obliczano ze wzoru:

$$\chi_m = \frac{F}{m(H \frac{\partial H}{\partial z})_{WZ}} \quad /57/$$

gdzie  $F$  - siła działająca na szalkę wagi z próbką

$m$  - masa próbki

$\frac{\partial H}{\partial z}$  - gradient pola w kierunku osi  $z$

Wstępne pomiary podatności magnetycznej wykonano w temperaturze pokojowej w polu  $0,3$  ;  $1$  i  $1,1 \text{ T}$ . Stwierdzono, że podatność nie zależy od wielkości przyłożonego pola i dalsze pomiary wykonano w polu  $B = 1 \text{ T}$ .

#### 4. Ocena niepewności pomiarowych.

Z pomiarów EPR wyznaczono pole rezonansowe  $B_0$ , szerokość nachyleniową linii  $\Delta B_{pp}$  i współczynniki rozszczepienia spektroskopowego  $g$ . Widma EPR rejestrowano na taśmie rejestratora z równoczesnym nanoszeniem na nią znaczków odpowiadających określonym wartościom indukcji magnetycznej  $B$ . Dokładność odczytu dla miernika indukcji magnetycznej wynosiła  $\Delta(B) = \pm 0,1 \text{ mT}$  a dla falomierza wyznaczającego częstotliwość mikrofal  $\Delta\nu = \pm 0,01 \text{ GHz}$ .

W związku z dużą czasochłonnością pomiarów dokonywano maksymalnie czterokrotnego powtarzania zapisu widm EPR w tych samych warunkach. Ta ilość powtórzeń pozwalała na obliczenie wartości średnich i ich odchyłeń standardowych. Obliczane odchylenia standardowe wartości średnich nie przekraczały  $S_{\overline{\Delta B_{pp}}} = 0,25 \text{ mT}$ .

Wzorcem służącym do wyznaczania współczynnika  $g$  był dwufenylopierylohydrazyl /DPPH/, którego odchylenia od średniej wartości  $g$  dla widm EPR badanej próbki rejestrowanych w takich samych warunkach nie przekraczały  $\pm 0,0008$  i były spowodowane głównie niedokładnością wyznaczenia wartości pola rezonansowego. Odchylenia standardowe obliczonych wartości średnich współczynników  $g$  dla kilku wybranych losowo serii pomiarowych nie przekraczały wartości  $S_{\overline{g}} = 0,0005$ .

Każdy punkt doświadczalny dla  $\chi_m$  odpowiada wartości średniej z około 5 pomiarów wykonanych w tych samych warunkach. Wzorcem służącym do wyznaczania wartości podatności magnetycznej badanej próbki był tlenek erbu, dla którego znana wartość  $\chi_m = 189 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} [136]$ . Zaobserwowane odchylenia od średniej wartości  $\chi_m$  dla badanej próbki  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  nie przekraczały wartości  $\pm (0,4 \times 10^{-9}) \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  i były głównie spowodowane niedokładnością odczytu dla siły  $\Delta F = \pm 10^{-5} \text{ N}$  oraz dla masy  $\Delta m = \pm 10^{-7} \text{ kg}$ . Odchylenia standardowe obliczonych wartości średnich statycznej podatności magnetycznej  $\chi_m$  wybranych losowo punktów pomiarowych nie przekraczały wartości  $S_{\overline{\chi_m}} = 0,2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

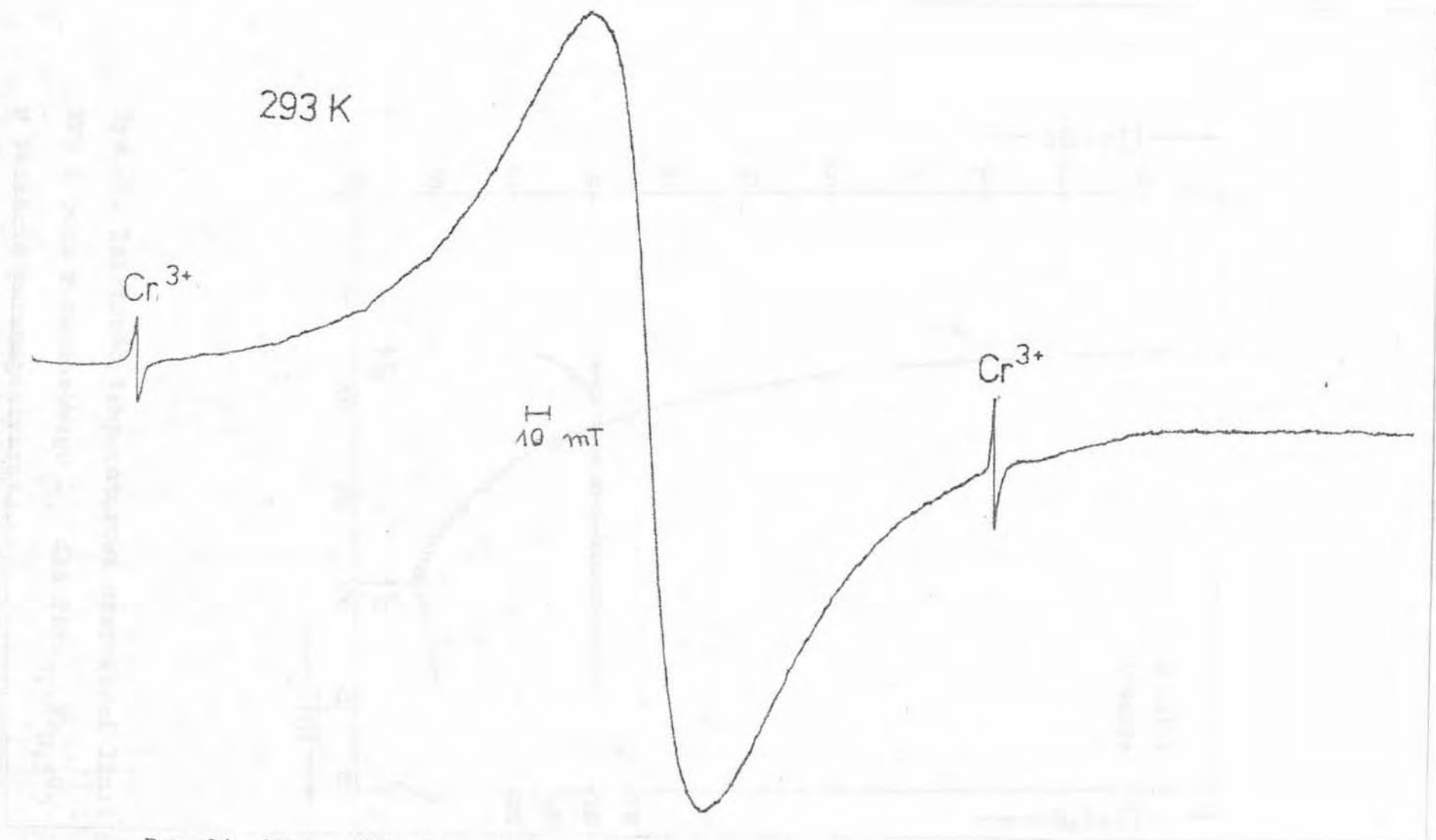
## VI. WYNIKI POMIARÓW

### a/ Parametry widma EPR

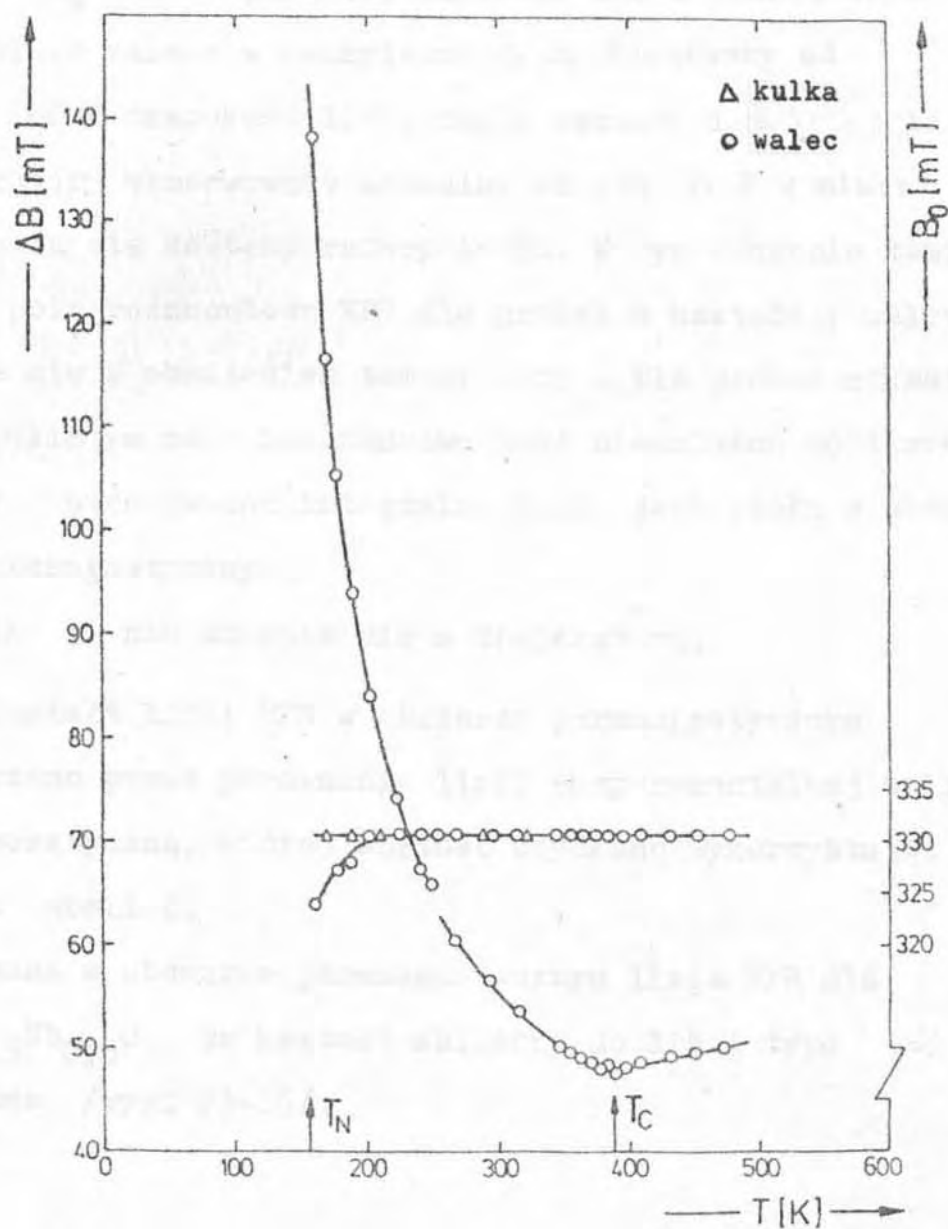
Widma EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  rejestrowano zarówno dla próbek monokrystalicznych jak i polikrystalicznych. Uzyskana w temperaturze pokojowej wartość szerokości linii EPR dla monokryształu była w dobrej zgodności z wartością otrzymaną dla próbek polikrystalicznych. W związku z tym, że monokryształy wyrastały w postaci małych nieregularnych płytek a ich parametry widma EPR były zgodne z wynikami uzyskanymi dla próbek polikrystalicznych dalsze badania przeprowadzono na polikryształach żelazoniobianu ołowiu.

Widma EPR dla polikrystalicznego  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  rejestrowano w zakresie temperatur od  $100 \pm 600$  K tj. w zakresie temperatur obejmującym zarówno punkt przemiany magnetycznej jak i elektrycznej.

W fazie paramagnetycznej obserwowano pojedynczą symetryczną linię absorpcyjną /rys. 21/ z  $g = 2,007$ , która ma zasadniczo kształt Lorentza. Na podstawie zarejestrowanych widm EPR wyznaczono zależność szerokości linii  $\Delta B$  i pola rezonansowego  $B_0$  od temperatury i przedstawiono je na rys. 22. Szerokość linii zmienia się znacznie ze zmianą temperatury i posiada minimum w ferroelektrycznym punkcie Curie  $T_C$ . Jak zbliżamy się do ferroelektrycznego punktu Curie  $\Delta B_{pp}$  maleje liniowo z obniżeniem temperatury i następnie poniżej  $T_C$  wzrasta aż do temperatury Néela.



Rys.21. Widmo EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  zarejestrowane w temperaturze 293 K .



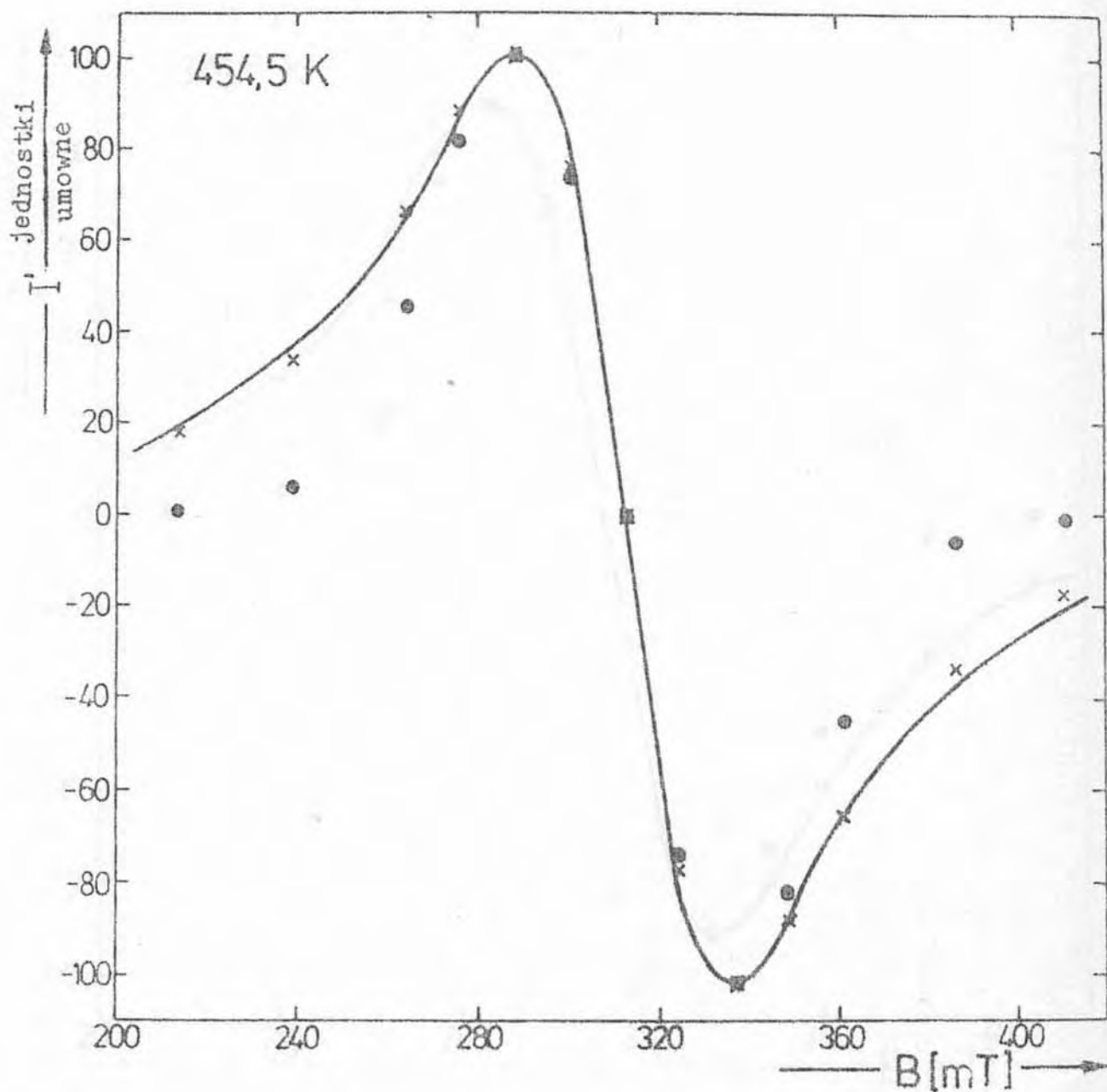
Rys.22. Zależność temperaturowa szerokości linii EPR i pola rezonansowego  $B_0$  dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  w obszarze paramagnetycznym.

Szerokość linii pozostaje skończona w punkcie krytycznym  $T_N$  i załamuje się w  $T_C$ . W miarę jak zbliżamy się do  $T_N$  od temperatury Curie do 260 K obserwowano niewielkie zmiany w nachyleniu  $\Delta B$ . Począwszy od około 260 K szerokość linii nagle wzrasta i poniżej tej temperatury obserwowano anomalny wzrost  $\Delta B$  w miarę zbliżania się do temperatury Néela. W tym zakresie temperatur pole rezonansowe EPR dla próbek w kształcie walca obniża się z obniżeniem temperatury. Dla próbek o kształcie kulistym pole rezonansowe jest niezależne od temperatury. Intensywność integralna linii jest stała w obszarze paramagnetycznym.

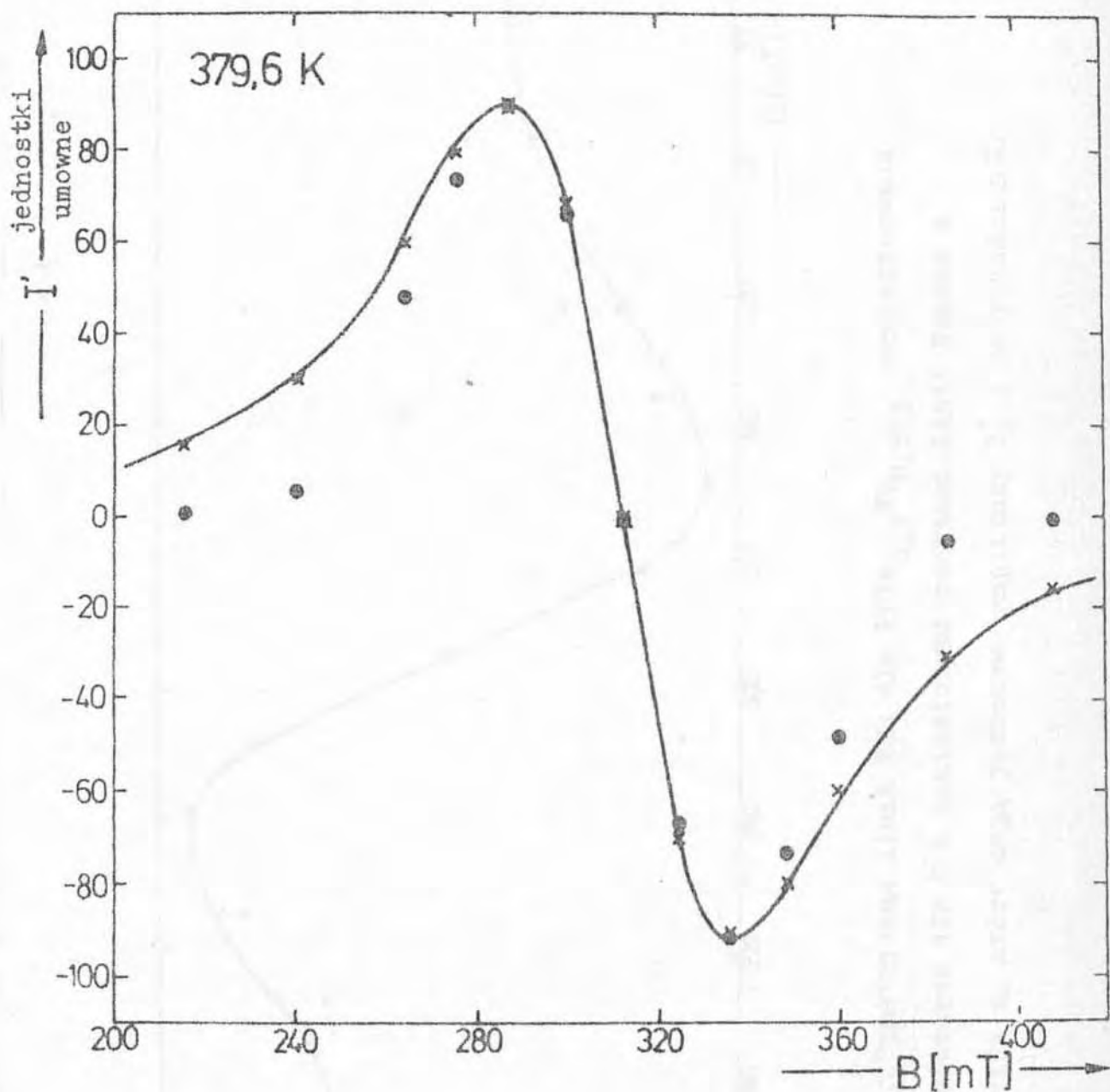
Czynnik  $g$  nie zmienia się z temperaturą.

Kształt linii EPR w obszarze paramagnetycznym wyznaczono przez porównanie linii eksperymentalnej z linią teoretyczną, której wartość uzyskano wykorzystując dane z tabeli 4.

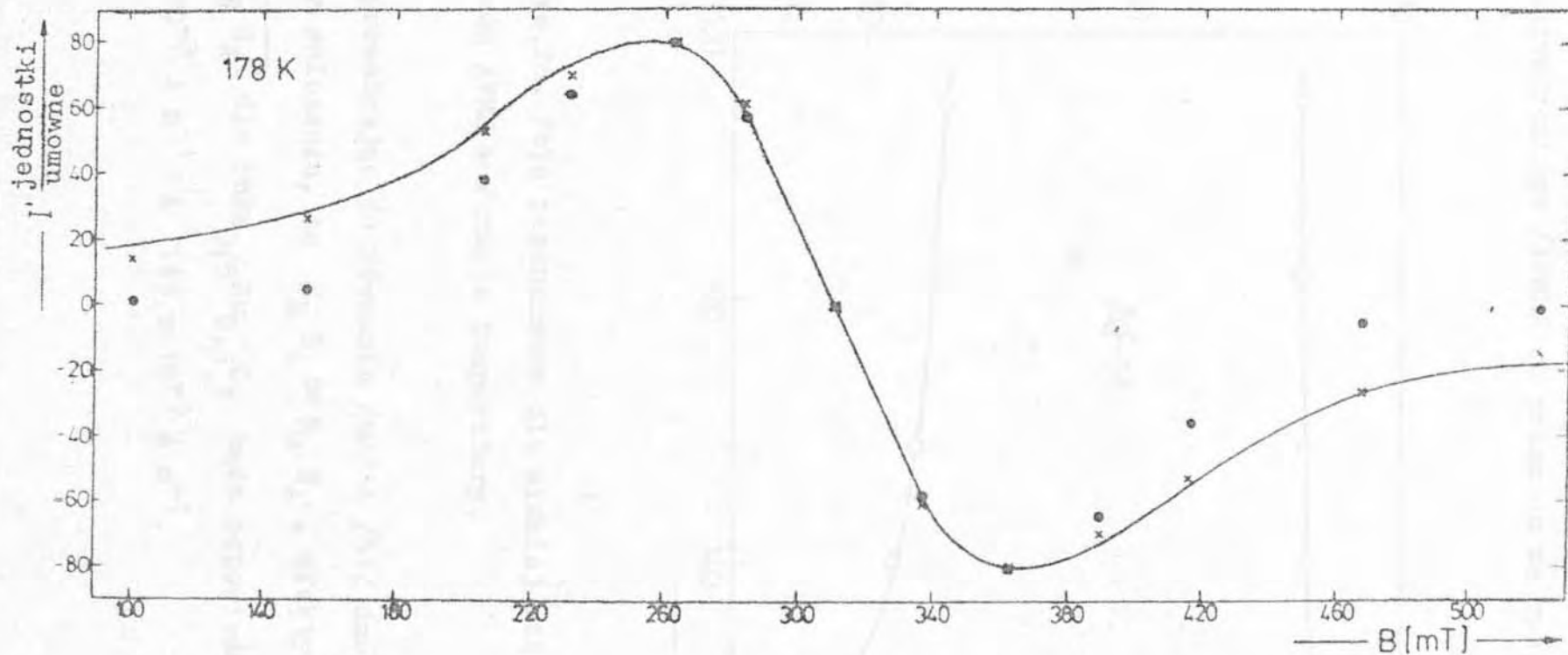
Otrzymana w obszarze paramagnetycznym linia EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  ma kształt zbliżony do linii typu Lorentza /rys. 23-25/.



Rys.24. Symetryczna linia EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  zarejestrowana w temperaturze 454,5 K z naniesionymi punktami linii Gaussa • i Lorentza x, które mają jednakowe amplitudy  $I_0^l$  i szerokości  $\Delta B$ .

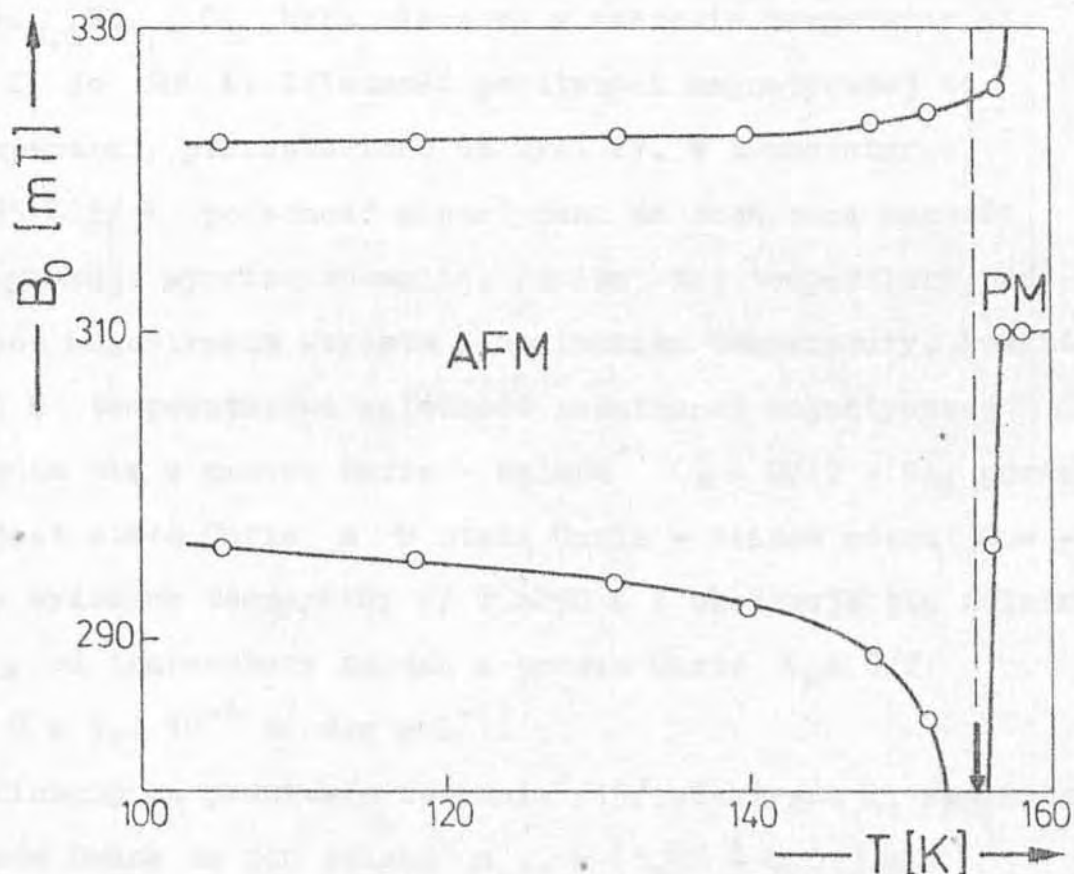


Rys.24. Symetryczna linia EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  zarejestrowana w temperaturze 379,6 K z naniesionymi punktami linii Gaussa • i Lorentza x, które mają jednakowe amplitudy  $I'_0$  i szerokości  $\Delta B$ .



Rys.25. Symetryczna linia EPR dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  zarejestrowana w temperaturze 178 K z naniesionymi punktami linii Gaussa  $\bullet$  i Lorentza  $\times$ , które mają jednakowe amplitudy  $I_0'$  i szerokości  $\Delta B$ .

W temperaturze Néela łączą się mody EPR i rezonansu antyferromagnetycznego /AFMR/ co pokazano na rys.26.



Rys.26. Pola rezonansowe dla niskiej częstotliwości modu AFMR w funkcji temperatury.

Wprowadzając do równania /50/ i /51/ dane doświadczalne przy założeniu, że  $H_E H_A \approx H_E H_A'$ , efektywne pola  $H_D$  i  $\sqrt{2H_E H_A'}$  dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  będą odpowiednio równe  $112 \times 10^{-3} \text{ A m}^{-1}$  i  $143 \times 10^{-3} \text{ A m}^{-1}$ .

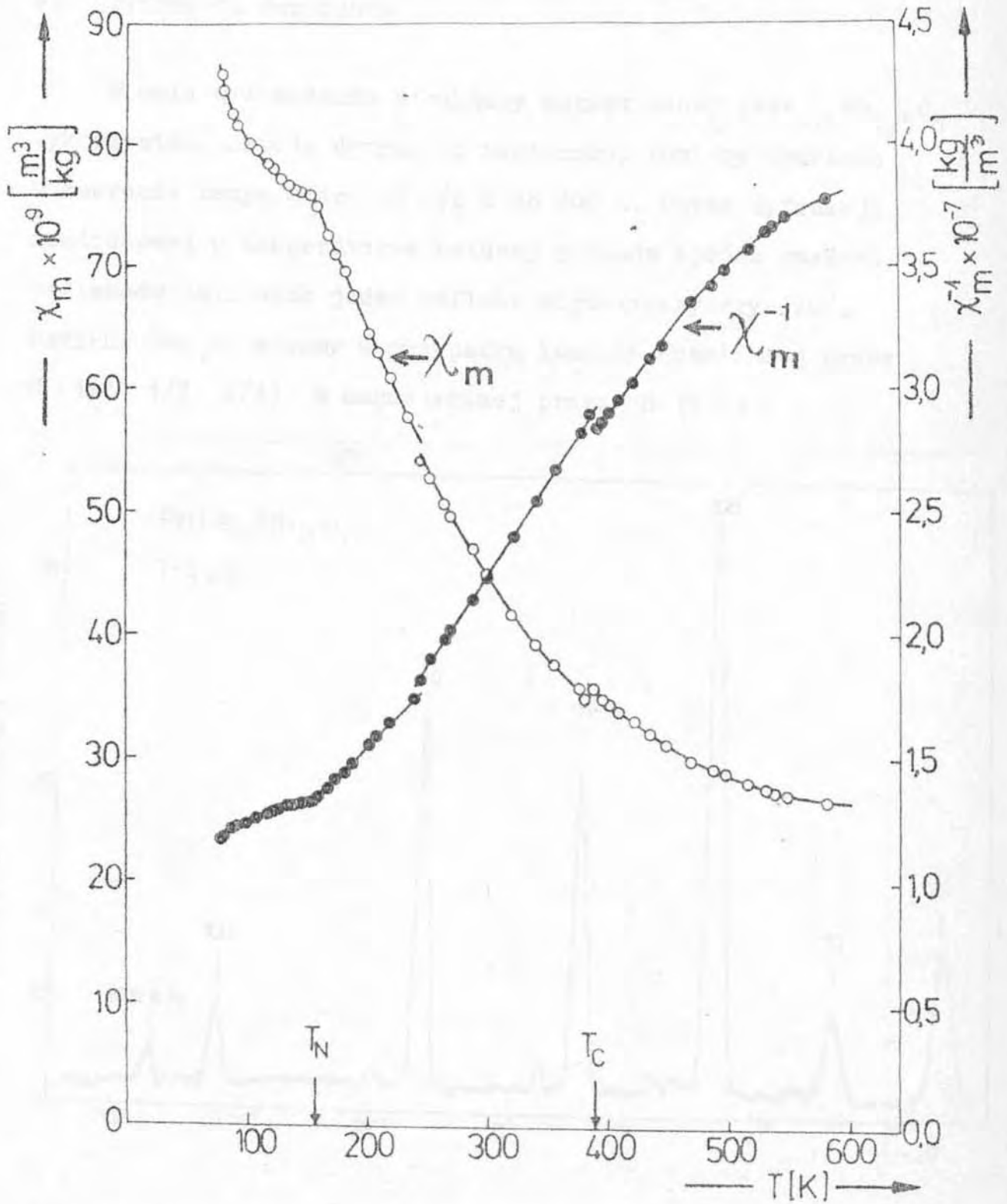
b/ Statyczna podatność magnetyczna.

Statyczna podatność magnetyczna  $\chi_m$  dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  była mierzona w zakresie temperatur od 79 K do 600 K. Zależność podatności magnetycznej od temperatury przedstawiono na rys. 27. W temperaturze  $155 \pm 2$  K podatność magnetyczna ma skończoną wartość i wykazuje wyraźną anomalię. Poniżej tej temperatury podatność magnetyczna wzrasta z obniżaniem temperatury. Powyżej 155 K temperaturowa zależność podatności magnetycznej zgadza się z prawem Curie - Weissa  $\chi_m = C/(T - \theta)$ , gdzie C jest stałą Curie a  $\theta$  stałą Curie - Weissa równą  $\theta = -118$  K. Dla wyższych temperatur  $T > 250$  K / obserwuje się zależność  $\chi_m$  od temperatury zgodną z prawem Curie  $\chi_m = C/T$  z  $C = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ deg mol}^{-1}$ .

Obliczona na podstawie równania /19/ efektywna liczba magnetonów Bohra na jon żelaza  $\mu_{\text{eff}} = (5,92 \pm 0,01) \mu_B$ .

W ferroelektrycznym punkcie Curie podatność magnetyczna doznaje skoku i powyżej tej temperatury jej odwrotność już nie jest liniową funkcją temperatury.

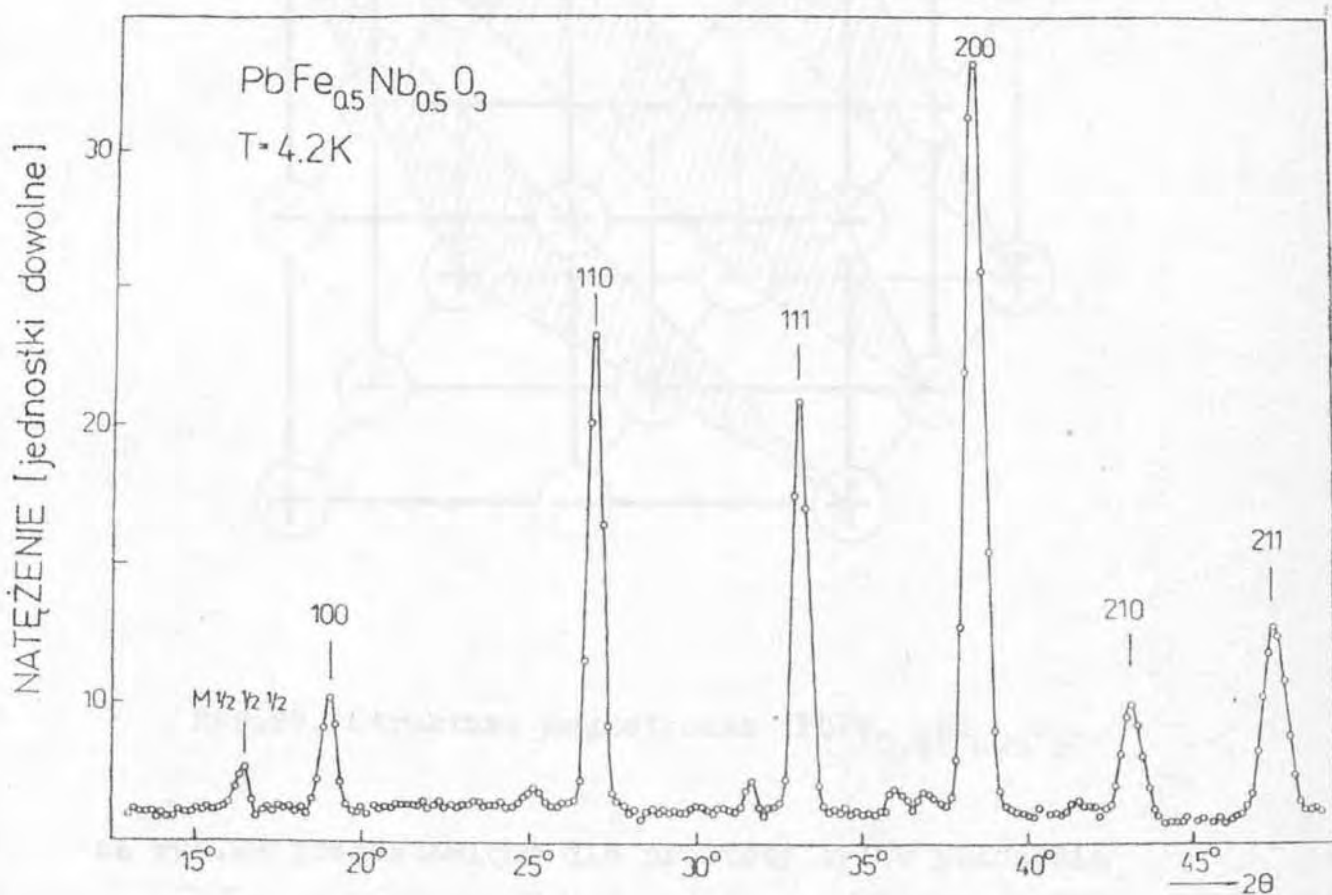




Rys. 27. Zależność  $\chi_m$  i  $\chi_m^{-1}$  od temperatury dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ .

c/ Dyfrakcja neutronów

W celu wyznaczenia struktury magnetycznej  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wykorzystano metodę dyfrakcji neutronów. Pomiarów wykonano w zakresie temperatur od 4,2 K do 200 K. Obraz dyfrakcji neutronowej w temperaturze helowej posiada oprócz sześciu refleksów jądrowych jeden refleks magnetyczny /rys.28/. Refleks ten oznaczamy w przypadku komórki chemicznej przez  $M(1/2\ 1/2\ 1/2)$  a magnetycznej przez  $M(111)$ .

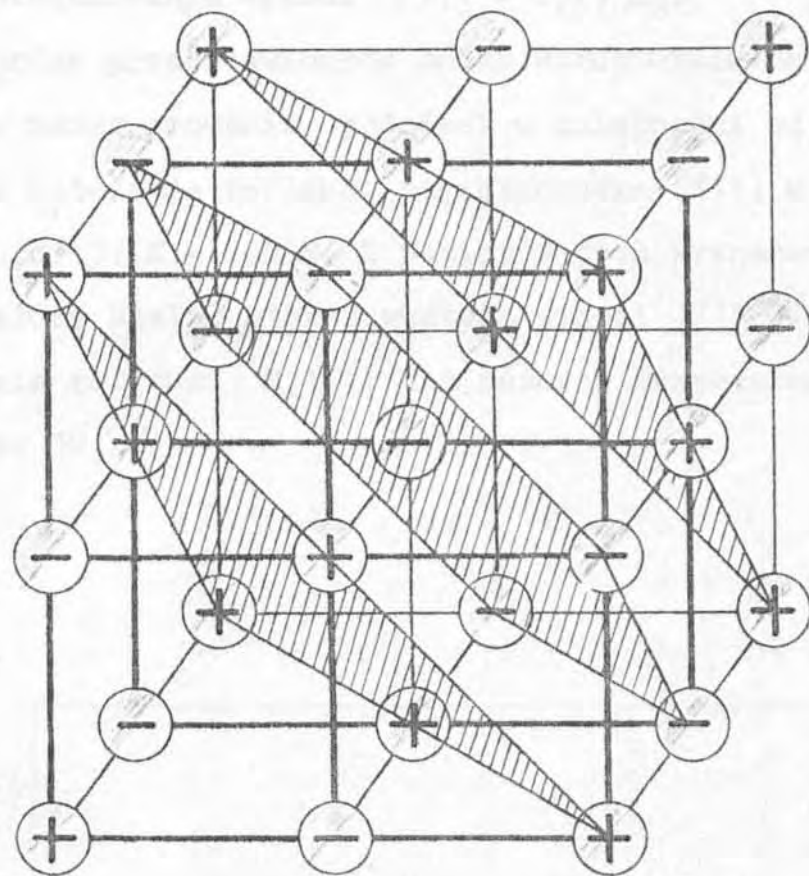


Rys.28. Obraz dyfrakcji neutronowej dla

$\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  w temperaturze 4,2 K.

Z analizy obrazu dyfrakcyjnego wynika, że komórka magnetyczna

powstaje przez podwojenie komórki chemicznej w 3 kierunkach. Struktura magnetyczna żelazoniobianu ołowiu jest pokazana na rys. 29.



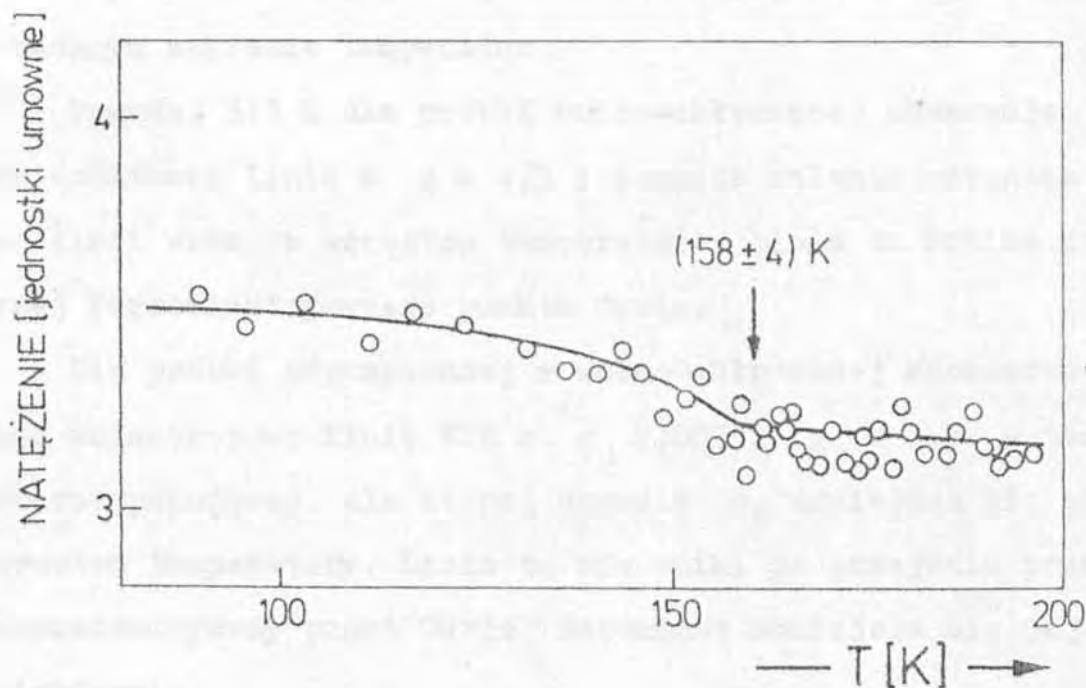
Rys. 29. Struktura magnetyczna  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ .

Na rys. 29 przedstawiono dla prostoty tylko położenia jonów (b). Każde kółko reprezentuje " 1/2 jonu  $\text{Fe}^{3+}$ ". Znaki "+" i "-" w kółkach oznaczają antyrównoległe kierunki spinów jonów  $\text{Fe}^{3+}$ . Sprzężenie momentów magnetycznych w płaszczyźnie (111) jest ferromagnetyczne, ale pomiędzy dwoma sąsiednimi płaszczyznami jest antyferromagnetyczne. Taki schemat magnetycznego uporządkowania znaleziony dla

$\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  jest oznaczony dla magnetycznych struktur typu perowskitu jako typ G.

Wartość momentu magnetycznego na jon żelaza wyznaczono w 4,2 K z intensywności refleksu M (111). Wartość ta w stanie uporządkowanym wynosi  $(1,1 \pm 0,1) \mu_B$ .

Oprócz przedstawionych badań strukturalnych wykonano pomiary namagnesowania podsieci w zależności od temperatury mierząc natężenie refleksu magnetycznego (111) w zakresie temperatur 77 K - 200 K. Z pomiarów tych wyznaczono również temperaturę Néela, której wartość wynosi  $158 \pm 4$  K. Natężenie refleksu M(111) dla różnych temperatur przedstawia rys. 30.



Rys. 30. Zależność temperaturowa natężenia refleksu magnetycznego (111) dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ .

Jak widać z rys. 30 powyżej temperatury Néela natężenie refleksu magnetycznego (111) ma jeszcze skończoną wartość.

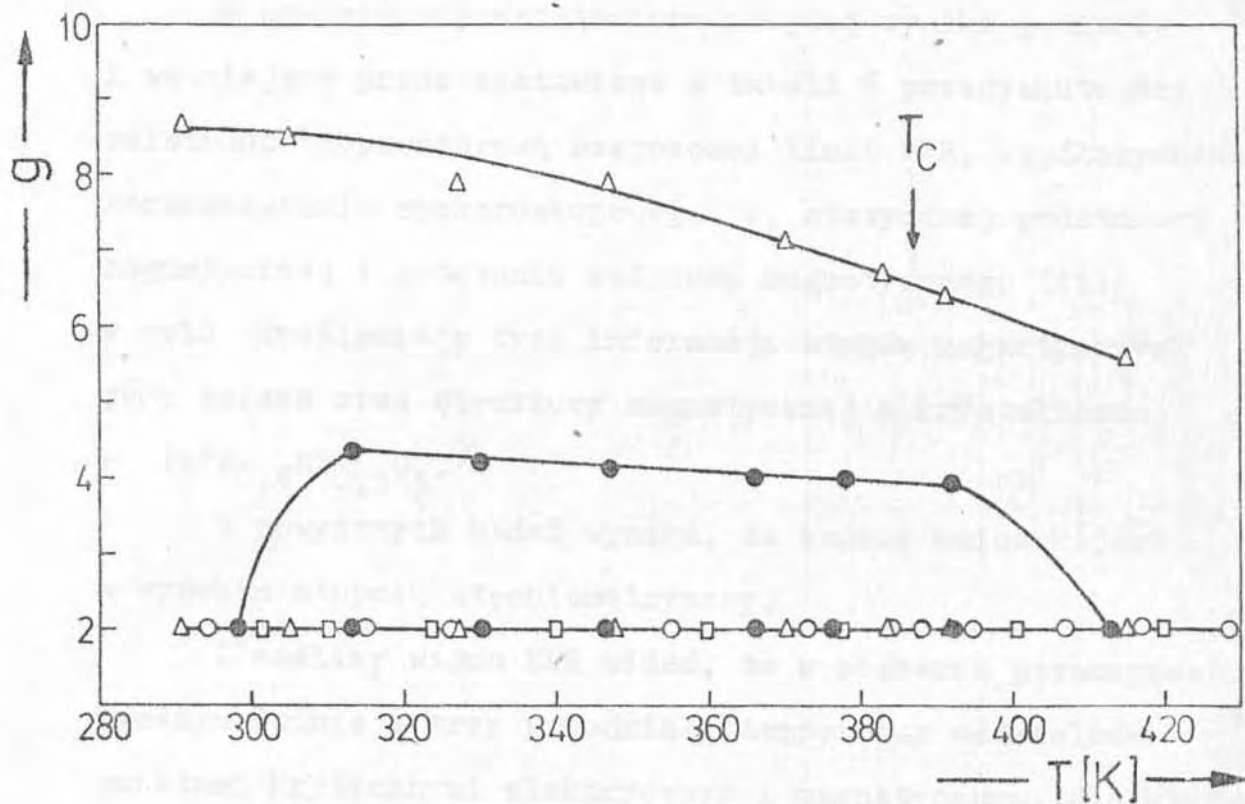
d/ Trwałość stanów magnetycznych jonu żelaza.

Przedstawione powyżej wyniki badań dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wykazują, że związek ten występuje w stanie równowagi stechiometrycznej i zawiera tylko jony  $\text{Fe}^{3+}$  w stanie z wysokim spinem  $S = 5/2$ .

W celu ustalenia trwałości stanów magnetycznych jonu żelaza w tym związku poddano go obróbce termicznej. Rys. 31 pokazuje czynnik  $g$  w funkcji temperatury dla próbki "oryginalnej" /nie poddanej obróbce termicznej/, hartowanej, wolno-chłodzonej, odpompowanej  $\pm$  wolno-chłodzonej. Czynnik  $g$  dla próbki "oryginalnej" i hartowanej nie ulega zmianie w badanym zakresie temperatur.

Powyżej 313 K dla próbki wolno-chłodzonej obserwuje się dodatkową linię z  $g = 4,3$  i ponadto malenie czynnika  $g$  tej linii wraz ze wzrostem temperatury. Linia ta zanika powyżej ferroelektrycznego punktu Curie.

Dla próbki odpompowanej  $\pm$  wolno-chłodzonej zaobserwowano anizotropową linię EPR z  $g_{\perp} = 2,007$  i  $g_{\parallel} = 8,7$  w temperaturze pokojowej, dla której czynnik  $g_{\parallel}$  zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Linia ta nie zanika po przejściu przez ferroelektryczny punkt Curie, natomiast zmniejsza się jej anizotropia.



Rys. 31. Zależność czynnika rozszczepienia spektroskopowego od temperatury dla  $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$  poddanego obróbce termicznej /próbka: o oryginalna, □ hartowana, ● wolno chłodzona, Δ - odpompowana, ○ - wolno chłodzona /.

## VII. Dyskusja

W oparciu o przedstawione powyżej wyniki pomiarów i ważniejsze prace zestawione w tabeli 6 przedyskutujemy zależność temperaturową szerokości linii EPR, współczynnika rozszczepienia spektroskopowego  $g$ , statycznej podatności magnetycznej i natężenia refleksu magnetycznego (111) w celu określenia z tych informacji stanów magnetycznych jonu żelaza oraz struktury magnetycznej i krystalicznej w  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ .

Z powyższych badań wynika, że badany związek jest w wysokim stopniu stechiometryczny.

Z analizy widma EPR widać, że w obszarze paramagnetycznym istnieją trzy przedziały temperatur oddzielone punktami krytycznymi elektrycznym i magnetycznym, dla których szerokość linii różni się charakterem przebiegu.

W celu sprawdzenia prawa potęgowego w zakresie temperatur bliskich temperaturze przejścia magnetycznego przedstawimy wyniki w układzie  $\log - \log$  /rys. 32/.

Za temperaturę przejścia magnetycznego  $T_N$  przyjmujemy temperaturę 155 K przy której szerokość linii EPR osiąga maksimum. Okazuje się, że w zredukowanym zakresie temperatur  $0,15 \leq \tau \leq 0,60$ ,  $\left[ \tau = (T - T_N) / T_N \right]$ ,  $\Delta B$  zmienia się zgodnie z prawem:

$$\Delta B \propto (T - T_N)^p,$$

z wykładnikiem krytycznym  $p = -(0,33 \pm 0,01)$ .

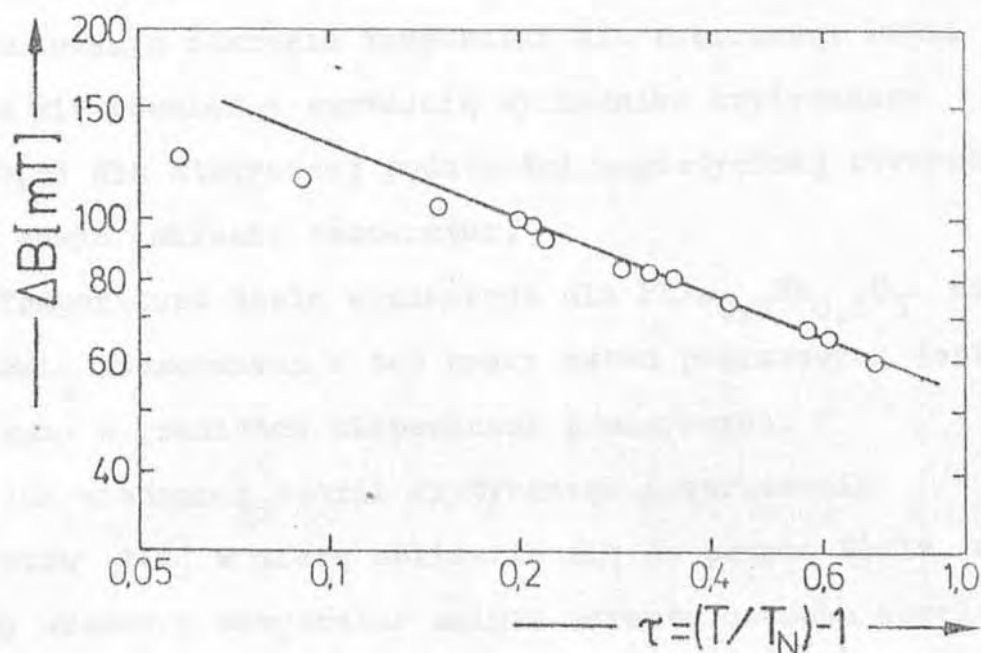
Tabela 6. Zestawienie wyników badań eksperymentalnych i ważniejszych prac opublikowanych dla  $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$

Faza	III	II	I	Literatura	
Stan	F, AFM	F, PM	P, PM	[141] niniejsza praca	
Struktura krystaliczna i magnetyczna	Dyfrakcja promieni rentgenowskich	struktura typu perowskitu		[1,3] niniejsza praca	
		układ trygonalny	układ trygonalny $a = 4,014 \times 10^{-10} \text{ m}$ , $\alpha = 89^\circ 50'$	układ regularny $a = 4,000 \times 10^{-10} \text{ m}$	[3,6,7]
	Dyfrakcja neutronów	układ trygonalny	układ regularny $a = 4,016 \times 10^{-10} \text{ m}$		niniejsza praca
		Refleks magnetyczny (111) obserwowany w 78 K. Efektywny moment magnetyczny na jon żelaza wyznaczony w 78 K wynosi $(0,80 \pm 0,16) \mu_B$			[138]
		Refleks magnetyczny (111) obserwowany w 4,2 K. Struktura magnetyczna typu G. Efektywny moment magnetyczny na jon żelaza wyznaczony w 4,2 K wynosi $(1,1 \pm 0,1) \mu_B$			niniejsza praca
Temperatura przejścia	$T_N = 143 \text{ K}$ $T_N = 155 \text{ K}$		$T_C = 387 \text{ K}$ $T_C = 387 \text{ K}$	[141] niniejsza praca	
Szerokość linii EPR	W zakresie 300 - 600 K W zakresie 100 - 500 K /rys. 22 i 26/			[137] niniejsza praca	
Statystyczna podatność magnetyczna	Rys. 27 : $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_B$			[143] niniejsza praca	

Objaśnienia:

F - ferroelektryk, P - paraelektryk

AFM - antyferromagnetyk, PM - paramagnetyk



Rys.32. Log -log wykres  $\Delta B$  w zredukowanym zakresie temperatur  $\tau = (T - T_N) / T_N$ .

Kawasaki pokazał, że w wykładniku krytycznym  $p = -1/2 [(7 + \eta)\nu - 2(1 - \alpha)]$  zastosowanym do modelu Heisenberga współczynniki posiadają następujące wartości  $\eta = \alpha \approx 0$  i  $\nu = 2/3$ , wtedy wykładnik krytyczny  $p = -1/3$ , co zgadza się dobrze z otrzymaną w tej pracy eksperymentalną wartością.

Zgodnie z teorią Hubera dla trójwymiarowego antyferromagnetyka Heisenberga temperaturowa zależność szerokości linii EPR daje promień korelacji  $\xi$  opisany zależnością  $\xi \propto (T - T_N)^{-0,70}$ . Tak więc dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  jak wynika z naszych badań mamy raczej  $\Delta B \propto \xi^{1/2}$  niż do  $\xi^{5/2}$  przewidzianej przez teorię Hubera.

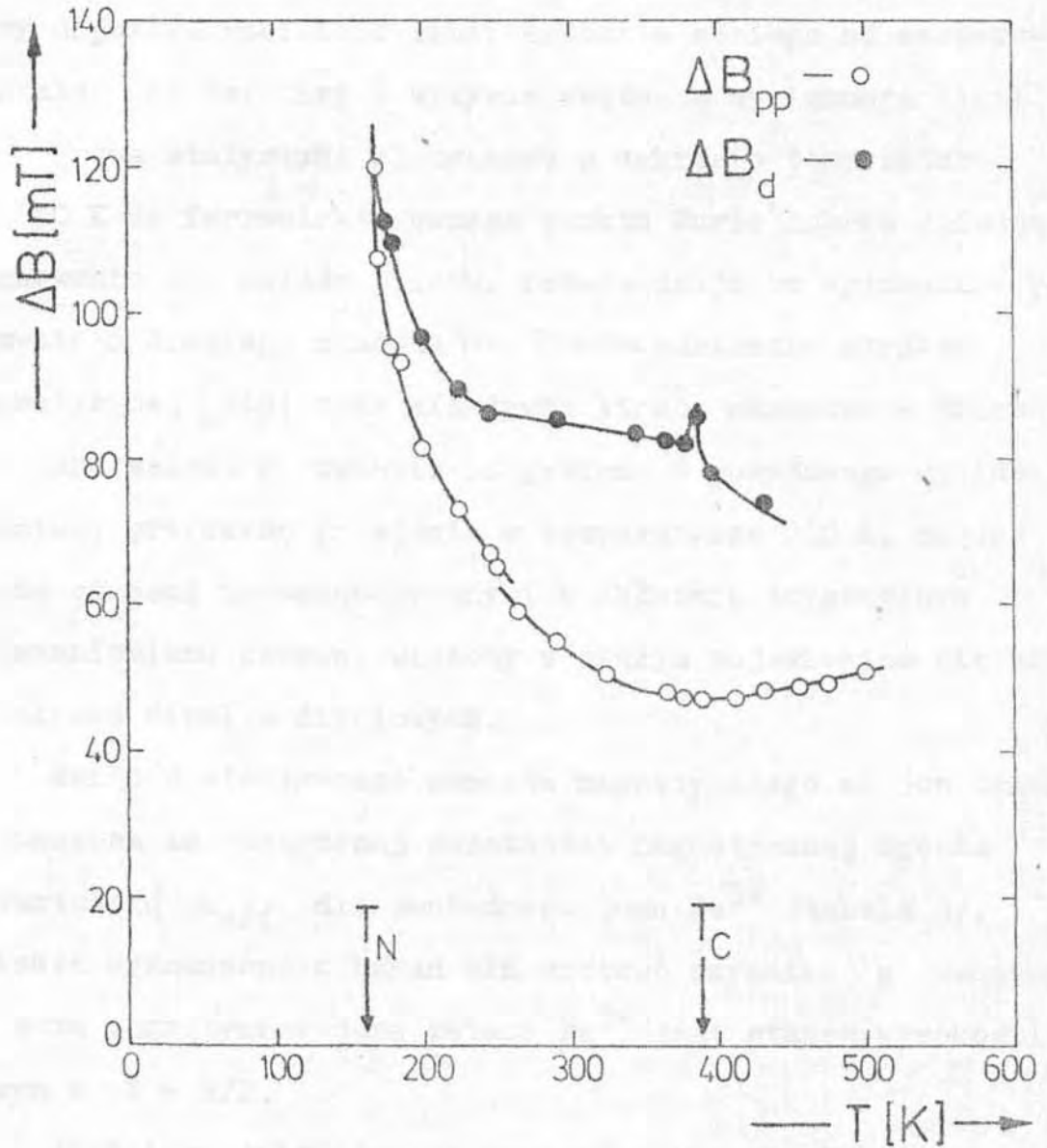
Wyznaczona wartość wykładnika krytycznego  $p = -0,33$  w zredukowanym zakresie temperatur dla szerokości linii EPR zgadza się również z wartością wykładnika krytycznego  $\gamma = -0,33$  dla statycznej podatności magnetycznej otrzymanego w tym samym zakresie temperatur.

Temperatura Néela wyznaczona dla  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  na podstawie stosowanych w tej pracy metod pomiarowych jest taka sama w granicach niepewności pomiarowych.

Jak wiadomo z teorii krytycznego rozpraszania neutronów [144] w miarę zbliżania się do punktu Néela od strony wyższych temperatur silnie wzrasta czasowa korelacja fluktuacji dla niektórych rodzajów ruchu spinów elektronów. Powinno to prowadzić do zmniejszenia wymiennego zwężenia linii, czyli do zwiększenia szerokości linii EPR. Ponieważ szerokość linii EPR jest związana z szybkością czasu relaksacji dla fluktuacji spinów jej zachowanie się poniżej 250 K dowodzi, że uporządkowanie magnetyczne w  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  wiąże się prawie wyłącznie z klasycznym magnetycznym oddziaływaniem dipol - dipolowym. Jony  $\text{Fe}^{3+}$  są od siebie na tyle oddalone, że siły wymiany pomiędzy ich spinami odgrywają coraz znacniejszą rolę przy zbliżaniu się do punktu Néela i wobec tego są odpowiedzialne za anizotropię oddziaływań spinowych w stanie paramagnetycznym.

Szerokość linii dipolowa  $\Delta B_d$ , wyznaczona z drugiego momentu linii EPR, i uzyskana z doświadczenia szerokość nachyleniowa linii  $\Delta B_{pp}$  dla różnych temperatur w zakresie od 150 K do 500 K jest pokazana na rys. 33. Jak widać na przebieg krzywych poniżej 250 K mają wpływ tylko oddziaływania anizotropowe dipol - dipolowe.

Także występowanie spontanicznego namagnesowania powyżej temperatury Néela wykazane z dyfrakcji neutronów i statycznej podatności magnetycznej potwierdza to, że oddziaływania te występują jeszcze w zakresie temperatur o około



Rys.33. Zależność  $\Delta B_d$  i  $\Delta B_{pp}$  od temperatury.

100 K powyżej  $T_N$ . Dowodem tego jest również zmiana pola rezonansowego  $B_0$  występująca tylko dla próbek w kształcie walca /rys.22/ [14,20].

Powyżej 250 K szerokość dipolowa  $\Delta B_d$  obniża się monotonicznie i w ferroelektrycznym punkcie Curie doznaje skoku, co wiąże się ze skokową zmianą objętości wyznaczoną z badań rentgenograficznych [7]. Również powyżej tej temperatury dipolowa szerokość linii znacznie odbiega od eksperymentalnej co świadczy o wpływie zwężenia wymiennego linii.

Prawa statystyki klasycznej w zakresie temperatur od 250 K do ferroelektrycznego punktu Curie dobrze opisują zachowanie się układu spinów. Potwierdzają to wyznaczone poprawnie z drugiego momentu Van Vlecka parametry struktury magnetycznej [143] oraz efektywna liczba magnetonów Bohra dla jonu żelaza z równania Langevina. Z powyższego wynika również, przyczynę przejścia w temperaturze 250 K, między dwoma stanami paramagnetycznymi w układzie trygonalnym żelazoniobianu ołowiu, wiążemy z nagłym pojawieniem się oddziaływań dipol - dipolowych.

Wartość efektywnego momentu magnetycznego na jon żelaza, wyznaczona ze statycznej podatności magnetycznej zgodna z wartością  $\mu_{eff}$  dla swobodnego jonu  $Fe^{3+}$  /tabela 3/, a także wyznaczona z badań EPR wartość czynnika  $g$  wskazuje, że stan magnetyczny jonu żelaza  $Fe^{3+}$  jest stanem wysokospinowym z  $S = 5/2$ .

Ilościowy opis zjawisk magnetycznych dla  $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$  nie może opierać się na zachowaniu się jednego atomu lecz ich zespołu. Najbliższe otoczenie jonu żelaza jest takie, że dla każdego z sześciu sąsiadów jonu  $Fe^{3+}$  mamy  $m$  jonów

$Nb^{5+}$  /dla rozkładu statystycznego  $m=3$ , dla pełnego uporządkowania  $m = 6/$ . Z zależności temperaturowej szerokości dipolowej  $\Delta B_d$  i odwrotności statycznej podatności magnetycznej wynika, że poniżej 250 K rozkład jonów  $Fe^{3+}$  i  $Nb^{5+}$  jest częściowo uporządkowany. Potwierdzają to wyniki prac [139,140]. Przypadkowy rozkład jonów  $Fe^{3+}$  i  $Nb^{5+}$  w położeniu 1(b) jak wykazały badania neutronograficzne powoduje osłabienie magnetycznych oddziaływań między sąsiadującymi jonami  $Fe^{3+}$ .

Poniżej temperatury Néela występuje rezonans antyferromagnetyczny. Potwierdzeniem tego są wyniki uzyskane z dyfrakcji neutronów, które pokazały, że w stanie antyferromagnetycznym spiny uporządkowane są w płaszczyźnie (111), prostopadłej do osi [111]. Sprzężenie magnetyczne w płaszczyźnie (111) jest ferromagnetyczne, zaś między dwoma sąsiednimi płaszczyznami antyferromagnetyczne. Taki rodzaj uporządkowania magnetycznego potwierdza również ujemna wartość temperatury Curie-Weissa.

Wyznaczona w 4,2 K efektywna liczba magnetonów Bohra na jon żelaza wynosi  $(1,1 \pm 0,1) \mu_B$  i dobrze zgadza się z wynikami uzyskanymi dla czystego żelaza [145].

Powyżej ferroelektrycznego punktu Curie jak to pokazano na rys. 22 szerokość linii  $\Delta B$  wzrasta w przybliżeniu liniowo. Przypuszczamy, że zależność szerokości linii w tym obszarze temperatur związana jest ze skróceniem czasu relaksacji spin - sieć, ponieważ zmiana  $\Delta B$  w wysokiej temperaturze jest połączona z przejściem strukturalnym z nisko - temperaturowej uporządkowanej fazy ferroelektrycznej do wysoko - temperaturowej fazy paraelektrycznej. Temperaturowa zależność szerokości linii EPR powyżej ferroelektrycznego punktu Curie jest propo-

rcjonalna do  $(T - T_C)$ . Także wzrost stałej Curie powyżej ferroelektrycznego punktu Curie jest naturalnie spowodowany zwiększeniem liczby jonów w stanach wzbudzonych, z czym wiąże się wzrost momentu magnetycznego i skrócenie czasu relaksacji spin - siatka.

Ferroelektryczna temperatura Curie wyznaczona metodą EPR dobrze zgadza się z wartością  $T_C$  otrzymaną z badań przenikalności dielektrycznej  $\epsilon(T)$  [141]. W ferroelektrycznym punkcie Curie obserwujemy również skok podatności magnetycznej, co przewidziane zostało przez teorię termodynamiczną [39] i związane jest ze zmianą objętości elementarnej komórki  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ . Podobnie skok ten ujawnia się również w temperaturowej zależności  $\Delta B_d$ . Obniżenie wartości  $\Delta B_d$  związane jest ze wzrostem w tej temperaturze symetrii i zmniejszeniem się objętości komórki elementarnej  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  powodującym przesunięcie jonów z pozycji asymetrycznych, które zajmowały w fazie ferroelektrycznej. Prowadzi to do nagłego znikania dipoli elektrycznych i zmniejszania oddziaływań dipolowych magnetycznych przy uwzględnieniu zmian statycznych i dynamicznych sieci krystalicznej.

Dotychczas zajmowaliśmy się ferroelektromagnetykiem  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ , który był w wysokim stopniu stechiometryczny. Przeanalizujemy teraz wpływ długotrwałego wygrzewania na skład stechiometryczny badanego związku.

Jak już dawno stwierdzono, że pewne związki takie jak  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeS}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  nie mogą mieć składu stechiometrycznego lecz wykazują zawsze pewien niedomiar kationów zależny od sposobu otrzymywania tych związków [142]. Np. przy redukcji bardziej utlenionego tlenku żelaza  $\text{FeO}$ , w strukturze typu

NaCl, stosunek Fe do O wynosi 48,5 do 51,5 ; brakuje więc pewnej liczby jonów  $Fe^{2+}$ . Konieczność zubożenia ładunku wymaga, żeby na każdy brakujący jon  $Fe^{2+}$  dwa atomy żelaza utleniły się do stanu  $Fe^{3+}$ . Odwrotny proces stwierdzony został w tlenkach, które zawierają tylko jony  $Fe^{3+}$  w równowadze stechiometrycznej. W wysokiej temperaturze elektrony przechodzą z anionów tlenu do kationów i powstaje pewna liczba jonów  $Fe^{2+}$  [76]. Na każde dwa wytworzone jony żelazowe jeden jon tlenu musi opuścić kryształ. Wobec gwałtownie malejącej dyfuzji tlenu może być podczas szybkiego chłodzenia zreabsorbowany. W ten sposób brak tlenu utrzymuje się i powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego. Dokładne badania takich zjawisk dla pierwiastków przejściowych są przedmiotem licznych badań [73, 76, 81, 83, 85]. Uogólniając można stwierdzić co następuje: zubożenie ładunków elektrycznych jest zasadniczym warunkiem, od którego zależy skład substancji o charakterze jonowym lub kowalencyjnym. Jeżeli obecne są jony, które mogą mieć różną wartościowość to równowaga między stanami ich wartościowości /zarówno dla anionów jak elektronów i dziur/ podlega prawu działania mas. Powstawanie zakłóceń równowagi stechiometrycznej zależy od temperatury, atmosfery, metod przygotowania i sposobu traktowania badanego związku.

Ferroelektromagnetyk  $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$  z brakiem równowagi składu stechiometrycznego badany metodą EPR pokazano na rys. 33. Widać tutaj, że w częściowo zredukowanym żalazonianie ołowiu przez obróbkę termiczną w wysokiej temperaturze wykryto tylko jony  $Fe^{1+}$  i  $Fe^{3+}$ , nie wykryto natomiast jonów nie-kramersowskich  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{4+}$ . Tak więc długotrwałe

wygrzewanie materiału prowadzi do powstawania luk tleno-  
wych i silnej anizotropii jednoosiowej.

### VIII. WNIOSKI

Na podstawie badań polikrystalicznego  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  metodą EPR, dyfrakcji neutronów oraz pomiarów statycznej podatności magnetycznej można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Badany materiał jest paramagnetykiem wykazującym poniżej 155 K uporządkowanie antyferromagnetyczne oraz posiadający strukturalne przejście fazowe w temperaturze 387 K /trygonalny - regularny/.
2. W stanie antyferromagnetycznym spiny są uporządkowane w płaszczyźnie (111) prostopadłej do osi [111].
3. Wyznaczona w zakresie paramagnetycznym wartość efektywnego momentu magnetycznego na jon żelaza  $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_{\text{B}}$  jest taka sama jak dla jonu swobodnego  $\text{Fe}^{3+}$  i wartość współczynnika rozszczepienia spektroskopowego  $g = 2,007$  wskazuje, że stan żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  jest stanem wysokospinowym z  $S = 5/2$ .
4. W pobliżu punktu przejścia magnetycznego obserwowana anomalia szerokości linii EPR związana jest z anizotropią oddziaływań dipol - dipolowych a wykładnik krytyczny dla szerokości linii EPR  $p = -0,33$ .
5. Wyznaczona z drugiego momentu linii EPR w zakresie temperatur, dla których spełnione jest prawo Curie /260 K - 387 K/ stała komórki magnetycznej dobrze zgadza się z wynikami uzyskanymi z dyfrakcji neutronów.
6. W ferroelektrycznym punkcie Curie podatność magnetyczna doznaje nagłego skoku a szerokość linii EPR załamania, co świadczy o nieciągłym przejściu fazowym.

7. Powyżej ferroelektrycznego punktu Curie nie jest spełnione prawo Curie-Weissa dla podatności magnetycznej, a szerokość linii EPR zmienia się od temperatury według prawa potęgowego o wskaźniku krytycznym  $p = 1$ .
8. Wzrost stałej Curie w wyższych temperaturach, powyżej ferroelektrycznego punktu Curie jest naturalnie spowodowany zwiększeniem liczby jonów w stanach wzbudzonych z czym wiąże się wzrost momentu magnetycznego i skrócenie czasu relaksacji spin - sieć.
9. Stwierdzono, że  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  w równowadze stechiometrycznej zawiera tylko jony  $\text{Fe}^{3+}$  w stanie z wysokim spinem  $S = 5/2$ , zaś w częściowo zredukowanych przez obróbkę termiczną próbkach wykazano obecność niewielkiej ilości jonów  $\text{Fe}^{1+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , w których stan ładunkowy związany jest z anizotropowym widmem EPR. Jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{4+}$  jako niekramersowskie nie były obserwowane w widmie EPR w badanym zakresie temperatur.

L I T E R A T U R A

1. Smoleński G.A., Agranowska A.I., Popow S.N.,  
Isupow W.A., *Ž.T.F.* 28, 2152 /1958/
2. Smoleński G.A., Bokow W.A., *Izv.AN ZSRR ser.fiz.*  
28, 614 /1964/.
3. Smoleński G.A., *Appl J. Phys.* 35, 915 /1964/.
4. Smoleński G.A., Krajnik N.N., *Uspiechi Fiz.Nauk*,  
27, 657 /1969/.
5. Isupow W.A., Agranowska A.I., Huczua N.P., *Izv.*  
*AN ZSRR ser.fiz.*, 24, 1271 /1960/.
6. Smoleński G.A., Bokow W.A., Krajnik N.N., *Senieto-*  
*elektriki i antisenietoelektriki*, "Mir", Leningrad  
1971.
7. Płatonow G.A., Drobyszew A.A., Tomaszpolski J.A.,  
Wenewcew J.N. *Kristallografija*, 14, 800 /1969/.
8. Burher C.F., *J.Chem.Phys.* 36, 798 /1962/.
9. Smoleński G.A., Agranowska A.I., *FTT*, 1, 1562 /1959/.
10. Agranowska A.I., *Izv.AN ZSRR, ser.fiz.* 24, 1275 /1960/.
11. Krupiczka S., *Fizika ferritow*, "Mir" Moskwa 1976.
12. Liubimow S.W., *FTT* 5, 951 /1963/.
13. Szuwałow L.A., Biełow N.W., *Kristallografija* 7, 192 /1963/.
14. Kittel Ch. *Introduction to Solid State Physics*,  
Wiley and Sons, New York 1959.

15. Wonsowski S.W., Sowriemiennoje uczenije o magnetyzmie, Gos.Izd. Tech-Teor.Lit., Moskwa 1953.
16. Weiss A., Witte H. Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
17. White M. Kwantowa teoria magnetyzmu, PWN, W-wa 1979.
18. Orgel L.E., An Introduction to Transition Metal Chemistry, J.Wiley, New York 1960.
19. Landolt-Börnstein, Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds, Springer Verlag, New York 1978
20. Morrish A.H., Fizyczne podstawy magnetyzmu, PWN Warszawa 1970.
21. Castner T.Jr., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P., J.Chem. Phys. 32, 668 /1960/.
22. Wollan E.O., Koehler W.C., Phys.Rev., 100, 545 /1955/.
23. Jonker G.H., Van Santen J.H. Physica, 16, 337 /1950/.
24. Jonker G.H. Van Santen J.H., Physica, 19, 120 /1953/.
25. Solid State Physics, vol.2, Academic Press Inc, New York 1956.
26. Wadas R. Ferrimagnetyzm, PWN, Warszawa 1968.
27. Néel L., Ann.phys. /Paris/ 17, 64, 1932.
28. Landau L.D., ŽETF, 7, 9 /1937/.
29. Landan L.D. Lifszic E.M., Statisticzeskaja fizika, "Nauka", Moskwa 1976.
30. Fisher M.E., Rep.Progr. Phys. 30, 615 /1967/.
31. Cooper M.J. Vicentini - Misoni M. Joseph R.I., Phys. Rev. Lett., 23, 70 /1969/.

32. Stanley H.E., Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1971.
33. Ma S.K., Modern Theory of Critical Phenomena, W.A. Benjamin, Inc., Massachusetts 1976.
34. Klammt J., Durczewski K., Sznajd J., Wstęp do fizyki przejść fazowych, Ossolineum, Wrocław 1979.
35. Kadanoff L.P., Physics, 2, 263 /1966/.
36. Kadanoff L.P., In Critical Phenomena, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna, Italy, 1970.
37. Jurkiewicz W.E. Rolow B.N., Czech. J.Phys., B27, 980/1977/.
38. Smoleński G.A. FTT, 4, 1095 /1962/.
39. Nedlin G.M. FTT, 4, 3569 /1962/.
40. Nedlin G.M. Izv. AN ZSRR, ser.fiz., 29, 890 /1965/.
41. Micek A.I., Smoleński G.A., FTT, 4, 3581 /1962/.
42. Waller I. Z.Physik, 79, 370 /1932/.
43. Kronig R., Physica, 6, 33 /1939/.
44. Van Vleck J.H. J.Chem.Phys. 7, 72 /1939/
45. Van Vleck J.H. Phys. Rev., 57, 426 /1940/.
46. Van Vleck J.H. Phys.Rev. 59, 724 /1941/.
47. Stevens K.W.H., Proc.Phys.Soc., 65A, 209 /1952/.
48. Górewicz A.G., Magnitnyj rezonans w ferritach i anti-ferromagnetikach "Nauka", Moskwa 1973.
49. Orbach R., Proc.Phys.Soc. /London/ 77A, 821 /1961/.
50. Stankowski J., Radiospektroskopia ciała stałego, PWN, Warszawa 1975.

51. Rabi I.I., Phys.Rev., 51, 652 /1937/.
52. Zawojski E., J.Phys. ZSRR, 9, 211 /1945/; 10, 170 i 197 /1946/.
53. Frenkel J., J.Phys. ZSRR 9, 299 /1945/
54. Bloch F., Phys.Rev., 70, 460 /1946/.
55. Low.W. Paramagnetic Resonance in Solids , Ac.Press 1960.
56. Wertz J.E., Bolton J.R., Electron Spin Resonance, Mc Graw-Hill Inc, New York 1972.
57. Atkins P.W., Symons M.C.R., Spektre EPR i strojenie nieorganicznych radikałów, "Mir", Moskwa 1970.
58. Blumenfeld L.A., Wojewodski W.W., Siemionow A.G., Zastosowanie elektronowego rezonansu paramagnetycznego w chemii.
59. Czirkow A.K., Kokin A.A., ŻETF 39, 1381 /1960/.
60. Liebiediew J.S., Cwietkow J.D., Żidomirow G.M., Żurn.Struk. Chimi 3, 21 /1962/.
61. Liebiediew J.S., Żurn. Struk Chimi 3, 151 /1962/.
62. Abragam A., Bleaney B., Elektronnyj paramagnitnyj riezonans pieriechodnych jonow, "Mir", Moskwa 1972.
63. Taylor P.C., Baugher J.F., H.M. Kriz, Chem, Reviews 75, 203 /1975/.
64. Interpretacja skłózonych spektrów EPR, "Nauka", Moskwa 1975.
65. Altszuler S.A., Kozyriew B.M., Elektronowy rezonans paramagnetyczny, PWN, Warszawa 1965.
66. Szczerbakowa M.J. Istomin V.E., Phys.Stat.solidi/b/ 67, 461 /1975/.
67. Gainon D.J., Phys. Rev. 134, A 1300 /1964/.

68. Kirpatrick E.S., Müller K.A., Rubins R.S., Phys. Rev. 135, A 86 /1964/

69. Bennet J.E., Gibson J.F., Ingram D.J., Proc.Roy. Soc. A 240, 67 /1957/.

70. Slade E.F., Farrow R.H., Biochim. Biophys Acta, 278, 450 /1972/.

71. Blumberg W.W., Magnetic Resonance in Biological Systems, vol. 2, Pergamon Press Ltd 1967.

72. Wickman H.H., Klein M.P., Shirley D., J.Chem.Phys. 42, 2113 /1965/.

73. Kaufman U., Phys. Rev. B 14, 1848 /1976/.

74. Vallin J.T. Watkins G.D., Phys,Rev. B 9, 2051 /1974/.

75. Yontetani T., Schleyer H. J.Biol.Chem. 242, 3919 /1967/.

76. Weiss J.J., Nature, 202, 83 /1964/.

77. Viale R.O., Maggiera G.M., Ingraham L.L., Nature, 203, 183 /1964/.

78. Van Waldkirch Th., Müller K.A., Berlinger W., Phys. Rev. B 7, 1052 /1973/.

79. Rousseau J.J. Rousseau M., Fayet J.C., Phys. Stat. solidi/b/ 73, 625 /1976/.

80. Burzare I.Y. Fayet J.C., Solid State Commun, 21, 1097 /1977/.

81. Pytte E., Feder I., Phys.Rev. 187, 1077 /1969/.

82. Müller K.A., Berlinger W., Phys,Rev. Lett 26, 13 /1971/.

83. Müller K.A. Berlinger W. West C.H., Heller P., Phys. Rev. Lett. 32, 160 /1974/.

84. Siegel E. Müller K.A., Phys.Rev. B 19, 109 /1979/.
85. Kaczmarek W., Graja A., Solid State Commun, 17, 851 /1975/.
86. Feher G., Gere A.E., Phys.Rev. 114, 1245 /1959/.
87. Blombergen N., Purcell E.M. Pound R.V., Phys.Rev. 73, 679 /1948/.
88. Portis A.M., Phys. Rev. 91, 1071 /1953/.
89. Van Vleck J.H., J.Chem.Phys., 5, 320 /1937/.
90. Van Vleck J.H., Phys.Rev., 74, 1168 /1948/.
91. Castner T.G., Jr. Seehra M.S., Phys.Rev. B 4, 38 /1971/.
92. Lösche A. Jadernaja indukcija, Izd.In. Lit., Moskwa 1963.
93. Altszuler S.A., Walijew K.A., ŽETF, 35, 947 /1958/.
94. Mc Connell H.N., J.Chem.Phys., 25, 709 /1956/.
95. Mc Garvey B.R., J.Phys. Chem., 61, 1232 /1957/.
96. Walijew K.A., Zaripow M.M., ŽETF , 41, 756 /1961/.
97. Kawasaki K., Progr. Teoret. Phys., 39, 285 /1968/.
98. Kawasaki K. , Phys. Lett., 25 A, 448 /1967/.
99. Kawasaki K. J.Phys., A 6, 1289 /1973/.
100. Kawasaki K. J. Phys. A 8, 262 /1975/.
101. Kawasaki K. Phys. Lett. 26 A, 543 /1968/.
102. Seehra M.S., J. Appl. Phys., 42, 1290 /1971/.
103. Seehra M.S., Phys. Rev. B 6, 3186 /1972/.
104. Seehra M.S., Castner T.G., Solid State Commun, 8, 787 /1970/.
105. Gupta R.P. , Seehra M.S., Vehse W.E., Phys. Rev. B 5, 92 /1972/
106. Gupta R.P., Seehra M.S., Phys. Lett. 33 A, 347 /1970/.
107. Huber D,L., Phys.Rev. B 6, 3180 /1972/.

108. Poole Ch.P., Jr., *Tiechnika EPR - spektroskopii "Mir"*, Moskwa 1970.
109. Kittel C., *Phys. Rev.* 82, 565 /1951/.
110. Nagamiya, T., *Prog. Theor. Phys. /Kyoto/* 6, 342 /1951/.
111. Turow J.A., Kulejew V.G., *ŽETF* 49, 248 /1965/.
112. Nagamiya T., *Prog. Theor. Phys. /Kyoto/* 11, 309 /1954/.
113. Turow J.A., *Fiziczeskije svojstwa magnitno-uporiadoczennykh kristalów*, AN ZSSR 1963.
114. Działoszyński I.J., *ŽETF* 32, 1547 /1957/.
115. Działoszyński I.J., *ŽETF* 33, 1454 /1957/.
116. Borowik-Romanow A.S., *ŽETF* 45, 64 /1963/.
117. Turow J.A., Gusiejnow N.G., *ŽETF* 38, 1326 /1960/.
118. Pincus P., *Phys. Rev. Lett.* 5, 13 /1960/.
119. Borowik-Romanow A.S., *ŽETF* 36, 766 /1959/.
120. Date M., *J.Phys. Soc.Japan* 15, 2251 /1960/.
121. Anderson P.W., Merrit F.R., Remeika J.R., Yager W.A., *Phys. Rev.* 93, 717 /1954/.
122. Kumagai H., Abe H., Ono K., Hayasi I., Shimada J., Iwanaga K., *Phys. Rev.* 99, 1116 /1955/.
123. *Problemy magnetizma, "Nauka"*, Moskwa 1972  
- praca zbiorowa.
124. Tasaki A., Iiada S., *J.Phys.Soc.Japan* 18, 1148 /1963/.
125. Richards P.L., *J.Appl. Phys.* 35, 850 /1964/.
126. Fink H.J. Shatiel D., *Phys. Rev.* 130, 627 /1963/.
127. Kaczmarek W., Pożomska M., Pająk Z., *Phys. Lett.* 47 A, 227 /1974/.

128. Nielsen J.W., J.App. Phys. 31, 51 /1960/.
129. Gallaso F., Darby W., Inorg. Chem. 4, 71 /1965/.
130. Astrow D.N., Alszin B.I., Zorin R.W., Drobyszew L.A.,  
ŽETF, 55, 2122 /1968/.
131. Moron R.S., Pozniak A.L., Suszkiewicz S.S., Aparatura  
do issledowanija elektronnoho paramagnitnogo rezonansa,  
"Energia", Leningrad 1968.
132. Stankowski J. Graja A., Wstęp do elektroniki kwantowej,  
WKL, Warszawa 1972.
133. Landolt- Börnstein, Magnetic Properties of Free  
Radicals, Springer-Verlay, New York, 1965.
134. Kubiak J., Ostafin M., Kienitz G., Patent PRL,  
No 170126, 1974.
135. Kubiak J., Ostafin. M., Kienitz G., Patent PRL,  
No 170956, 1974.
136. Lal H.B., Protap V., Kumar A., Pranāma 10, 409 /1978/.
137. Huczua N.P., Proc. Int. Meet., Ferroelec., 2, 373  
/1966/.
138. Drabkin G.M., Malcew E.I., Płachtij W.P. FTT, 7  
1241 /1965/.
139. Kizajew S.A., Bokow W.A., FTT 8, 1957 /1966/.
140. Isupow W.A., FTT, 5, 187 /1963/.
141. Bokow W.A., Mylnikowa I.E., Smoleński G.A.  
ŽETF, 42, 643 /1962/.
142. Miles P.A., Westphal W.B., Von Hippel A., Rev. Mod.  
Phys. 29, 292 /1957/.
143. Pietrzak J. Maryanowska A., Leciejewicz J., Acta Phys.  
Polonica - będzie publikowane.



144. Mori H., Kawasaki K., Prog. Teoret. Phys. 27,  
592 /1962/.
145. Shull C.G., Wollan E.O., Koehler W.C., Phys.Rev.  
84, 912 /1951/.