

Г. С. КРИНЧИК

# ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Допущено Министерством  
высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов физических  
специальностей  
высших учебных заведений

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1976

**Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений.** М., Изд-во Моск. ун-та, 1976, 367 с. 146 ил. Библиогр. 174 назв.

В книге рассмотрены современные теоретические представления о пара-, диа- и ферромагнетизме металлов и диэлектриков, анализируются различные элементы магнитной структуры и процессы намагничивания ферромагнетиков, дано представление о многоподрешеточных магнетиках: ферритах-шпинелях, ферритах-гранатах, гексаферритах и геликоидальных магнетиках. Рассмотрено поведение магнитоупорядоченных кристаллов в переменном магнитном поле. Кроме того, включены некоторые новые для учебников по магнетизму вопросы: теория молекулярных орбиталей, магнитооптические явления, теория подобия, цилиндрические магнитные домены, слабый ферромагнетизм, пьезомагнитные и магнитоэлектрические эффекты, теоретико-групповая классификация энергетических уровней в парамагнитных кристаллах и ферромагнитных металлах, зонная структура ферромагнитных металлов, теория косвенного обмена в ферродиэлектриках и ферромагнитных металлах.

Пособие предназначено студентам вузов, физических специальностей, а также аспирантам, научным работникам и инженерам.

#### Рецензенты:

кафедра молекулярной физики Ленинградского университета,  
акад. А. С. Боровик-Романов

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	5
<b>Глава 1. ПАРА- И ДИАМАГНЕТИЗМ</b>	
§ 1.1. Исторический очерк . . . . .	7
§ 1.2. Магнитные характеристики . . . . .	10
§ 1.3. Термодинамические соотношения . . . . .	20
§ 1.4. Строение электронных оболочек переходных и редкоземельных ионов . . . . .	28
§ 1.5. Пара- и диамагнетизм свободных ионов . . . . .	35
§ 1.6. Пара- и диамагнетизм металлов . . . . .	40
§ 1.7. Теоретико-групповая классификация энергетических уровней ионов в кристаллах . . . . .	46
§ 1.8. Теория кристаллического поля . . . . .	55
§ 1.9. Молекулярные орбитали . . . . .	65
§ 1.10. Магнитные свойства ионов в кристаллах . . . . .	70
<b>Глава 2. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ</b>	
§ 2.1. Теория молекулярного поля Вейсса . . . . .	77
§ 2.2. Молекула водорода . . . . .	91
§ 2.3. Обобщение теории на $N$ атомов. Модель Френкеля — Гейзенберга . . . . .	96
§ 2.4. Спиновые волны. Закон Блоха . . . . .	102
§ 2.5. Зонная теория металлов . . . . .	109
§ 2.6. Теоретико-групповая классификация электронных состояний в металлах . . . . .	118
§ 2.7. Зонная структура ферромагнитного никеля . . . . .	123
§ 2.8. Критерий ферромагнетизма $3d$ -металлов . . . . .	130
§ 2.9. Косвенный обмен в ферродиелектриках . . . . .	133
§ 2.10. Обмен через электроны проводимости. ( $s-d$ )-обменная модель Воисовского . . . . .	148
§ 2.11. Метод вторичного квантования . . . . .	155
§ 2.12. Теория спиновых волн по методу вторичного квантования . . . . .	159
<b>Глава 3. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧЕНИЯ</b>	
§ 3.1. Энергия обменного взаимодействия . . . . .	169
§ 3.2. Магнитная кристаллографическая анизотропия . . . . .	172
§ 3.3. Магнитоупругая энергия . . . . .	182
§ 3.4. Магнитостатическая энергия . . . . .	186
§ 3.5. Доменные границы . . . . .	190
§ 3.6. Доменная структура . . . . .	194
§ 3.7. Уравнение Ландау—Лифшица . . . . .	210
§ 3.8. Процессы смещения доменных границ . . . . .	216
§ 3.9. Процессы вращения вектора намагниченности . . . . .	228
§ 3.10. Тонкие ферромагнитные пленки . . . . .	238

## Глава 4. МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫЕ МАГНЕТИКИ

§ 4.1.	Антиферромагнетики . . . . .	243
§ 4.2.	Слабые ферромагнетики . . . . .	250
§ 4.3.	Ферриты-шпинели . . . . .	262
§ 4.4.	Теория ферримагнетизма Нееля . . . . .	267
§ 4.5.	Ферриты-гранаты . . . . .	275
§ 4.6.	Сложные магнитные структуры . . . . .	278

## Глава 5. ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

§ 5.1.	Ферромагнитный резонанс . . . . .	289
§ 5.2.	Ферримагнитный резонанс . . . . .	297
§ 5.3.	Магнитный резонанс в антиферромагнетиках и слабых ферромагнетиках . . . . .	301
§ 5.4.	Резонанс и релаксация доменных границ . . . . .	312
§ 5.5.	Магнитооптические эффекты. Магнитная восприимчивость на оптических частотах . . . . .	322
§ 5.6.	Исследование магнитных кристаллов магнитооптическими методами . . . . .	337

ЛИТЕРАТУРА . . . . .	363
----------------------	-----

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая читателю книга написана на основании курса, прочитанного на физическом факультете МГУ для студентов, специализирующихся по кафедре магнетизма, в полном соответствии с существующей программой для физиков-магнитологов. Ее назначение — помочь читателю в усвоении основных понятий физики магнитных явлений для использования их в практической работе и подготовить его к чтению журнальных публикаций и монографий по магнетизму. В книгу не включены такие разделы, как магнитные материалы, магнитные измерения, парамагнитный и ядерный резонансы, ядерный гамма-резонанс, гальвано- и термомагнитные эффекты в магнитоупорядоченных кристаллах. Это вызвано, во-первых, естественным ограничением, связанным с объемом учебника, а во-вторых, тем, что эти разделы магнетизма излагаются в отдельных курсах.

С другой стороны, в книге рассматриваются многие физические вопросы, которые обычно не входили в учебники по магнетизму, например представление о молекулярных орбиталях, основы теории подобия (скейлинг), теоретико-групповая классификация электронных состояний в парамагнитных кристаллах и ферромагнитных металлах, зонная структура ферромагнитных металлов, теория цилиндрических магнитных доменов, слабый ферромагнетизм, пьезомагнитные и магнитоэлектрические эффекты, магнитный резонанс в слабых ферромагнетиках, движение доменных границ с предельно высокими скоростями и, наконец, обширный круг проблем, относящихся к магнитооптическим явлениям в магнитоупорядоченных кристаллах.

Количество ссылок на оригинальные публикации предельно ограничено, поскольку исчерпывающая библиография по магнетизму имеется в книге С. В. Вонсовского «Магнетизм». М., «Наука», 1971. Эту же монографию следует в первую очередь рекомендовать читателю для расширения и углубления знаний в области физики магнитных явлений.

Мне хотелось бы с благодарностью отметить огромную помощь, которую оказали при написании этой книги мои товарищи по работе Е. Е. Челурова, Е. А. Ганьшина, Г. В. Мачавариани и В. Е. Зубов. Я искренне благодарен академику А. С. Боровику-Романову

за целый ряд ценных замечаний, сделанных при рецензировании книги, и редактору Г. Е. Горелику, в большой мере способствовавшему улучшению качества изложения. Приношу также свою благодарность О. П. Ахматовой, В. Д. Горбуновой, Ш. В. Эгамову, Л. И. Панову, В. Г. Федулову за техническую помощь при подготовке рукописи к изданию.

Поскольку это первая попытка изложения университетского курса по магнетизму, то здесь вполне возможны недостатки, и автор с благодарностью примет все указания на них.

### § 1.1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Согласно наиболее правдоподобной версии слова «магнетизм», «магнит» произошли от названия греческой провинции Магнезия и города Магнессы, в окрестности которого добывался камень, притягивающий железо, — магнетит. Эту версию сообщает Лукреций Кар в своей книге «О природе вещей». По Плинию, магнит назван по имени нашедшего его пастуха Магнеса [1]. Историю о словах и о существе предмета имеет интересное современное продолжение. Магнетит является одним из представителей класса очень сложно устроенных магнитных кристаллов — ферритов-шпинелей, а именно магнетит — это феррит железа  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Французский ученый Неель, разгадавший магнитное строение такого типа кристаллов, ввел в обращение для их обозначения специальный термин — ферримагнетики. За создание теории ферримагнетизма Неелю была присуждена Нобелевская премия по физике 1970 г. Таким образом, на разгадку тайны магнетита ушел немалый отрезок времени, более чем в 2,5 тысячелетия, равный всему периоду развития науки о физике магнитных явлений от греческих натурфилософов до наших дней. Легко прослеживается также линия: магнетит (магнитный железняк) — феррит — железо — «главный» ферромагнитный металл, полная разгадка магнитного строения которого, впрочем, не найдена до сих пор, что и дает дополнительное основание для написания учебников по магнетизму.

Первым экспериментатором-магнитологом можно считать Пьера де Марикура (Перегрина), который в опытах с терреллой, шарообразным магнитом из того же магнетита, установил ориентацию продолговатых брусков железа вдоль меридианов терреллы, он же ввел термин полюса магнита (1269).

Первую монографию по магнетизму написал Гильберт [2]. Он изложил все известные до него факты по изучению магнетизма, а также результаты собственных обширных исследований. Он повторил опыты Перегринна с терреллой и понял, что террелла является моделью Земли, т. е. что Земля есть большой магнит, но объяснение магнитному притяжению находил в существовании у магнита души. Материалистическую точку зрения на магнитные явления противопоставил Гильберту Декарт. Магнитные «винтики» Декарта входят в единственные известные к тому времени магнит-

ные материалы — магнитный железняк, железо и сталь, происшедшие, по его мнению, из самых глубин Земли — через нарезные каналы в один полюс и выходят из другого. Голландец Бургманс открыл в 1778 г. притяжение парамагнетиков и отталкивание диамагнетиков.

Начало интенсивных и, можно сказать, современных исследований магнетизма можно отнести к 1820 г.; затем эти исследования расширялись и нарастали вплоть до наших дней. Разобьем для удобства этот интервал на три полувековых периода: 1820—1870 гг., 1870—1920 гг. и 1920—1970 гг.

Первый период начался с открытия Эрстедом связи между электричеством и магнетизмом; он обнаружил влияние постоянного тока на магнитную стрелку. Ампер в докладе Французской Академии, прочитанном через семь дней после сообщения об открытии Эрстеда, высказал знаменитую идею о молекулярных токах как причине происхождения магнетизма и доказал теорему об эквивалентности токов и магнитов. В 1831 г. Фарадей открыл закон электромагнитной индукции, затем он повторил опыты Бургманса и ввел понятия диа- и парамагнетизма. В связи с исследованием диамагнетиков он также ввел понятие магнитного поля и в том же 1845 г. «намагнитил» свет, т. е. открыл эффект вращения плоскости поляризации света в стекле, помещенном в магнитное поле. Первый период достойно увенчали уравнения Максвелла.

Второй период начался с первой экспериментальной работы по количественному изучению необычайно больших полей и нелинейных магнитных свойств ферромагнетиков. В работе «О функции намагничивания железа» Столетов измерил кривую зависимости магнитной проницаемости железа от поля (с максимумом). В 90-х годах был открыт и «утвержден в правах» электрон. В 1896 г. Зеeman обнаружил эффект расщепления спектральных линий в магнитном поле, а затем Лоренц создал электронную теорию эффекта Зеemана. В 1897 г. Лармор доказал теорему о прецессии электрона в магнитном поле. В эти же годы Пьер Кюри установил температурную независимость диамагнитной восприимчивости и обратную пропорциональность температуре магнитной восприимчивости парамагнетиков. Ланжевен в 1905 г., используя представление об амперовых молекулярных токах, теорему Лармора и электронную теорию Лоренца, построил классическую теорию диа- и парамагнетизма.

Вейсс в 1907 г. создал первую современную теорию ферромагнетизма, основанную на гипотезах о существовании внутреннего молекулярного поля, приводящего к появлению спонтанной намагниченности у ферромагнетика, и о разбиении ферромагнетика на домены, каждый из которых намагничен до насыщения. В эти же годы Аркадьев изучает поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях с целью обнаружения резонансного поглощения высокочастотного электромагнитного излучения — ферромагнитного резонанса.



Начало третьего периода ознаменовалось введением Паули в 1920 г. магнетона Бора — электронного кванта магнетизма. В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек открыли спин электрона, и дальнейшее развитие квантовой механики привело Гейзенберга, Френкеля и Блоха к созданию квантовой теории ферромагнетизма, основанной на учете обменного взаимодействия. Параллельно с этим начали формироваться и современные представления о процессах технического намагничивания ферромагнетиков, основы которых заложили теоретические работы Акулова.

Мы не будем далее перечислять конкретные идеи и результаты третьего периода — основного этапа в развитии учения о магнетизме, потому что конкретное изложение содержательной части этих идей и результатов как раз и является главной задачей данной книги. Обратим внимание только на основные линии развития магнитных исследований этого этапа и причины, их определяющие. Можно выделить два главных направления, два периода длительного «бума» в магнетизме, обусловленных практическими потребностями в усовершенствовании существующих и создании новых магнитных материалов и состоявших в концентрации усилий огромного числа физиков-исследователей и физиков-инженеров на решении одной широкой проблемы.

Первый из них начался в 20—30-е гг., он состоял в изучении магнитных свойств металлических сплавов и был обусловлен потребностями в магнитно-мягких материалах с рекордно большими значениями магнитной проницаемости, магнитно-жестких материалах для постоянных магнитов, магнитных сплавах инварного типа с температурно независимыми магнитными характеристиками, магнитно-стрикционных материалах. Для достижения этой цели оказалось необходимым детально изучить магнитные явления в чистых ферромагнитных  $3d$ -металлах, на основе которых создавались сплавы, причем особенно детально были изучены монокристаллы, так как их свойства можно было объяснить теоретически наиболее простыми и надежными способами. Были развиты конкретные представления о магнитной структуре ферромагнетиков (домены и доменные границы), создана теория технической кривой намагничивания (процессы вращения вектора намагниченности, процессы смещения доменных границ, парапроцесс), получены теоретические формулы для магнитных характеристик материалов (магнитная восприимчивость, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность). Развивалась квантовая теория ферромагнетизма (теория прямого обменного взаимодействия, теория спиновых волн, зонная теория ферромагнетизма  $3d$ -металлов). В результате был достигнут огромный прогресс в общем развитии физики магнитных явлений.

Второй «бум» начался к концу второй мировой войны, когда были получены методом спекания порошка первые оксидные ферродielekтрики — ферриты-шпинели типа  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Уменьшение электропроводности в этих материалах по сравнению с металли-

ческими ферромагнетиками привело к резкому уменьшению джоулевых потерь, при этом удалось сохранить хорошие магнитные характеристики материала. На их основе были созданы новые магнитные материалы с замечательными свойствами для радиодиапазона, для диапазона СВЧ и даже для лазерных применений, а также миниатюрные кольца для матричных запоминающих устройств ЭВМ. Снова понадобились широкие физические исследования монокристаллов ферритов, многие из которых, кстати, нашли самостоятельное практическое применение. Была создана теория косвенного обменного взаимодействия через немагнитные ионы, экспериментально и теоретически изучено поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях различных частот, развиты представления о многоподрешеточных магнитоупорядоченных кристаллах — от простейших двухподрешеточных антиферромагнетиков до сложнейших геликоидальных структур. Интенсивнейшее развитие этой области исследований снова преобразило весь облик физики магнитных явлений.

Каково будет содержание следующего «бума»? Или он уже начался? На эти вопросы ответ даст будущее. Пока можно только назвать некоторых претендентов на эту роль — тонкие ферромагнитные пленки (с включением поверхностных слоев и монокристалльных пластинок); редкоземельные, аморфные, жидкие и органические магнетики; биомагнетизм; магнитохимию. Возможно также, что решающие новости придут из исследований микромира (монополи Дирака), слабых взаимодействий, из астрофизики и т. д. Во всяком случае в виде шутки можно сказать, что открытие нейтральных слабых токов, сделанное совсем недавно, в начале семидесятых годов, полностью укладывается в предложенную выше периодизацию. Это обнаружение связи, а может быть и единства слабых и электромагнитных взаимодействий, вполне может стать аналогом упоминавшихся опытов Эрстеда 1820 г., в которых была установлена связь между электричеством и магнетизмом.

## § 1.2. МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Долгое время считалось, что источниками магнитного поля являются особые магнитные заряды. Однако все экспериментальные попытки найти эти заряды (с современной точки зрения, монополи Дирака) пока не увенчались успехом.

Опыт показывает, что всякий постоянный естественный или созданный искусственный магнит, как бы мал он ни был, всегда в равной степени обладает зарядами обоих знаков, т. е. существуют только магнитные диполи. Однако, пользуясь понятием магнитных зарядов и аналогией с электростатикой, можно сразу же написать ряд простых и важных формул. Например, кулоновскую силу притяжения или отталкивания двух зарядов в магнитостатике можно записать так:

$$F = k \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}, \quad (1.2.1)$$

где  $m_1, m_2$  — величины магнитных зарядов,  $r$  — расстояние между ними,  $k$  — коэффициент пропорциональности, равный единице в системе CGS.

Напряженность магнитного поля есть сила, действующая на единичный положительный заряд:

$$H = \frac{m_0}{r^2}, \quad (1.2.2)$$

при этом сила, действующая на заряд  $m$  в поле  $\mathbf{H}$ ,

$$\mathbf{F} = m\mathbf{H}. \quad (1.2.3)$$

Магнитный момент диполя определяется так:

$$\boldsymbol{\mu} = m\mathbf{l}, \quad (1.2.4)$$

где  $\mathbf{l}$  — вектор, связывающий точечные магнитные заряды  $m$  и  $-m$ .

Магнитный дипольный момент  $\boldsymbol{\mu}$  может иметь либо орбитальное происхождение (гипотеза Ампера), либо спиновое.

На магнитный момент, помещенный в однородное магнитное поле  $\mathbf{H}$ , действует момент сил:

$$\mathbf{L} = [\mathbf{H}\boldsymbol{\mu}]. \quad (1.2.5)$$

На магнитный момент, помещенный в неоднородное магнитное поле, действует сила

$$\mathbf{F} = (\boldsymbol{\mu}\nabla)\mathbf{H}. \quad (1.2.6)$$

Для магнитных материалов вводится понятие намагниченности  $\mathbf{I}$ , определяемое как отношение магнитного момента малого объема к этому объему

$$\mathbf{I} = \frac{\boldsymbol{\mu}}{\Delta V}. \quad (1.2.7)$$

Для однородно намагниченного магнитного материала намагниченность  $\mathbf{I}$  есть магнитный момент единицы объема. Плотность магнитных зарядов на поверхности образца с намагниченностью  $\mathbf{I}$  будет равна

$$\sigma = \mathbf{I}\mathbf{n}. \quad (1.2.8)$$

Коэффициент пропорциональности между  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{H}$  называется магнитной восприимчивостью вещества

$$\mathbf{I} = \kappa\mathbf{H}. \quad (1.2.9)$$

Магнитная восприимчивость может быть и тензором. Для характеристики намагниченного образца часто используют величину  $\mathbf{B}$  — магнитную индукцию (плотность магнитного потока), причем

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I}. \quad (1.2.10)$$

Коэффициент пропорциональности между  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{H}$  называется магнитной проницаемостью вещества

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}. \quad (1.2.11)$$

Из предыдущих формул следует соотношение

$$\mu = 1 + 4\pi\chi. \quad (1.2.12)$$

Классическими характеристиками магнитного материала являются кривая намагничивания и петля гистерезиса.

Измерение нулевой кривой намагничивания осуществляется при монотонном возрастании напряженности магнитного поля  $H$ , действующего на образец, намагниченность которого вначале равнялась нулю, т. е. измерения производятся на образцах, предварительно подвергшихся размагничиванию, например в знакопеременном поле с постепенно убывающей амплитудой.

Характерная для ферромагнетика нелинейная кривая намагничивания изображена на рис. 1.1. Кривую намагничивания можно разделить на ряд участков, соответствующих различным физическим процессам, обуславливающим изменение намагниченности.

Область I может быть определена как область обратимых процессов намагничивания. При возрастании и при убывании напряженности магнитного поля  $H$  изменение намагниченности прямо пропорционально изменению напряженности поля  $I = \chi_a H$ , где  $\chi_a$  носит название начальной восприимчивости. Изменение намагниченности  $I$  в этой области обусловлено, как правило, упругим смещением границ между магнитными областями, но если процессы смещения границ исключены, то начальная восприимчивость обусловлена поворотом вектора  $\mathbf{I}_s$  на небольшой угол. Область II была исследована Релеем, здесь

$$I = \chi_a H + \frac{1}{8\pi} a H^2.$$

Вклад процессов необратимого намагничивания (в основном за счет необратимого смещения доменных границ) определяется вторым слагаемым. Область III — область максимальной крутизны кривой намагничивания, максимальной проницаемости материала — характеризуется наиболее интенсивным протеканием процесса необратимого смещения доменных границ. В области IV процессы смещения доменных границ уже в основном закончены и намагничивание осуществляется путем процессов вращения, поворота векторов  $\mathbf{I}_s$  отдельных доменов к направлению магнитного поля. Область V — область парапроцесса, или, как иногда говорят, истинного намагничивания. Здесь процессы технического намагничивания уже завершены, образец намагничен до насыщения, до величины  $I_{ST}$ . Однако  $I_{ST}$  меньше  $I_{S0}$  — намагниченности насыще-

ния при абсолютном нуле — за счет теплового переброа отдельных элементарных магнитиков (возбуждения спиновых волн). Ориентация этих магнитиков вдоль направления поля, а значит и увели-

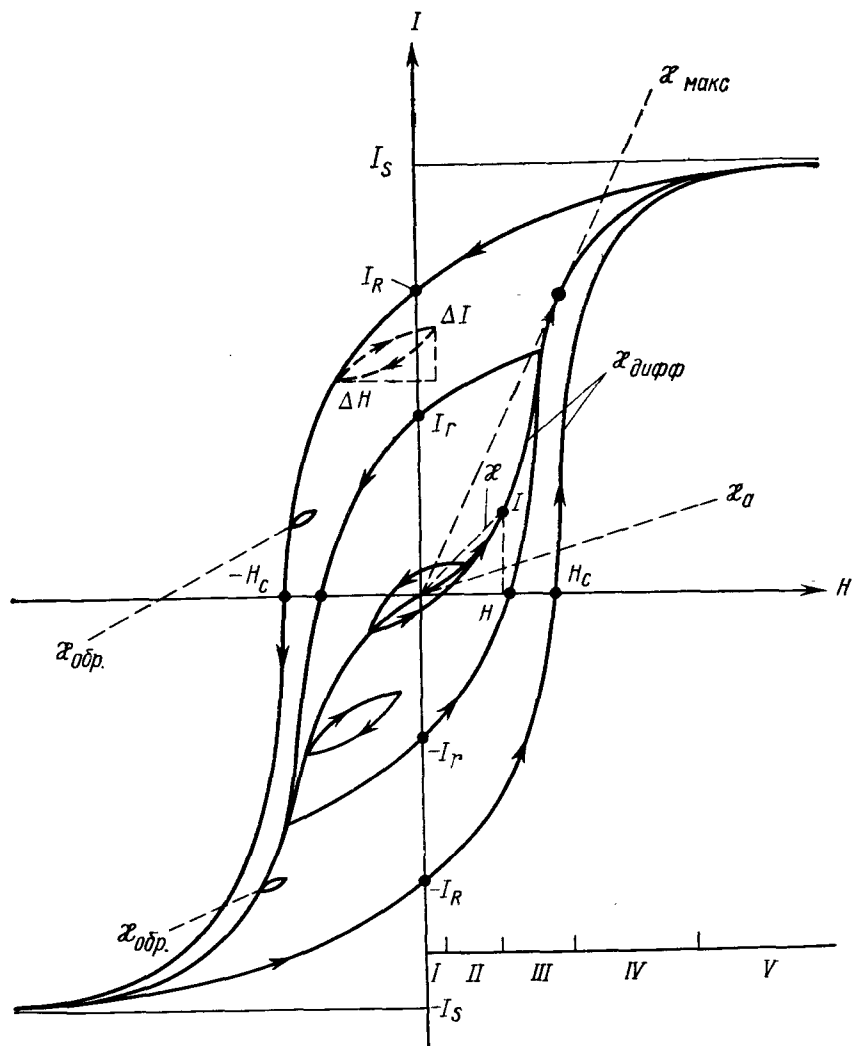


Рис. 1.1. Кривая намагничивания и петли гистерезиса ферромагнетика

чение  $I_S$  есть процесс истинного намагничивания, парапроцесс. Легче всего поэтому наблюдать парапроцесс вблизи температуры Кюри, где  $I_{ST} \ll I_{S0}$ .

Перейдем теперь к описанию петли гистерезиса (рис. 1.2).

При уменьшении магнитного поля от значений, соответствующих магнитному насыщению образца, намагниченность  $I$  уменьшается не по кривой  $CBAO$ , а вдоль  $CD$ , так что, вообще говоря, при  $H=0$   $I_R \neq 0$ . Отставание намагниченности от поля и есть гистерезис — важная характеристика магнитного вещества, определяющая необратимые потери энергии в процессе перемагничивания. Величина  $I_R$  называется остаточной намагниченностью вещества. Если увеличивать поле в противоположном направлении, то оказывается, что намагниченность обращается в нуль при некотором поле  $H_c$ . Это поле называется коэрцитивной силой. Дальнейшее увеличение поля приводит к росту  $I$  отрицательного знака и достижению намагниченности насыщения  $-I_s$ . Если теперь снова уменьшать поле, а затем прикладывать поле другого знака, то намагниченность изменяется по

линии  $FGC$ . Кривая  $CDEFGC$  и есть предельная симметричная петля гистерезиса.  $CDEF$  называют нисходящей ветвью петли гистерезиса, а  $FGC$  — восходящей ветвью. Возможны также промежуточные, частные циклы перемагничивания при изменении намагниченности от  $I_1 < I_s$  до  $-I_2$ . Если  $I_1 = I_2$ , то мы имеем симметричный частный цикл, в противном случае — несимметричные (см. рис. 1.1). Кривая, соединяющая вершины симметричных частных циклов, есть нулевая кривая намагничивания.

Одной из основных характеристик магнитного материала (а немагнитных материалов в природе не бывает) является магнитная восприимчивость, которую в зависимости от обстоятельств определяют по-разному:

$$\chi_{\text{полн}} = \frac{I}{H}; \quad (1.2.13)$$

$$\chi_{\text{дифф}} = \frac{dI}{dH} \quad (1.2.14)$$

соответствует тангенсу угла наклона касательной в различных точках кривой намагничивания или петли гистерезиса;

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{\Delta I}{\Delta H} \quad (1.2.15)$$

определяется для частных несимметричных циклов при  $\Delta H \rightarrow 0$  (см. рис. 1.1).

Зависимости  $\kappa$  от  $H$  приведены на рис. 1.3. Кривая для  $\kappa_{\text{полн}}$  есть кривая Столетова. Все три кривые  $\kappa(H)$  при  $H \rightarrow 0$  сходятся к значению начальной восприимчивости  $\kappa_a$ . Можно записать соотношение  $\kappa_{\text{дифф}} = \kappa_{\text{обр}} + \kappa_{\text{необр}}$ , где  $\kappa_{\text{необр}}$  характеризует вклад процессов необратимого намагничивания.

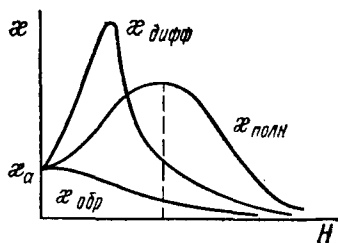


Рис. 1.3

При рассмотрении сред с потерями, анизотропных сред и поведения магнетиков в высокочастотных полях понятие магнитной восприимчивости будет естественным образом обобщаться. Заметим также, что каждому типу магнитной восприимчивости можно в соответствии с (1.2.12) сопоставить соответствующую магнитную проницаемость.

Завершая разговор об определении различных магнитных характеристик материала, следует заметить, что эти понятия станут более полными и содержательными после рассмотрения тех физических процессов намагничивания, которые стоят за введенными

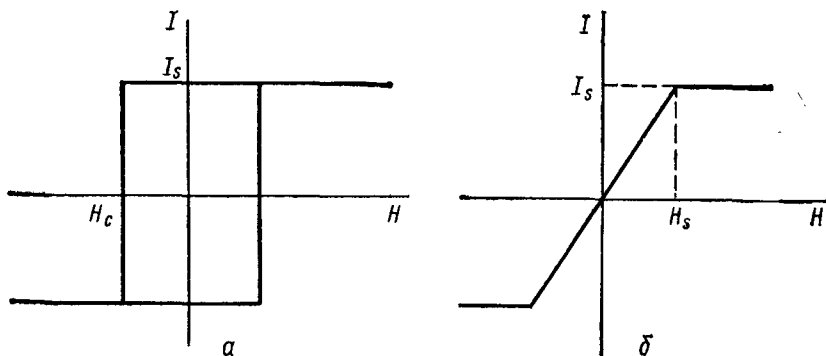


Рис. 1.4. Прямоугольная (а) и «безгистерезисная» (б) петли гистерезиса

выше формальными определениями. Нужно также иметь в виду, что эти определения вводились на примере классической кривой намагничивания и петли гистерезиса поликристаллического материала с «распределенными» магнитными характеристиками отдельных кристаллитов. Для современных магнитных материалов ситуация может «обостриться» и измениться до неузнаваемости. Для примера укажем на прямоугольную и «безгистерезисную» петли гистерезиса, изображенные на рис. 1.4. В первом случае кривая

намагничивания отсутствует, восприимчивость равна нулю или бесконечности, размагнитить образец вообще нельзя. Во втором случае при  $-H_S < H < H_S$   $\kappa_a = \kappa_{\text{полн}} = \kappa_{\text{обр}}$ ,  $I_R = 0$ ,  $H_C = 0$ , потери на перемагничивание равны нулю. В реально разработанных материалах удается довольно близко подойти к двум рассмотренным идеализированным вариантам магнитных характеристик, причем интересно, что эти два «полярных» варианта, как правило, наблюдаются на одном и том же образце при различных способах намагничивания, и при этом  $H_C$  на рис. 1.4, а равно  $H_S$  на рис. 1.4, б.

Все рассматривавшиеся выше кривые относились к телу бесконечных размеров или к тороидам. Если же в магнитное поле  $H$  поместить ограниченный образец, то оказывается, что к внешнему полю добавляется поле, обусловленное наведенными на поверхности образца магнитными зарядами.

В частности, для тел эллипсоидальной формы

$$H_{\text{внутр}}^i = H - NI = H - H_{\ominus}, \quad (1.2.16)$$

$H_{\ominus} = -NI$  называется размагничивающим полем, а  $N$  — размагничивающим фактором.

Покажем, что форма образца может оказать существенное влияние на результаты измерения. Для реального образца следует учитывать размагничивающее поле, и соотношение (1.2.9) запишется так:

$$I = \kappa H_{\text{внутр}}, \quad (1.2.17)$$

где  $\kappa$  — магнитная восприимчивость вещества. С учетом (1.2.16)  $I = \kappa (H - NI)$  и, следовательно,

$$I = \frac{\kappa H}{1 + \kappa N} \quad (1.2.18)$$

или

$$I = \kappa_{\ominus} H, \quad (1.2.19)$$

где

$$\kappa_{\ominus} = \frac{\kappa}{1 + \kappa N} = \frac{1}{\frac{1}{\kappa} + N}.$$

Очевидно, что

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \kappa_{\ominus} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \frac{1}{\frac{1}{\kappa} + N} = \frac{1}{N}, \quad (1.2.20)$$

т. е. при очень большой восприимчивости материала для тел конечных размеров мы всегда должны получить восприимчивость, равную  $1/N$ . Это предельное значение  $\kappa$  иногда называется восприимчивостью формы. Очевидно, что размагничивающее поле также будет изменять форму кривой намагничивания и петли ги-



стерезиса, хотя легко понять, что в отличие от  $\chi$ ,  $\mu$ ,  $I_R$  коэрцитивная сила  $H_c$  не зависит от формы образца.

Релей предложил удобный метод сдвига, который позволяет по кривой  $I(H)$  материала найти  $I(H)$  образца, и наоборот, если известен размагничивающий фактор. Для этого в системе координат  $I, H$  проводят прямую  $H = -NI$  и затем сдвигают кривую  $I(H)$  вправо или влево на величину абсцисс этой прямой в зависимости от того, определяют ли влияние формы на данный материал или по измеренной кривой для образца конечной формы определяют магнитные характеристики материала.

Количественное описание влияния размагничивающих полей и вообще расчет магнитных полей в пространстве можно провести, вводя скалярный потенциал  $\varphi$ .

При этом, как и в электростатике, для отдельного заряда

$$\varphi = \frac{m}{r}, \quad (1.2.21)$$

$$\mathbf{H} = -\text{grad } \varphi = -\nabla\varphi. \quad (1.2.22)$$

Потенциал магнитного диполя

$$\varphi_m = \frac{m}{r_+} - \frac{m}{r_-} \cong \mu \cdot \frac{\cos(\widehat{\mathbf{l} \cdot \mathbf{r}})}{r^2} = \frac{\mu \mathbf{r}}{r^3}, \quad (1.2.23)$$

$\mathbf{r}_- - \mathbf{r}_+ = \mathbf{l}$  и  $r$  — расстояние от точки наблюдения  $O$  до центра диполя  $c$ . Далее.

$$\nabla_c r^{-1} = \frac{\mathbf{r}}{r^3} = -\nabla_0 r^{-1},$$

$$\varphi_m = (\mu \nabla_c r^{-1}) = \mu \mathbf{r} \cdot r^{-3} = |\mu| r^{-2} \cos \theta,$$

и для всего объема

$$\varphi_m = \int (\mathbf{I} \nabla_c r^{-1}) dV. \quad (1.2.24)$$

Если учесть, что

$$(\mathbf{I} \nabla_c r^{-1}) = \text{div}(r^{-1} \mathbf{I}) - \frac{1}{r} \text{div } \mathbf{I},$$

и теорему Гаусса

$$\int \text{div}(r^{-1} \mathbf{I}) dV = \oint \frac{I_{2n} - I_{1n}}{r} dS = - \oint \frac{\text{Div } \mathbf{I}}{r} dS,$$

где  $I_{2n} - I_{1n}$  — разность нормальных составляющих по обе стороны поверхности магнетика, то

$$\varphi_m = \int \frac{(-\text{div } \mathbf{I})}{r} dV + \oint \frac{(-\text{Div } \mathbf{I})}{r} dS, \quad (1.2.25)$$

$\rho = -\text{div } \mathbf{I}$  — плотность объемных магнитных зарядов и  $\sigma = -\text{Div } \mathbf{I}$  — плотность поверхностных магнитных зарядов.

Для рассматриваемой задачи о размагничивающем поле возьмем скалярный потенциал  $\varphi$  в виде (1.2.24).

Из (1.2.22) и (1.2.24) следует, что

$$\mathbf{H}_0 = \nabla (\mathbf{I}\nabla) \int_V \frac{dr'}{|r-r'|} = -N(r) \mathbf{I},$$

где  $N(r)$  — тензор размагничивающих коэффициентов с компонентами:

$$N_{ik}(r) = -\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \int_V \frac{dr'}{|r-r'|}. \quad (1.2.26)$$

Вообще говоря, поле  $H_0$  не является однородным. Покажем, что если придать ферромагнетику форму эллипсоида, то при  $I = \text{const}$  поле внутри него (но не вне) будет однородным. Для точек внутри эллипсоида справедливо равенство

$$\int_V \frac{dr'}{|r-r'|} = \pi abc \int_0^\infty \frac{dS}{R_S} \left( 1 - \frac{x^2}{a^2 + S} - \frac{y^2}{b^2 + S} - \frac{z^2}{c^2 + S} \right), \quad (1.2.27)$$

где  $R_S = \sqrt{(a^2 + S)(b^2 + S)(c^2 + S)}$ ,  $a, b, c$  — полуоси эллипсоида;  $x, y, z$  — проекции радиус-вектора  $\mathbf{r}$  произвольной точки внутри эллипсоида на главные оси эллипсоида.

Так как подынтегральное выражение в (1.2.27) представляет собой квадратичную функцию координат точки  $r$ , то тензор  $N$  не будет зависеть от координат и, следовательно, поле будет однородным.

Если система координат выбрана так, что оси совпадают с главными осями эллипсоида, то тензор размагничивающих коэффициентов будет иметь только диагональные элементы:

$$\begin{aligned} N_1 &= 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dS}{(a^2 + S) R_S}, \\ N_2 &= 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dS}{(b^2 + S) R_S}, \\ N_3 &= 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dS}{(c^2 + S) R_S}. \end{aligned} \quad (1.2.28)$$

Легко убедиться, что сумма размагничивающих коэффициентов равна

$$N_1 + N_2 + N_3 = 4\pi. \quad (1.2.29)$$

Очевидно, что если образец имеет форму шара, то

$$N_1 = N_2 = N_3 = \frac{4\pi}{3}. \quad (1.2.30)$$

Если тело имеет форму цилиндра, ось которого направлена вдоль  $x$ , так что  $a = \infty$ ;  $b = c$ , то

$$N_1 = 0, \quad N_2 = N_3 = 2\pi. \quad (1.2.31)$$

Для пластинки, перпендикулярной  $x$ ,  $b = c = \infty$  и

$$N_1 = 4\pi, \quad N_2 = N_3 = 0. \quad (1.2.32)$$

Для вытянутого эллипсоида вращения ( $a > b = c$ ) с эксцентриситетом  $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$  (1.2.28) дают

$$N_1 = 2\pi \frac{1 - e^2}{e^3} \left( \ln \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right), \quad N_2 = N_3 = 2\pi (1 - N_1), \quad (1.2.33)$$

а при  $e \ll 1$

$$N_1 \approx \frac{4\pi}{3} - \frac{8\pi}{15} e^2, \quad N_2 = N_3 \approx \frac{4\pi}{3} + \frac{4\pi}{15} e^2. \quad (1.2.34)$$

Для сплюснутого эллипсоида ( $a = b > c$ ,  $e = \sqrt{a^2/b^2 - 1}$ )

$$N_3 = 4\pi \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \arctg e), \quad N_1 = N_2 = 2\pi (1 - N_3); \quad (1.2.35)$$

при  $e \ll 1$

$$N_3 \approx \frac{4\pi}{3} - \frac{8\pi}{15} e^2, \quad N_1 = N_2 \approx \frac{4\pi}{3} + \frac{4\pi}{15} e^2. \quad (1.2.36)$$

В таблице 1.1 приведены численные значения размагничивающих факторов  $N/4\pi$  для цилиндров и эллипсоидов в направлении большой оси.

При отсутствии токов существует удобная для пользования система уравнений магнитостатики

$$\begin{aligned} \operatorname{div} H &= 4\pi\rho, & \operatorname{rot} H &= 0, \\ H_{2n} - H_{1n} &= 4\pi\sigma, & H_{2t} - H_{1t} &= 0, \end{aligned} \quad (1.2.37)$$

и с учетом (1.2.22) мы приходим к дифференциальному уравнению Пуассона, которым мы воспользуемся при расчетах в § 3.4.

Если же, наоборот, имеется система токов, а намагнитенные тела, т. е. магнитные заряды отсутствуют, то удобнее для определения полей пользоваться вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ .

Из условия  $\rho = 0$  следует, что в (1.2.37)  $\operatorname{div} H = 0$  и, значит, существует такой вектор  $\mathbf{A}$ , что

$$H = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (1.2.38)$$

Таблица 1.1

Размагничивающие факторы  $N/4\pi$  для цилиндров и эллипсоидов, намагниченных параллельно оси вращения

Эллипсоиды вращения и цилиндры				Пластинки эллиптической формы с толщиной $t \ll b, a$		
$N/4\pi$				$m=b/a$	$B = \frac{N_b}{4\pi} \frac{b}{t}$	$A = \frac{N_a}{4\pi} \frac{b}{t}$
$m=b/a$	цилиндр	вытянутый эллипсоид	сжатый эллипсоид			
0	1,0	1,0	1,0	1,00	0,785	0,785
1	0,27	0,33	0,33	1,11	0,764	0,895
2	0,14	0,17	0,24	1,25	0,744	1,026
5	0,04	0,056	0,12	1,43	0,710	1,212
10	0,017	0,020	0,0696	1,67	0,674	1,453
20	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$	0,037	2,00	0,630	1,792
50	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,015	2,50	0,576	2,300
100	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	3,33	0,505	3,150
200	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	5,00	0,410	4,843
500	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	10,00	0,262	9,899
1000	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	20,00	0,170	17,951
2000	$9 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$		0,000	

Но теперь уже

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}. \quad (1.2.39)$$

Подставляя (1.2.39) в (1.2.38), получаем уравнение магнитостатики

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (1.2.40)$$

и аналогично (1.2.25)

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{j}}{r} dV. \quad (1.2.41)$$

Выбор скалярного или векторного потенциала проводится из соображений удобства, и переходом от магнитных зарядов к амперным токам или от токов к магнитным двойным слоям можно сделать оба подхода эквивалентными.

### § 1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Для введения магнитных членов в термодинамические потенциалы необходимо получить выражение для работы намагничивания. Пусть мы имеем ферромагнитный цилиндр площадью  $S$ , длиной  $l$  с намагниченностью  $I$ , помещенный во внешнее поле  $H$ . Найдем, какую работу надо совершить, чтобы увеличить намагниченность на величину  $dI$ . Очевидно для этого надо перенести заряд

$m = Sdl$  на расстояние  $l$ . При этом сила, действующая на этот заряд, будет равна

$$F = mH = SHdl, \quad (1.3.1)$$

а работа

$$dA = Fl = SlHdl \quad (1.3.2)$$

и для единицы объема

$$dA = Hdl \quad (1.3.3)$$

или

$$A = \int_0^l Hdl. \quad (1.3.4)$$

Рассмотрим теперь заполненную ферромагнитным материалом катушку с числом витков  $n$ , площадью поперечного сечения  $S$ , длиной  $l$ , по которой течет ток  $i$ .

Напряженность магнитного поля такого соленоида задается формулой

$$H = \frac{n}{l} \frac{4\pi}{c} i. \quad (1.3.5)$$

Э. д. с. индукции

$$E = \frac{1}{c} nS \frac{dB}{dt}. \quad (1.3.6)$$

Мощность тока равна

$$Ei = i \frac{1}{c} nS \frac{dB}{dt}. \quad (1.3.7)$$

Используя (1.3.5), получаем

$$Ei = \frac{dA}{dt} = Sl \frac{1}{4\pi} H \frac{dB}{dt}. \quad (1.3.8)$$

Отсюда находим работу намагничивания единицы объема

$$A = \frac{1}{4\pi} \int_0^B HdB \quad (1.3.9)$$

или

$$A = A_1 + A_2 = \frac{1}{8\pi} H^2 + \int_0^H Hdl. \quad (1.3.10)$$

Здесь  $A_1 = \frac{1}{8\pi} H^2$  — работа по созданию магнитного поля в объеме, занимаемом образцом, а  $A_2 = \int_0^I Hdl$  — работа намагничивания.

Первый закон термодинамики записывается в виде

$$dU = \delta Q + dA \quad (1.3.11)$$

и с учетом (1.3.3) при введении только работы намагничивания переписывается так:

$$dU = \delta Q + \mathbf{H}d\mathbf{l}. \quad (1.3.12)$$

Если внутреннюю энергию системы рассматривать только как функцию температуры и намагниченности, то

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_I dT + \left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_T dI. \quad (1.3.13)$$

Из (1.3.12) и (1.3.13) получаем

$$\delta Q = TdS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_I dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_T - H \right] dI,$$

или

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_I dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_T - H \right] dI. \quad (1.3.14)$$

Используя равенство смешанных вторых производных в (1.3.14), находим

$$\frac{\partial}{\partial I} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_I \right] = 0 = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_T - H \right] \right\} \quad (1.3.15)$$

и, следовательно,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_T = H - T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_I. \quad (1.3.16)$$

Рассмотрим зависимость внутренней энергии от намагниченности для разного типа магнетиков. Как будет показано в § 1.5, для чистых парамагнетиков выполняется закон Кюри:

$$I = \kappa H = \frac{C}{T} H. \quad (1.3.17)$$

Отсюда

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_I = \frac{I}{C} = \frac{H}{T}, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial I} \right)_T = 0,$$

и, следовательно, внутренняя энергия парамагнетика не зависит от намагниченности.

На ферромагнетик (см. § 2.1) помимо внешнего поля  $H$  действует молекулярное поле Вейсса, пропорциональное намагниченности  $H_w = \omega I$ , и, следовательно,

$$I = f \left( \frac{H + \omega I}{T} \right) \quad (1.3.18)$$

(1.3.18) можно переписать так:

$$H + \omega I = T\varphi'(I). \quad (1.3.19)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I = \varphi(I) = \frac{H + \omega I}{T}, \quad (1.3.20)$$

т. е. с учетом (1.3.16)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = -\omega I, \quad (1.3.21)$$

и, следовательно, внутренняя энергия  $U$  ферромагнетика пропорциональна квадрату намагниченности.

Вернемся теперь к уравнению (1.3.14). Учитывая (1.3.16), запишем его следующим образом:

$$\delta Q = TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I dI. \quad (1.3.22)$$

Удельная теплоемкость системы  $\gamma$  определяется как  $\frac{\delta Q}{dT}$  и зависит от условий, при которых происходит изменение температуры. Для магнитных систем вводят  $\gamma_I$  и  $\gamma_H$  — удельные теплоемкости при постоянной намагниченности и постоянном магнитном поле соответственно.

Из уравнения (1.3.22) видно, что

$$\gamma_I = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I. \quad (1.3.23)$$

Подставляя  $dI = \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT$  в (1.3.22), получим

$$\delta Q = TdS = \left[ \gamma_I - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \right] dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH \quad (1.3.24)$$

и, следовательно,

$$\gamma_H = \gamma_I - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \quad (1.3.25)$$

или так называемая ферромагнитная аномалия удельной теплоемкости

$$\gamma_I - \gamma_H = T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H. \quad (1.3.26)$$

Используя (1.3.20) и условие  $H \ll \omega I$ , находим

$$\gamma_I - \gamma_H = \omega I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H,$$

или

$$\gamma_I - \gamma_H = \frac{1}{2} \omega \frac{\Delta I^2}{\Delta T}. \quad (1.3.27)$$

Таким образом, ферромагнитная аномалия теплоемкости достигает максимума вблизи температуры Кюри  $\Theta$  (см. рис. 1.5). Это обстоятельство используют для обнаружения магнитного упорядочивания в новых химических соединениях, определения температуры Кюри в отсутствие магнитного поля, а формулу (1.3.27) —

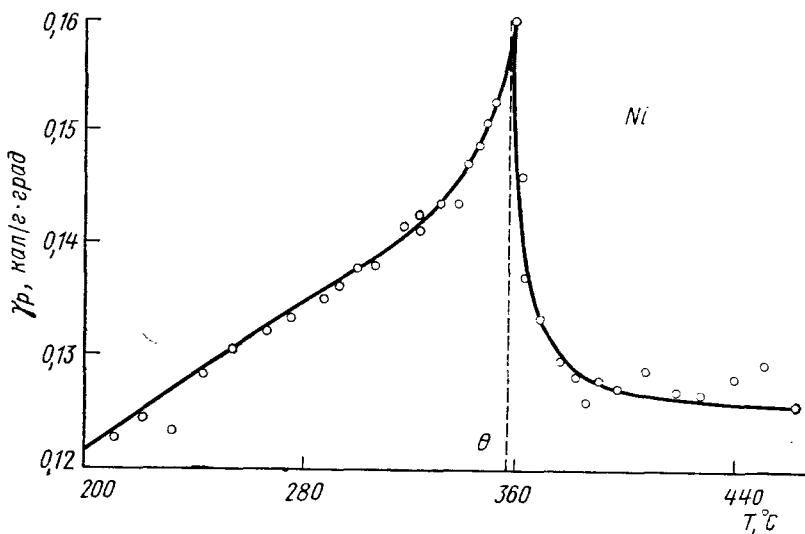


Рис. 1.5. Ферромагнитная аномалия теплоемкости никеля [1]

для количественного определения величины коэффициента молекулярного поля  $\omega$ .

Полученные термодинамические соотношения можно использовать для расчета магнитокалорического эффекта — изменения температуры магнетика при его намагничивании.

Рассмотрим адиабатический процесс  $\delta Q=0$ . В этом случае уравнение (1.3.22) приобретает вид

$$\gamma_I dT = T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_I dI. \quad (1.3.28)$$

Следовательно, формула, выражающая магнитокалорический эффект через  $\gamma_I$  и изменение намагниченности, запишется так:

$$\Delta T = \frac{T}{\gamma_I} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_I \Delta I. \quad (1.3.29)$$

Для ферромагнетиков выше точки Кюри выполняется закон Кюри—Вейсса  $\chi = \Theta/\omega(T - \Theta)$ , и формула (1.3.29) для  $T > \Theta$  приобретает вид

$$\Delta T = \frac{1}{\gamma_I} \frac{T}{\Theta} \omega \frac{1}{2} \Delta I^2. \quad (1.3.30)$$



Зависимости  $\Delta T$  от  $\Delta I^2$  для Ni при различных температурах приведены на рис. 1.6.

По наклону этих прямых можно определить постоянную молекулярного поля  $\omega$ .

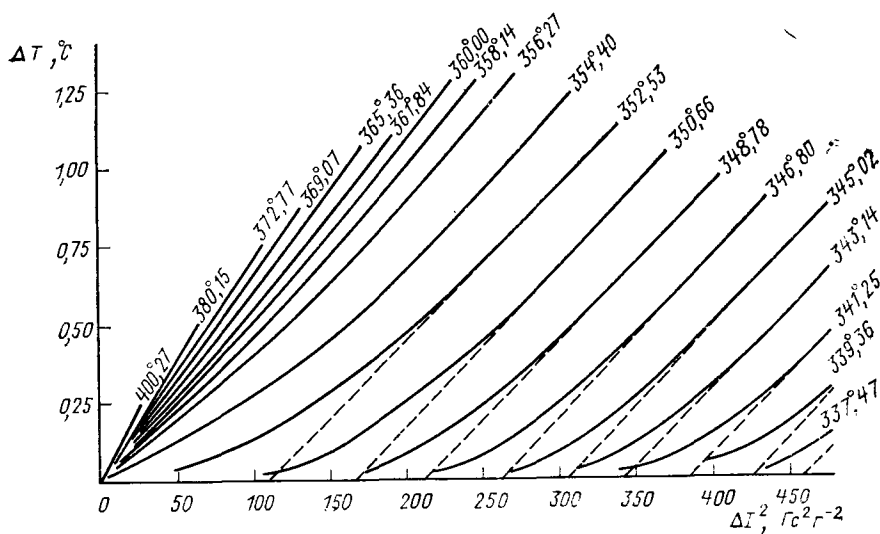


Рис. 1.6. Магнитокалорический эффект для Ni при различных температурах [2]

Используя те же преобразования, что и при получении  $\gamma_H$ , легко вывести формулу, выражающую магнитокалорический эффект через изменение внешнего магнитного поля:

$$\Delta T = -\frac{T}{\gamma_H} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \Delta H. \quad (1.3.31)$$

Для парамагнетика ( $I = \frac{C}{T} H$ ) формула (1.3.31) примет вид

$$\Delta T = \frac{C}{T} \frac{1}{\gamma_H} H \Delta H. \quad (1.3.32)$$

Отсюда видно, что увеличение  $H$  приводит к увеличению  $T$ , и, наоборот, уменьшение поля вызывает понижение температуры. Последнее обстоятельство широко используется для получения сверхнизких температур методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей.

Кратко остановимся теперь на других термодинамических потенциалах, которые могут использоваться при термодинамических расчетах магнитных систем.

Энтальпия

$$E = U - IH, \quad \delta E = TdS - I\delta H. \quad (1.3.33)$$

Этот потенциал удобно использовать для описания адиабатических процессов, когда в качестве переменной выбрано магнитное поле.

Свободная энергия

$$F = U - TS. \quad (1.3.34)$$

С учетом возможного изменения объема

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + H\delta I. \quad (1.3.35)$$

Мы будем часто использовать этот потенциал для описания изотермически-изохорических процессов, когда в качестве переменной выбрана намагниченность.

Потенциал  $\Phi = E - TS = F - IH$ ,

$$\delta\Phi = -S\delta T - p\delta V - I\delta H. \quad (1.3.36)$$

Из любого термодинамического потенциала, используя условие равенства смешанных производных, можно получить ряд полезных соотношений. Например, из (1.3.36) находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,H} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,H}, & \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{V,H}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_{T,H}. \end{aligned} \quad (1.3.37)$$

Мы будем использовать также потенциал  $\Phi$  для расчета намагниченности при известном спектре энергетических уровней системы, поскольку, как следует из (1.3.36),

$$\frac{\partial\Phi}{\partial H} = -I, \quad (1.3.38)$$

а с другой стороны,

$$\Phi = -kT \ln Z, \quad (1.3.39)$$

где  $Z$  — статистический интеграл или статистическая сумма системы. Например, статистическая сумма

$$Z = \sum_n g_n \exp(-E_n/kT), \quad (1.3.40)$$

где суммирование проводится по всем состояниям рассматриваемой системы,  $E_n$  — энергия  $n$ -го состояния,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $g_n$  — статистический вес данного состояния.

Выражение для статистического интеграла мы используем при доказательстве теоремы Бора — Ван-Лёвен.

Рассмотрим некоторую систему из  $n$  электрически заряженных частиц с импульсами  $p_i$ , имеющую непрерывный спектр энергий. Оказывается, что для такой системы, согласно классической статистической механике, справедлива теорема Бора — Ван-Лёвен:

магнитный момент любого магнетика, рассматриваемого как коллектив движущихся элементарных электрических зарядов, помещенных во внешнее постоянное магнитное поле, в стационарном состоянии равен нулю.

Докажем эту теорему.

Наложение внешнего магнитного поля на систему приводит к изменению импульса

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{p}_i + \frac{e_i}{c} \mathbf{A}, \quad (1.3.41)$$

где  $\mathbf{A}$  — вектор-потенциал.

Статистический интеграл  $Z$  будет в данном случае иметь вид

$$Z = \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\left( \mathbf{p}_i + \frac{e_i}{c} \mathbf{A} \right)^2}{2m} + U_i \right] \right\} d\mathbf{x}d\mathbf{p}, \quad (1.3.42)$$

где

$$d\mathbf{x} = dx_1 \dots dz_n, \quad d\mathbf{p} = dp_{x1} \dots dp_{zn}.$$

Осуществляя замену переменных  $p_i \rightarrow P_i$  в (1.3.42), получаем

$$Z = \int \exp \left[ -\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^2}{2m} + U_i \right) \right] \Delta d\mathbf{x}d\mathbf{P}. \quad (1.3.43)$$

Здесь  $\Delta$  — якобиан перехода к новым переменным. Так как

$$I = -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = \frac{\partial (kT \ln Z)}{\partial H},$$

а  $p_i$  и все элементы якобиана перехода в  $Z$  не зависят от  $H$ :

$$\frac{\partial p_i}{\partial P_k} = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k, \end{cases}$$

следовательно,

$$I = \frac{\partial (kT \ln Z)}{\partial H} = 0, \quad (1.3.44)$$

и теорема доказана.

Таким образом, существование стационарного магнитного момента в любой системе есть чисто квантовый эффект.

Выпишем еще два термодинамических потенциала  $G$  и  $K$ , которые не имеют специального наименования, потому что используются только для расчета магнитоотрицательных соотношений.

$$G = E + pV, \quad K = \Phi + pV, \quad (1.3.45)$$

$$\delta G = TdS + Vdp - I\delta H,$$

$$\delta K = -SdT + Vdp - I\delta H. \quad (1.3.46)$$

Используя (1.3.46), получаем формулы, которые можно употреблять при расчетах объемной магнитострикции:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,S} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,S}.$$

Заменяя  $p$  на  $\sigma$ , а  $V$  на  $I$ , найдем соответствующие формулы для линейной магнитострикции:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,T} = \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{p,T}, \quad \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,S} = \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{p,S}. \quad (1.3.47)$$

#### § 1.4. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

В этом параграфе мы рассмотрим, чем определяются магнитные свойства свободных ионов двух переходных групп с незаполненными внутренними оболочками  $3d$  и  $4f$ , которые входят в состав подавляющего большинства магнитных кристаллов. Анализ строения незаполненной оболочки этих ионов облегчается тем, что для них справедлива схема Рассела — Саундерса. При этом орбитальные и спиновые моменты количества движения можно считать суммирующимися независимо и образующими результирующие орбитальные и спиновые моменты оболочки в целом, т. е.

$$L = \sum_i l_i, \quad (1.4.1)$$

$$S = \sum_i s_i. \quad (1.4.2)$$

Полный момент количества движения оболочки

$$J = L + S. \quad (1.4.3)$$

Набор энергетических уровней данной электронной конфигурации при фиксированных значениях  $L$  и  $S$  и изменяющимся взаимным расположением их, т. е. изменяющимся  $J$ , называется *термом*.

Основной терм, т. е. терм с наименьшей энергией, определяется эмпирически установленными правилами Хунда: *основным является терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением  $S$  и наибольшим (возможным при этом  $S$ ) значением  $L$* . Следует отметить, что пока ничего не говорилось о полном моменте  $J$ . Оказывается, что справедливо утверждение: *при нормальном порядке уровней (первая половина  $3d$  или  $4f$  периода)  $J$  должно быть минимальным, т. е.  $L$  и  $S$  антипараллельны, а при обратном (вторая половина периода) —  $J$  должно быть максимальным,  $L$  и  $S$  параллельны*. Иногда это утверждение называют третьим правилом Хунда.

Третье правило Хунда определяет, таким образом, основной уровень терма. Положение возбужденных уровней терма (компонент тонкой структуры) определяется величиной спин-орбитального взаимодействия. Число компонент тонкой структуры, очевидно, равно  $2S+1$  при  $L \geq S$  и  $2L+1$  при  $S \geq L$ .

Атомные и ионные термы принято обозначать так же, как и для отдельных электронов, но здесь состояния с различными значениями полного орбитального момента  $L$  обозначаются не малыми, а большими буквами латинского алфавита:

$L$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Обозначение	$S$	$P$	$D$	$F$	$G$	$H$	$J$	$K$	$L$	$M$	$N$

Слева сверху буквенного символа указывается число  $2S+1$ , называемое мультиплетностью терма (надо, однако, иметь в виду, что это число определяет число компонент тонкой структуры лишь при  $L \geq S$ ). Справа внизу указывается значение полного момента  $J$ . Так, например, символ  ${}^2P$  обозначает терм с  $L=1$ ,  $S = \frac{1}{2}$ , а символ  ${}^2P_{1/2}$  — энергетический уровень этого терма с  $J = \frac{1}{2}$ .

Собственные значения квадратов орбитального, спинового и полного момента количества движения выражаются обычными соотношениями

$$L(L+1)\hbar^2, \quad S(S+1)\hbar^2, \quad J(J+1)\hbar^2. \quad (1.4.4)$$

Полезно также выписать выражения для собственных значений магнитных моментов при заданных квантовых числах:

$$\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad \mu_L = g_L \mu_B \sqrt{L(L+1)}, \quad \mu_S = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad (1.4.5)$$

где  $g$  — фактор Ланде, причем  $g_L=1$ ,  $g_S=2$ ,

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (1.4.6)$$

Следовательно,

$$\mu_L = \mu_B \sqrt{L(L+1)},$$

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} = \mu_B \sqrt{2S(2S+2)} = \mu_B \sqrt{n(n+2)}, \quad (1.4.7)$$

где  $n$  — число электронов или дырок в оболочке (см. ниже).

Вводя фактор

$$\gamma = g \frac{e}{2mc}, \quad (1.4.8)$$

получаем прямую связь (1.4.5) с (1.4.4) в виде соотношений

$$\mu_J = \gamma_J \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad \mu_L = \gamma_L \hbar \sqrt{L(L+1)}, \quad \mu_S = \gamma_S \hbar \sqrt{S(S+1)}. \quad (1.4.9)$$

И наконец, выражения для  $z$ -компонент магнитных моментов собственных значений проекций магнитных моментов на ось квантования задаются формулами:

$$\mu_z^J = g_J M_J \mu_B, \quad \mu_z^L = g_L M_L \mu_B, \quad \mu_z^S = g_S M_S \mu_B, \quad (1.4.10)$$

где магнитные квантовые числа  $M_J$ ,  $M_L$  и  $M_S$  принимают соответственно значения от  $J$  до  $-J$ , от  $L$  до  $-L$  и от  $S$  до  $-S$ . Значения  $z$ -компонент определяют величину зеемановской энергии взаимодействия магнитных ионов с внешним полем  $\mathbf{H}$

$$\mathcal{H}_{\text{зеем}} = \mu_B \mathbf{H} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}). \quad (1.4.11)$$

Пользуясь введенными понятиями и символами, можно на конкретных примерах показать, как описываются магнитные свойства переходных ионов. Электронная конфигурация незаполненной оболочки определяется количеством электронов данного типа (индекс справа сверху у малой латинской буквы, соответствующей орбитальному квантовому числу). В табл. 1.2 приведены электронные

Таблица 1.2

Электронные конфигурации  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -оболочек и основные термы, определенные с помощью правил Хунда

$p^1 p^2$ $p^4 p^5 p^3$	$d^1 d^2 d^3 d^4 d^5$ $d^9 d^8 d^7 d^6$	$f^1 f^2 f^3 f^4 f^5 f^6$ $f^{13} f^{12} f^{11} f^{10} f^9 f^8 f^7$
$^2P \ ^3P \ ^4S$	$^2D \ ^3F \ ^4F \ ^5D \ ^6S$	$^2F \ ^3H \ ^4I \ ^5I \ ^6H \ ^7F \ ^8S$

конфигурации  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -оболочек и их основные термы, определенные с помощью правил Хунда.

Наиболее глубоко лежащими термами здесь являются  $^2P$ ,  $^3P$ ,  $^4S$ ,  $^2D$ ,  $^5D$ ,  $^6S$ ,  $^2F$ ,  $^7F$ ,  $^8S$ , поскольку данному максимальному значению спинового момента  $S$  в этих случаях соответствует лишь одно значение  $L$ . В табл. 1.3 приведены основные уровни для различных  $3d$ -ионов, а также рассчитанные по формулам (1.4.5) и (1.4.7) значения атомных магнитных моментов.

Перейдем теперь к редкоземельным ионам (РЗМ), в которых происходит постепенная застройка электронной  $4f$ -оболочки (от La,  $z=57$  с конфигурацией  $4f^0$  до Lu,  $z=71$  с конфигурацией  $4f^{14}$ ). За магнитные свойства редкоземельных соединений ответственны именно электроны незаполненной  $4f$ -оболочки, которые хорошо локализованы, т. е. радиус  $4f$ -оболочки мал по сравнению с постоянной решетки, и, кроме того, они экранируются внешними заполненными оболочками ( $5s^2$  и  $5p^6$ ) от влияния соседних атомов. Поэтому атомы или ионы РЗМ в магнитном отношении часто ведут себя как невзаимодействующие, и расчет магнитных моментов сво-

## Основные характеристики 3d-ионов

Ион	Электронная конфигурация	Основной уровень	$\mu_{\text{теор}}, \mu_B$		$\mu_{\text{эксп}}, \mu_B$	$\xi$ -параметр спин-орбитального расщепления, $\text{см}^{-1}$
			$\sqrt{n(n+2)}$	$gJ\sqrt{I(I+1)}$		
Sc <sup>3+</sup>	3d <sup>0</sup>	1S <sub>0</sub>	0	0	0	—
Ti <sup>3+</sup>	3d <sup>1</sup>	2D <sub>3/2</sub>	1,73	1,55	1,8	154
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	3F <sub>2</sub>	2,83	1,63	2,8	105
Cr <sup>3+</sup>	3d <sup>3</sup>	4F <sub>3/2</sub>	3,87	0,77	3,8	91
Mn <sup>3+</sup>	3d <sup>4</sup>	5D <sub>0</sub>	4,9	0	4,9	88
Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	6S <sub>5/2</sub>	5,92	5,92	5,9	0
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	5D <sub>4</sub>	4,9	6,7	5,4	—103
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	4F <sub>9/2</sub>	3,87	6,63	4,8	—178
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	3F <sub>4</sub>	2,83	5,59	3,2	—325
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	2D <sub>5/2</sub>	1,73	3,55	1,9	—829
Cu <sup>1+</sup>	3d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	0	0	—

бодных редкоземельных ионов дает разумные значения магнитных моментов этих ионов в кристаллах и даже в металлах. В табл. 1.4 приведены основные характеристики редкоземельных трехзарядных ионов. В пятом столбце приведено  $\mu_{\text{теор}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$ , в шестом  $\mu$  с учетом влияния возбужденных состояний. Видно, что  $\mu_{\text{теор}}$  и  $\mu_{\text{эксп}}$  достаточно хорошо согласуются, кроме Sm и Eu. В этих случаях возбужденные уровни находятся близко от основного, и учет их заселенности приводит к увеличению  $\mu$  для Sm<sup>3+</sup> и к появлению  $\mu$  у Eu<sup>3+</sup>.

Основные характеристики редкоземельных ионов

Ион	Электронная конфигурация	Основной уровень	Фактор Ланде $g$	$\mu_{\text{теор}} \cdot \mu_B$	$\mu_{\text{теор}} \cdot \mu_B$ с учетом параметра магнетизма Ван-Флека	$\mu_{\text{эксп}}$	$\xi_{4f}$ , см <sup>-1</sup>
La <sup>3+</sup>	4f <sup>0</sup>	1S <sub>0</sub>	0	0	0	диам.	—
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	2F <sub>5/2</sub>	0,857	2,54	2,56	2,39	640
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	3H <sub>4</sub>	0,800	3,58	3,62	3,6	750
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	4I <sub>9/2</sub>	0,727	3,62	3,68	3,62	900
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	5I <sub>4</sub>	0,600	2,68	2,83	—	—
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	6H <sub>5/2</sub>	0,286	0,84	1,55	1,54	1180
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	7F <sub>0</sub>	0	0	3,4	3,61	—
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	8S <sub>7/2</sub>	2,00	7,94	7,94	8,2	—
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	7F <sub>6</sub>	1,00	9,7	9,7	9,6	1620
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	6H <sub>15/2</sub>	1,33	10,6	10,6	10,5	1820
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	5I <sub>8</sub>	1,25	10,6	10,6	10,5	2080
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	4I <sub>15/2</sub>	1,20	9,6	9,6	9,5	2470
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	3H <sub>6</sub>	1,17	7,6	7,6	7,2	2750
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	2F <sub>7/2</sub>	1,14	4,5	4,5	4,4	2950
Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	1S <sub>0</sub>	0	0	0	диам.	—

В структуре свободных ионов остались еще нерассмотренными два важных вопроса:

1) возможность расчета расстояния между уровнями данного терма;

2) объяснение существования прямого и обратного порядка уровней в терме.

Оба эти вопроса разрешаются после учета спин-орбитального взаимодействия. Введем оператор спин-орбитального взаимодействия:

$$\hat{U}_{LS} = \xi_{LS} \hat{L} \hat{S}, \quad (1.4.12)$$

где  $\xi_{LS}$  — параметр спин-орбитального взаимодействия положительный при прямом порядке уровней и отрицательный при обратном.



Рассмотрим простейшую одноэлектронную систему с произвольным  $l$  и  $s = 1/2$  (дублетный уровень  $2s + 1 = 2$ ). В этом случае полный момент может иметь значения  $j_1 = l + 1/2$ ,  $j_2 = l - 1/2$ . Собственные значения квадратов операторов  $\hat{j}$ ,  $\hat{l}$ ,  $\hat{s}$ :

$$\hbar^2 j(j+1), \quad \hbar^2 l(l+1), \quad \hbar^2 s(s+1). \quad (1.4.13)$$

Поскольку  $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$ , то

$$\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{l}\hat{s}, \quad (1.4.14)$$

из (1.4.13) и (1.4.14) получаем собственные значения  $\hat{l}\hat{s}$ :

$$\hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}. \quad (1.4.15)$$

Таким образом, мы имеем

$$E_{so} = \xi_{nl} \hbar^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}, \quad (1.4.16)$$

или

$$E_{so} = \xi_{nl} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}, \quad (1.4.17)$$

где  $\xi_{nl} = \xi'_{nl} \hbar^2$ , а  $E_{so}$  — собственные значения оператора энергии спин-орбитального взаимодействия. Теперь можно найти разность между уровнями с  $j_1 = l + \frac{1}{2}$  и  $j_2 = l - \frac{1}{2}$ :

$$\Delta E_{so} = \xi_{nl} \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right) - \left(l - \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right)}{2} = \xi_{nl} \left(l + \frac{1}{2}\right) \quad (1.4.18)$$

или

$$\Delta E_{so} = \xi_{nl} (j_2 + 1). \quad (1.4.19)$$

Докажем, что можно получить формулу типа (1.4.19) и для многоэлектронной системы и что  $(l-s)$ -взаимодействие меняет знак при переходе через середину группы.

Пусть сначала число электронов  $k$  меньше  $n/2$ , где  $n$  — полное число электронов рассматриваемой группы. Относительно  $\hat{U}_{LS}$  можно сделать следующее предположение:

$$\hat{U}_{LS} = \sum_i \xi_{ni} \hat{l}_i \hat{s}_i. \quad (1.4.20)$$

В рассматриваемом случае полный спин

$$\hat{S} = k\hat{s}_i. \quad (1.4.21)$$

Теперь с учетом того, что  $k = 2S$  и при предположении, что  $\xi_{nl}$  не зависит от  $l$ , формула (1.4.20) примет вид

$$\hat{U}_{LS} = \xi_{nl} \frac{\hat{S}}{2S} \sum_i \hat{1}_i = \frac{\xi_{nl}}{2S} \hat{L}\hat{S}. \quad (1.4.22)$$

Здесь можно ввести  $\xi_{LS} = \xi_{nl}/2S$  — многоэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия, и мы получаем формулу (1.4.12).

Остановимся теперь на возможности существования обратного порядка уровней. Пусть  $k \geq n/2$ . Введем  $k'$  — число дырок в оболочке, так что  $k + k' = n$ , или  $k = n - k'$ . Тогда

$$\hat{U}_{LS} = \xi_{nl} \sum_k \hat{1}_i \hat{s}_i = \xi_{nl} \sum_n \hat{1}_i \hat{s}_i - \xi_{nl} \sum_{k'} \hat{1}_i \hat{s}_i. \quad (1.4.23)$$

Первый член равен нулю, так как заполнена вся оболочка, и, следовательно,

$$\hat{U}_{LS} = -\xi_{nl} \sum_{k'} \hat{1}_i \hat{s}_i = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \hat{L}\hat{S} = -\xi_{LS} \hat{L}\hat{S}. \quad (1.4.24)$$

Таким образом, при переходе через середину группы многоэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия изменяет знак, оставаясь по форме (но не по величине!) неизменным.

Расстояние между соседними уровнями данного терма определяется правилом интервалов Ланде (вывод формулы совершенно аналогичен выводу формулы (1.4.19))

$$\Delta E_{J, J+1} = \xi_{nl} (J + 1). \quad (1.4.25)$$

Из этой формулы, в частности, видно, почему только для ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в табл. 1.4 пришлось вводить поправку на влияние ближайшего возбужденного уровня.

С учетом вышеизложенного легко найти ширину основного терма — разность энергий между верхним и нижним уровнем. Оказалось, что она равна

$$\Delta F_{J_{\min}, J_{\max}} = \begin{cases} S(2L + 1) \xi_{nl}, & \text{для } L \geq S, \\ L(2S + 1) \xi_{nl}, & \text{для } L \leq S. \end{cases} \quad (1.4.26)$$

В заключение можно оценить величину  $\xi_{nl}$ , по которой сразу же определяется  $\xi_{LS}$ .

Прямые расчеты одноэлектронного параметра  $\xi_{nl}$  в водородоподобном атоме привели к формуле

$$\xi_{nl} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2 a_0^3} \frac{Z_{\text{эфф}}^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l + 1)}, \quad (1.4.27)$$

где  $Z_{эфф} = Z - \sigma$  — эффективный заряд ядра с учетом экранировки заряда электронами внутренних оболочек, а  $a_0$  — борковский радиус

В частности, для  $3d$ -электронов

$$\xi_{3d} = 1,44 \cdot 10^{-2} Z^4 \text{ см}^{-1}. \quad (1.4.28)$$

Экспериментальные значения  $\xi_{LS}$  для  $3d$ -ионов приведены в табл. 1.3, а значения  $\xi_{4f}$  в табл. 1.4.

Приведем для ориентировки численные значения  $\xi_{4f}$ , рассчитанные по формуле (1.4.27) при  $\sigma = 35$  для двух редкоземельных ионов. Для празеодима ( $Z = 59$ )  $\xi_{4f} = 720 \text{ см}^{-1}$  и для туллия ( $Z = 69$ )  $\xi_{4f} = 2900 \text{ см}^{-1}$ .

### § 1.5. ПАРА- И ДИАМАГНЕТИЗМ СВОБОДНЫХ ИОНОВ

Рассмотрим систему, содержащую  $N$  невзаимодействующих частиц в единице объема, каждая из которых обладает магнитным моментом  $\mu_0$ . В сферической системе координат направление  $\mu_0$  можно задать полярным и азимутальным углами  $\theta$  и  $\varphi$ . Угол  $\theta$  отсчитывается от оси  $z$ , вдоль которой направлено внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$ . Энергия магнитного момента  $\mu_0$  во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  не зависит от  $\varphi$  и равна

$$E_H = -\mu_0 \mathbf{H} = -\mu_0 H \cos \theta. \quad (1.5.1)$$

Фазовый интеграл в этом случае запишется так:

$$Z = \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\frac{\mu_0 H \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta \right]^N = \left( \frac{4\pi kT}{\mu_0 H} \operatorname{sh} \frac{\mu_0 H}{kT} \right)^N.$$

Термодинамический потенциал  $\Phi = -kT \ln Z$ , и, следовательно, намагниченность

$$\begin{aligned} I &= -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = N\mu_0 \left( \operatorname{cth} \frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 H} \right) = \\ &= N\mu_0 \left( \operatorname{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = N\mu_0 L(\alpha), \end{aligned} \quad (1.5.2)$$

здесь  $\alpha = \mu_0 H / kT$ , а  $L(\alpha)$  — функция Ланжевена.

Видно, что при  $\alpha \rightarrow \infty$  (низкие температуры или сильные магнитные поля)  $I = N\mu_0$ , т. е. парамагнетик намагничивается до насыщения. При  $\alpha \ll 1$  (средние температуры и малые магнитные поля) (1.5.2) приобретает вид

$$I = N\mu_0 \frac{\alpha}{3} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} H = \frac{C}{T} H, \quad (1.5.3)$$

где  $C = N\mu_0^2 / 3k$  — константа Кюри. Отсюда можно определить магнитную восприимчивость

$$\kappa = \frac{I}{H} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \quad (1.5.4)$$

т. е. мы получили закон Кюри для парамагнитной восприимчивости.

В этом расчете мы предполагали, что каждый магнитный момент может быть направлен произвольно, т. е. рассматривали классический случай. При учете пространственного квантования углового момента количества движения  $z$ -компонента магнитного момента

$$\mu_z = g\mu_B J_z = \mu_z^m \frac{J_z}{J}, \quad (1.5.5)$$

где  $J$  — максимальное значение  $J_z$ , а  $\mu_z^m = g\mu_B J$  — максимальное значение  $\mu_z$ .  $J_z$  принимает значения  $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$ .

Энергия магнитного момента во внешнем поле

$$E_H = -\mu_z^m \frac{J_z}{J} H, \quad (1.5.6)$$

фазовая сумма

$$Z = \sum_n g_n \exp(-E_n/kT), \quad (1.5.7)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} I &= -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = N\mu_z^m \frac{\sum \frac{J_z}{J} \exp(J_z \mu_z^m H/JkT)}{\sum \exp(J_z \mu_z^m H/JkT)} = \\ &= N\mu_z^m \left( \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{\alpha}{2J} \right) = N\mu_z^m B_J(\alpha), \end{aligned} \quad (1.5.8)$$

где  $\alpha = \frac{g\mu_B J H}{kT} = \frac{\mu_z^m H}{kT}$ , а  $B_J(\alpha)$  — функция Бриллюэна. Видно, что при переходе к классическому пределу  $J \rightarrow \infty$  функция Бриллюэна переходит в функцию Ланжевена. При  $\alpha \rightarrow \infty$  (сильные поля или низкие температуры)  $I = N\mu_z^m$ , т. е. достигается магнитное насыщение. Для тех парамагнитных кристаллов, в которых можно пренебречь воздействием электростатических полей соседних ионов на магнитоактивные ионы, формула (1.5.8) дает превосходное согласие с экспериментом (см. рис. 1.7).

При  $\alpha \ll 1$  функцию Бриллюэна  $B_J(\alpha)$  можно разложить в ряд

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{(J+1)^2 + J^2(J+1)}{27J^3} \alpha^3 + \dots,$$

и уравнение (1.5.8) принимает вид

$$I = \frac{NgJ^2\mu_B^2 H}{3kT} J(J+1). \quad (1.5.9)$$

Используя из (1.4.5) выражение  $\mu_J = g_J \mu_B J(J+1)$ , запишем уравнение (1.5.9) в форме, совпадающей с (1.5.4):

$$\kappa = \frac{N\mu_J^2}{3kT}. \quad (1.5.10)$$

Используя формулы (1.4.5), можно из простых физических соображений получить формулы типа (1.5.10) для различных частных

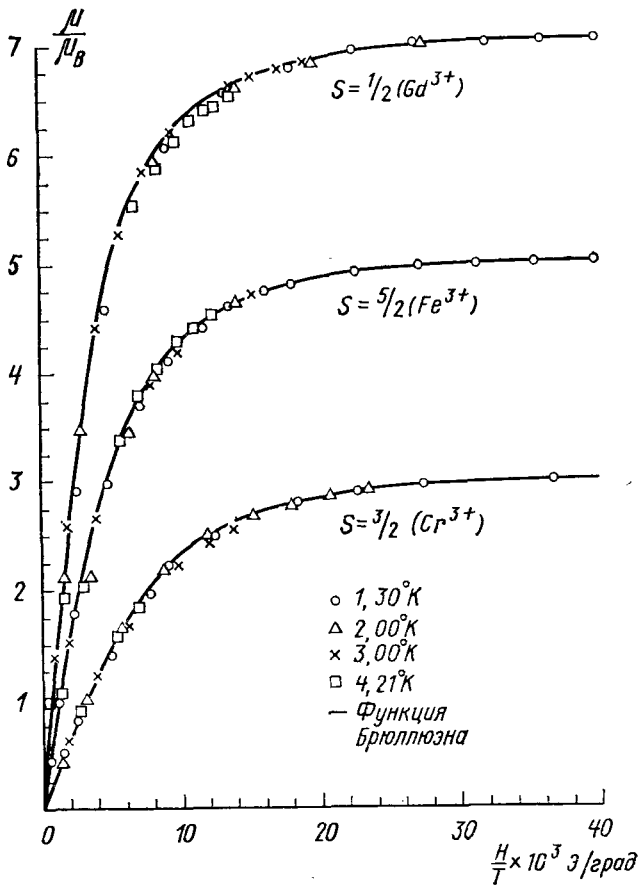


Рис. 1.7. Зависимость намагниченности от поля парамагнитных ионов в кристаллах [3]

случаев с другим значением момента  $\mu$ . Например, когда орбитальный магнитный момент «заморожен» кристаллическим полем (см. § 1.8), то следует пользоваться формулой

$$\kappa = \frac{N\mu_S^2}{3kT}, \quad (1.5.11)$$

где  $\mu_S = 2\mu_B \sqrt{S(S-1)}$ . Когда связь между  $L$  и  $S$  разорвана и они дают независимые вклады в парамагнетизм, то

$$\kappa = \frac{N\mu_{\text{эфф}}^2}{3kT}, \quad (1.5.12)$$

где

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_B [L(L-1) + 4S(S-1)]^{1/2}.$$

Мы рассчитали парамагнетизм системы атомов, находящихся в основном состоянии. Рассмотрим теперь задачу о пара- и диамагнетизме свободных ионов во втором приближении теории возмущений, т. е. учтем влияние возбужденных состояний.

Гамильтониан для одного из невзаимодействующих ионов может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + V(x_i, y_i, z_i). \quad (1.5.13)$$

Суммирование ведется по всем электронам иона,  $V$  — потенциальная энергия системы, не зависящая от  $H$ ,  $\mathbf{A}$  — вектор-потенциал. Если  $H$  направлено вдоль  $z$ , то компоненты вектор-потенциала можно выбрать такими:

$$A_{x_i} = -\frac{1}{2} y_i H, \quad A_{y_i} = \frac{1}{2} x_i H, \quad A_{z_i} = 0. \quad (1.5.14)$$

С учетом этого (1.5.13) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} - H \frac{e}{2mc} (x_i p_{y_i} - y_i p_{x_i}) + \right. \\ \left. - H^2 \left( \frac{e}{8mc^2} \right) (x_i^2 + y_i^2) \right] + V(x_i, y_i, z_i). \end{aligned} \quad (1.5.15)$$

$\frac{e}{2mc} (\hat{x}_i \hat{p}_{y_i} - \hat{y}_i \hat{p}_{x_i})$  — оператор  $z$ -компоненты орбитального магнитного момента, поэтому

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} - H\mu_z + H^2 \frac{e^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \right] + V(x_i, y_i, z_i). \quad (1.5.16)$$

Если теперь предположить, что магнитное поле мало изменяет исходную систему энергетических уровней иона, то члены с  $H$  в (1.5.16) мы можем считать энергией возмущения и во всех дальнейших разложениях ограничиваться членами, квадратичными по  $H$ .

Тогда, обозначив энергию  $s$ -го основного уровня иона без внешнего магнитного поля через  $E_{s0}$ , а возбужденных уровней через  $E_s$ , получим для энергии  $s$ -го уровня в присутствии поля  $H$  выражение

$$E_s = E_{s_0} - H(\mu_z)_s + \frac{H^2 e^2}{8mc^2} \sum (x_i^2 + y_i^2)_s - H^2 \sum_{s' \neq s} \frac{|\langle \mu_z \rangle_{ss'}|^2}{E_{s'_0} - E_{s_0}}. \quad (1.5.17)$$

Индекс  $s$  означает среднее значение в  $s$ -том состоянии, двойной индекс  $ss'$  — матричные элементы при  $s \neq s'$ .

Сумма состояний после разложения экспоненты

$$Z = \sum_s \exp \left( -\frac{E_{s_0}}{kT} \left\{ 1 + \frac{H(\mu_z)_s}{kT} - \frac{H^2}{kT} \left[ \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2)_s - \sum_{s' \neq s} \frac{|\langle \mu_z \rangle_{ss'}|^2}{E_{s'_0} - E_{s_0}} - \frac{(\mu_z)_s^2}{2kT} \right] \right\} \right). \quad (1.5.18)$$

Учитывая, что  $\sum_s \exp(-E_{s_0}/kT) (\mu_z)_s = 0$ , для восприимчивости системы  $N$  ионов получим

$$\chi = -\frac{N}{H} \frac{\partial \Phi}{\partial H} = \frac{N}{\sum_s \exp(-E_{s_0}/kT)} \times \\ \times \sum_s \exp \left( -\frac{E_{s_0}}{kT} \left[ \frac{(\mu_z)_s^2}{kT} + 2 \sum_{s' \neq s} \frac{|\langle \mu_z \rangle_{ss'}|^2}{E_{s'_0} - E_{s_0}} - \frac{e^2}{4mc^2} (x_i^2 + y_i^2)_s \right] \right). \quad (1.5.19)$$

Первое слагаемое в квадратной скобке дает уже полученные выше формулы для парамагнитной восприимчивости, третье слагаемое — атомный диамагнетизм. Наиболее интересно второе слагаемое, приводящее к так называемому парамагнетизму Ван-Флека [3]. Обращая внимание на температурную независимость этого слагаемого и пренебрегая вкладом диамагнитного члена, можем записать

$$\chi = \frac{N \mu_{\Phi}^2}{3kT} + Na, \quad (1.5.20)$$

где первое слагаемое может обратиться в (1.5.10), (1.5.11) или (1.5.12), а второе слагаемое определяет вклад парамагнетизма Ван-Флека.

Расшифровка квантовых чисел иона, скрывающихся в формуле (1.5.19) под индексом  $s$ , и выполнение суммирования привели к следующим конкретным выражениям для  $\chi$ .

В случае узких мультиплетов  $E_{s'_0} - E_{s_0} = h\nu(J, J') \ll kT$ , и  $\alpha = 0$ , что формально является следствием равенства  $h\nu(J, J') = -h\nu(J', J)$ .

В случае широких мультиплетов  $h\nu(J, J') \gg kT$ , и первое слагаемое (1.5.20) совпадает с (1.5.10), а

$$N\alpha = \frac{N\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[ \frac{F(J+1)}{h\nu(J-1, J)} + \frac{F(J)}{h\nu(J-1, J)} \right], \quad (1.5.21)$$

где

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S-L-1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2].$$

В случае средних мультиплетов  $h\nu(J, J') \approx kT$  естественно получается наиболее сложное выражение

$$\alpha = \frac{N \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (\mu_J^2/3kT + \bar{\alpha}_J) (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{J0}}{kT}\right)}{\sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{J0}}{kT}\right)}, \quad (1.5.22)$$

где значок  $J$  при  $\alpha$  означает, что перед подстановкой в каждое слагаемое суммы в числителе нужно рассчитать  $\alpha$  в (1.5.20) при фиксированном  $J$ . По этой формуле были рассчитаны значения магнитных моментов ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , приведенные в табл. 1.4.

### § 1.6. ПАРА- И ДИАМАГНЕТИЗМ МЕТАЛЛОВ

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению поведения парамагнитных ионов в диэлектрических кристаллах, обратимся к парамагнитным металлам. Если бы газ электронов проводимости в металле подчинялся законам классической механики для невзаимодействующих магнитных ионов, то его парамагнитные свойства были бы аналогичны свойствам только что рассмотренного ланжевенского газа. Однако эксперимент показал, что ни один из металлов не обладает магнитной восприимчивостью, следующей закону Кюри. Восприимчивость парамагнитных металлов очень мала по абсолютной величине, примерно на два порядка меньше, чем это следует из формулы (1.5.11), и практически не зависит от температуры.

Для объяснения поведения электронного газа в металле оказалось необходимым учитывать принцип Паули, приводящий к статистике Ферми — Дирака.

Рассмотрим электронный газ с произвольной зависимостью плотности состояний  $\nu$  от энергии. Очевидно, что при абсолютном нуле полное число занятых состояний будет равно

$$\int_0^{E_F} \nu(E) dE = N. \quad (1.6.1)$$

Электронный газ для нашей цели удобно рассматривать находящимся в двух подсистемах (подзонах) с противоположным направлением спинов (см. рис. 1.8), причем в отсутствие внешнего маг-



нитного поля электроны каждой подзоны заполняют равное число состояний ниже уровня Ферми и магнитный момент системы будет равен нулю (а).

После включения внешнего магнитного поля энергия электронов каждой подзоны изменится. Для параллельных  $\uparrow$ -спинов она будет равной  $E_F - \mu_B H$ , а для антипараллельных  $\downarrow$ -спинов  $E_F + \mu_B H$ ,

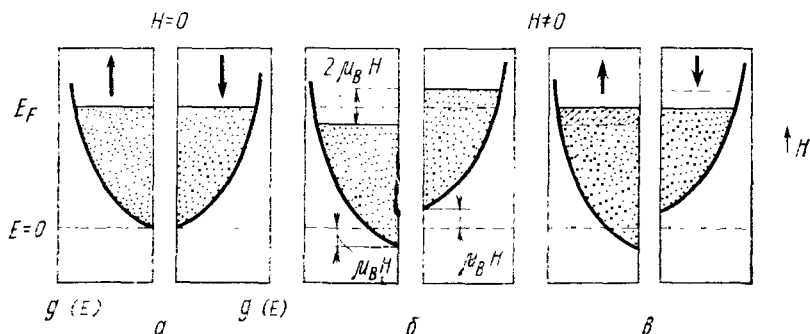


Рис. 1.8

т. е. подзона  $\uparrow$  сместится вниз на величину  $\mu_B H$ , а подзона  $\downarrow$  сместится вверх на ту же величину (рис. 1.8, б). Одинаковое их заполнение уже не соответствует минимуму энергии системы. Требование минимума энергии заставит переходить электроны из подзоны  $\downarrow$  в подзону  $\uparrow$  вплоть до равенства  $E_F^\downarrow$  и  $E_F^\uparrow$  (рис. 1.8, в). Следовательно, намагниченность можно получить из соотношения

$$\begin{aligned}
 I &= \mu_B (N_+ - N_-) = \frac{1}{2} \mu_B \left( \int_0^{E_F + \mu_B H} v(E) dE - \int_0^{E_F - \mu_B H} v(E) dE \right) = \\
 &= \frac{1}{2} \mu_B \int_{E_F - \mu_B H}^{E_F + \mu_B H} v(E) dE \cong \mu_B^2 H v(E_F)
 \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

и

$$\chi_n = \mu_B^2 v(E_F). \quad (1.6.3)$$

Как известно, для свободного газа электронов

$$v(E_F) = \frac{12m}{\hbar^2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} N^{1/3} = \frac{3N}{2E_F}, \quad (1.6.4)$$

где  $N$  — число электронов в единице объема и, следовательно,

$$\chi_n = \frac{12m}{\hbar^2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \mu_B^2 N^{1/3} = \frac{3N\mu_B^2}{2E_F}. \quad (1.6.5)$$

Эта формула была впервые получена Паули в 1927 г., поэтому парамагнитную восприимчивость металлов называют паулиевской восприимчивостью.

Из формулы (1.6.5), во-первых, следует температурная независимость парамагнитной восприимчивости металлов и, во-вторых, объясняется ее малая величина, поскольку вместо тепловой энергии  $kT$  в (1.5.11) здесь стоит на два-три порядка большая величина — энергия Ферми электронного газа  $E_F$ .

При рассмотрении парамагнетизма Паули мы не учитывали орбитального движения электронов в магнитном поле, т. е. их диамагнетизма. Согласно теореме Бора — Ван-Лёвен (§ 1.3) диамагнитная восприимчивость электронного газа (как, впрочем, и парамагнитная) должна равняться нулю. Ландау решил уравнение Шредингера для электрона в магнитном поле и показал, что диамагнитная восприимчивость системы свободных электронов отличается от нуля.

Уравнение Шредингера для одного свободного электрона в магнитном поле  $H=H_z$  имеет вид

$$\frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = E\psi, \quad (1.6.6)$$

или в развернутом виде (см. (1.5.13) и (1.5.15)):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + \frac{He}{2mc} \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi + \frac{H^2 e^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi = E\psi. \quad (1.6.7)$$

Теперь уже нельзя пользоваться теорией возмущений, как в § 1.5, так как  $E_F \sim 10$  эВ, интервал между энергетическими уровнями  $\Delta E \sim 10^{-22}$  эВ, а  $\mu_B H \sim 10^{-3}$  эВ. Представим  $\psi$  в виде

$$\psi = \varphi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{He xy}{2c \hbar}\right). \quad (1.6.8)$$

Тогда (1.6.7) запишется так:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\varphi + \frac{He}{mc} \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{H^2 e^2}{2mc^2} x^2 \varphi = E\varphi. \quad (1.6.9)$$

Далее, делая подстановку

$$\varphi(x, y, z) = \lambda(x) \exp(2\pi i (k_y y - k_z z)), \quad (1.6.10)$$

получаем уравнение для  $\lambda(x)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\lambda}{dx^2} + \left[ \frac{1}{2m} \left( \hbar k_y - H \frac{e}{c} x \right)^2 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right] \lambda = E\lambda.$$

Это уравнение есть уравнение Шредингера для одномерного гармонического осциллятора, который колеблется около положения равновесия

$$x' = -\frac{ch}{eH} k_y \quad (1.6.11)$$

с частотой ларморовской прецессии

$$\omega_c = \frac{e}{mc} H. \quad (1.6.12)$$

Собственные значения энергии для этого случая известны:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.6.13)$$

Соответствующая собственная волновая функция, найденная с учетом (1.6.10) и (1.6.8):

$$\Psi_{k_y, k_z} = e^{2\pi i \left( -\frac{Hze}{2ch} xy + k_y y \right)} \lambda(x) e^{2\pi i k_z z}. \quad (1.6.14)$$

Формула (1.6.13) определяет энергию уровней Ландау. Интервал между двумя соседними уровнями равен

$$\Delta E = \frac{\hbar h e}{2\pi m c} = \hbar\omega_c = 2\mu_B H. \quad (1.6.15)$$

Следует отметить, что движение электрона вдоль оси  $z$  не изменяется магнитным полем, остается свободным (см. 1.6.14) и не квантуется. Квантование траекторий происходит только при движении электрона в плоскости  $xy$ . Наглядно это можно себе представить таким образом. Если для свободных электронов до включения магнитного поля все состояния внутри сферической поверхности Ферми были заполнены равномерно, то после включения поля они стягиваются на поверхности коаксиальных цилиндров, параллельных оси  $z$  и имеющих в импульсном пространстве радиусы  $p_n$ , определяемые из соотношения

$$\frac{p_n^2}{2m} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (1.6.16)$$

где  $n=0, 1, 2 \dots$  — номера уровней Ландау.

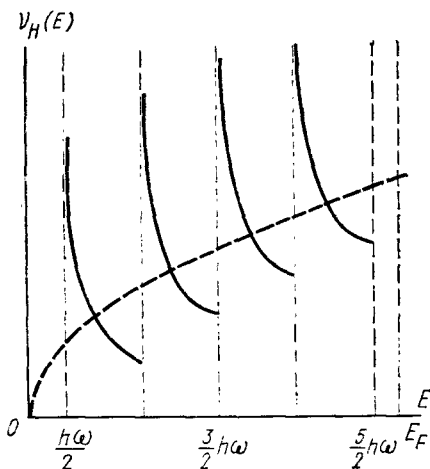


Рис. 1.9. Плотность состояний электронного газа с учетом квантования Ландау

Плотность состояний электронного газа приобретает вследствие этого «зубчатый» характер (рис. 1.9) на фоне исходной параболы.

Суммирование по этим состояниям приводит к термодинамическому потенциалу, который соответственно дает два вклада в восприимчивость, первый из которых определяет диамагнетизм Ландау свободного электронного газа, а второй приводит к осцилляционным эффектам, в частности к эффекту де Гааза—ван Альфена.

Расчет диамагнитной восприимчивости Ландау приводит к одинаковому ее отношению к парамагнитной восприимчивости как для невырожденного, так и для вырожденного электронного газа. Мы приведем здесь только более простой вывод диамагнитной восприимчивости невырожденного электронного газа, а второй результат приведем без вывода.

Для невырожденного электронного газа мы можем пользоваться статистикой Больцмана:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2c\nu H}{ch} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \frac{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - (2n+1)\mu_B H}{kT} dk_z, \quad (1.6.17)$$

где множитель перед знаком интеграла есть  $g_n$  — статистический вес, кратность вырождения уровня Ландау. Выполняя интегрирование, получаем

$$Z = \frac{2c\nu H}{ch^2} (2\pi mkT)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(2n+1)\mu_B H}{kT} \right]. \quad (1.6.18)$$

Суммирование также выполняется непосредственно. Поскольку

$$e^{-x} (1 + e^{-2x} + e^{-4x} + \dots) = \frac{1}{2 \operatorname{sh} x},$$

$$Z = \frac{c\nu H}{ch^2} \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{\operatorname{sh} \frac{\mu_B H}{kT}}, \quad (1.6.19)$$

и, следовательно,

$$I = -N\mu_B \left( \operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{kT} - \frac{kT}{\mu_B H} \right) = -N\mu_B L \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right), \quad (1.6.20)$$

при  $\mu_B H \ll kT$

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{1}{3} \frac{N\mu_B^2}{kT}, \quad (1.6.21)$$

Таким образом, диамагнитная восприимчивость обратна по знаку и составляет одну треть соответствующей парамагнитной восприимчивости (1.5.11). Этот вывод сохраняет силу и для вос-

приемчивости вырожденного электронного газа, когда нужно воспользоваться распределением Ферми — Дирака

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{п}}, \quad (1.6.22)$$

где восприимчивость Паули  $\chi_{\text{п}}$  определяется формулой (1.6.5). Учет «зубчатой» структуры кривой плотности состояний, учет осциллирующей добавки к термодинамическому потенциалу приводит к осцилляционным квантовым эффектам, подробная теория которых дана во многих монографиях, например в [4]. Физическая основа появления всех осцилляционных эффектов состоит в том, что изменение магнитного поля, практически не влияя на положение уровня Ферми, изменяет в соответствии с (1.6.16) интервал между уровнями Ландау и поэтому при монотонном изменении магнитного поля уровни Ландау, пики плотности состояний на рис. 1.9, периодически проходят через уровень Ферми. Ясно, что ситуация, когда уровень Ферми совпадает с пиком плотности состояний, отличается по энергии от ситуации, когда уровень Ферми попадает в провал между двумя пиками, что приводит к осцилляциям термодинамического потенциала и вследствие этого к осцилляциям всех физических характеристик металла при низких температурах, если их измерять при монотонном изменении внешнего магнитного поля. Первыми были экспериментально обнаружены осцилляции диамагнитной восприимчивости металлов при низких температурах — эффект де Гааза—ван Альфена. Количественная теория этого эффекта привела к следующей формуле для периода осцилляций по обратному магнитному полю

$$\Delta(1/H) = 2\pi e/\hbar c S, \quad (1.6.23)$$

где  $S$  — экстремальное сечение поверхности Ферми. Отсюда следует, что, измерив экспериментально периоды осцилляций, т. е. расстояния между максимумами магнитной восприимчивости в зависимости от магнитного поля, мы получаем замечательную возможность определить все экстремальные сечения Ферми-поверхности данного металла.

Изменяя ориентацию магнитного поля относительно кристаллографических осей, можно, очевидно, получить полезнейшую информацию об электронной структуре металла, причем различные осцилляционные эффекты дают количественные характеристики разных параметров поверхности Ферми. На рис. 1.10 приведена экспериментальная кривая осцилляций магнитной восприимчивости золота, полученная при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [111]$ . Ясно видны два типа осцилляций: высокочастотные, соответствующие большому центральному экстремальному сечению поверхности Ферми золота (см. § 2.7), и низкочастотные, соответствующие так называемым шейкам в местах контакта поверхности Ферми с поверхностью зоны Бриллюэна. Интересно отметить, что поверхность Ферми

ферромагнитного металла — никеля, которая будет подробно обсуждаться в § 2.7, относится к этому же типу.

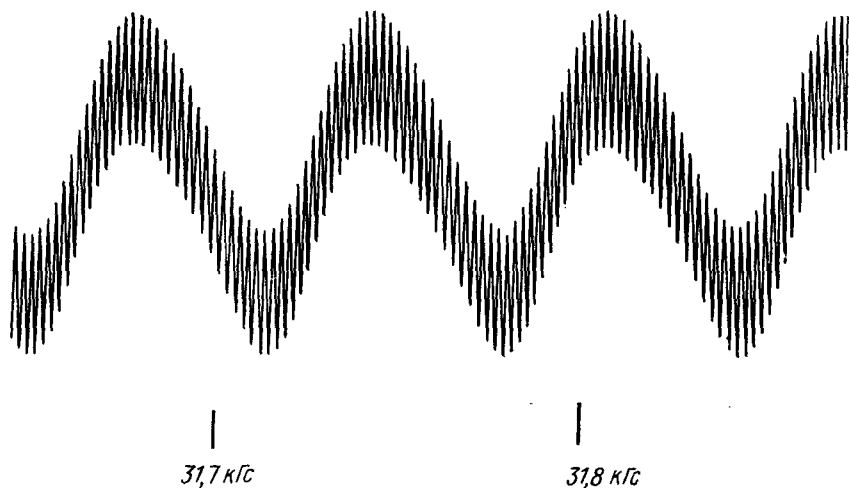


Рис. 1.10. Эффект де Газа — ван Альфена для золота ( $H \parallel [111]$ ) [4]

В заключение преобразуем формулу (1.6.23) к виду, когда ей будет удобно пользоваться для конкретных численных расчетов:

$$S = \frac{2\pi e/hc}{\Delta(1/H)} \cong \frac{9,55 \cdot 10^7}{\Delta(1/H)}. \quad (1.6.24)$$

Если подставлять сюда  $H$  в эрстедах, то для сечения поверхности Ферми будем получать значения в  $k$ -пространстве в  $\text{см}^{-2}$ . Например, для высокочастотного периода на рис. 1.10 мы получаем  $\Delta(1/H) = 2 \times 10^{-9} \text{ Э}^{-1}$  и по формуле (1.6.24)

$$S_{\text{«bell»}} \cong 4,8 \cdot 10^{+16} \text{ см}^{-2},$$

а для низкочастотных

$$\Delta(1/H) = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Э}^{-1} \quad \text{и} \quad S_{\text{«neck»}} \cong 1,6 \cdot 10^{+15} \text{ см}^{-2}.$$

Для первого из сечений радиус  $k_F = 1,2 \cdot 10^{+8} \text{ см}^{-1}$ , и, следовательно, орбита занимает почти всю элементарную ячейку в представлении обратной решетки (см. § 2.6 и 2.7).

### § 1.7. ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

В данном параграфе мы рассмотрим некоторые элементы теории групп и теории симметрии кристаллов в той мере, в какой они понадобятся для понимания дальнейшего материала.

Симметрия кристалла определяется совокупностью тех операций, которые совмещают кристалл сам с собой. О таких операциях говорят как о преобразованиях симметрии. Каждое из возможных преобразований симметрии можно представить в виде комбинации трех основных типов преобразований: 1) поворот на определенный угол вокруг некоторой оси, 2) зеркальное отражение в некоторой плоскости и 3) параллельный перенос тела на некоторое расстояние.

Если кристалл совмещается сам с собой при повороте вокруг некоторой оси на угол  $2\pi/n$ , говорят, что он обладает осью симметрии  $n$ -го порядка. Операция зеркального отражения в некоторой плоскости соответствует наличию плоскости симметрии, а одновременное применение обоих этих преобразований — поворота и отражения — приводит к так называемым зеркально-поворотным осям.

Зеркально-поворотная ось второго порядка представляет собой преобразование инверсии, эквивалентное отражению в точке — центре инверсии. Совокупность всех преобразований симметрии данного кристалла называют его группой преобразований симметрии, или просто группой симметрии.

Следует подчеркнуть, что в квантовомеханических применениях преобразования симметрии рассматривают как преобразования координат, оставляющие гамильтониан данной системы инвариантным.

Изучение групп симметрии удобно производить с помощью общего математического аппарата теории групп [5].

Преобразование, входящее в состав группы, называется элементом группы. Для любых двух элементов определена операция произведения. Мы будем рассматривать группы, каждая из которых содержит конечное число различных преобразований — конечные группы. Полное число элементов группы называют ее порядком.

Группа обладает следующими свойствами:

1. Произведение любых двух элементов группы (в нашем случае последовательное применение двух преобразований симметрии) есть элемент той же группы.

2.  $(AB)C = A(BC)$  (ассоциативность произведения).

3. Существует единичный элемент  $E\psi = \psi$ .

4. У каждого элемента группы существует обратный ему элемент. Последовательное их применение дает единичный элемент  $AA^{-1} = E$ . Легко показать, что  $AA^{-1} = A^{-1}A$ ,  $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$ . Приведенные свойства полностью определяют понятие группы.

Группа в абстрактном смысле полностью определяется заданием таблицы произведений ее элементов, хотя конкретно за символами элементов могут скрываться совершенно различные операции. Две группы с совпадающими таблицами произведений называются изоморфными.

Коммутативности в общем случае нет, т. е.  $AB \neq BA$ . Если же группа коммутативна, то она называется абелевой. Частным случаем абелевых групп являются так называемые циклические группы, все элементы которых могут быть получены путем возведения одного из элементов в последовательные степени. Если из группы  $G$  можно выделить такую совокупность элементов, что она тоже составляет группу, то ее называют подгруппой группы  $G$ .

Два элемента  $A$  и  $B$  называются сопряженными, если  $A = CBC^{-1}$ , где  $C$  — элемент этой же группы. Если  $A$  сопряжено с  $B$ , а  $B$  с  $C$ , то и  $A$  сопряжено с  $C$ . В этом случае можно говорить о совокупности элементов группы, сопряженных друг с другом.

Такие совокупности элементов группы, сопряженных друг с другом, называют классами группы.

Единичный элемент группы сам по себе составляет и класс и подгруппу. Но, вообще говоря, класс группы отнюдь не обязательно является ее подгруппой.

Преобразования, входящие в состав группы симметрии кристалла, могут быть такими, чтобы по крайней мере одна точка кристалла оставалась неподвижной при применении любого из этих преобразований. Группы симметрии, обладающие указанными свойствами, называют точечными группами. Приведем примеры некоторых точечных групп.

1. Группы  $C_n$  содержат всего одну ось  $n$ -го порядка.

2. Группа  $C_{nh}$  получается присоединением к оси  $n$ -го порядка перпендикулярной к ней плоскости симметрии.

3. Группа  $C_{nv}$ . Если присоединить к оси симметрии  $n$ -го порядка проходящую через нее плоскость симметрии, то это автоматически приведет к появлению еще  $(n-1)$  плоскостей, пересекающихся друг с другом вдоль оси под углами  $\pi/n$ .

4. Группа  $D_n$ . Если к оси  $n$ -го порядка добавить перпендикулярную ей ось второго порядка, то это приведет к появлению еще  $(n-1)$  таких же осей, так что будет всего  $n$  горизонтальных осей второго порядка, пересекающихся под углами  $\pi/n$ .

Наиболее интересны для нас группы, названные кубическими, потому что их элементы симметрий можно набрать из числа элементов симметрии куба.

5. Группа  $T$  (группа тетраэдра) состоит из осей симметрии тетраэдра. Оси второго порядка соответствуют осям, проходящим через центры противоположных граней куба, оси третьего порядка — пространственным диагоналям куба. Группа содержит 12 элементов, распределяющихся по четырем классам.

6. Группа  $T_d$ . Эта группа содержит все преобразования симметрии тетраэдра, которые можно получить, добавляя к осям группы  $T$  плоскости симметрии, каждая из которых проходит через одну ось второго и одну ось третьего порядка. Эти плоскости содержат каждая по два противоположных ребра куба и соответственно по две диагонали, соединяющие их вершины. Порядок группы равен 24, она содержит пять классов.



7. Группа  $O$  (группа октаэдра) состоит из осей симметрии куба. Группа  $O$  изоморфна с группой  $T_d$ .

8. Группа  $O_h$  включает все преобразования симметрии куба и может быть получена добавлением к группе  $O$  центра инверсии. Группа содержит 48 элементов, разбитых на 10 классов.

Применение операции симметрии к некоторой функции координат  $\psi_i$  преобразует ее в некоторую новую функцию  $\psi_j$ . Пусть теперь мы имеем систему линейно преобразующихся друг в друга при преобразованиях симметрии функций  $\psi_1, \dots, \psi_n$ . Операторы, осуществляющие эти линейные преобразования, можно задать в виде квадратных матриц. Очевидно, что эти матрицы подчиняются таблице умножения данной группы. Совокупность этих матриц называется представлением группы, а совокупность функций, с которыми осуществляются линейные преобразования — базисом, на котором определено данное представление. Если теперь удастся, взяв произвольные линейные комбинации исходных базисных функций, преобразовать одновременно матрицы представления к однотипному блочному виду (блоки — симметричные относительно диагоналей матриц «квадраты» отличных от нуля элементов), то представление называется приводимым. В этом случае, очевидно, можно понизить ранг матриц представления путем перехода к матрицам-блокам и соответственно число базисных функций по сравнению с исходными. Если дальнейшего понижения ранга матриц провести нельзя ни при каком линейном преобразовании базисных функций, то полученные представления называются неприводимыми. Ранг матриц представления определяет размерность представления. Совокупность сумм диагональных элементов матриц представления называется характером представления.

Приведем без доказательства следующие теоремы, доказанные в теории групп: а) число неэквивалентных неприводимых представлений равно числу классов группы, б) сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна числу элементов группы (порядку группы), в) суммы диагональных элементов матриц представления для различных элементов одного класса совпадают, г) сумма характеров неприводимых представлений равна характеру того приводимого представления, из которого они образованы. Эта операция называется разложением характера приводимого представления на характеры неприводимых представлений. Чрезвычайно существенны теоремы о единственности указанного разложения и разложения порядка группы на квадраты размерностей неприводимых представлений.

Проиллюстрируем все изложенные утверждения на примере простейшей группы симметрии равностороннего треугольника (группа  $D_3$  или изоморфная ей группа  $S_{3v}$ ). Обозначим вершины треугольника буквами  $A, B, C$ , а центры противоположных сторон соответственно  $a, b, c$ . Операции поворота вокруг осей второго порядка  $Aa, Bb$  и  $Cc$ , совмещающие треугольник сам с собой, обо-

значим  $A, B, C$ , а операции поворота на угол  $\frac{2\pi}{3}$  вокруг вертикальной оси  $D$  и  $F$ . Для группы  $C_{3v}$  элементам  $A, B, C$  будет соответствовать отражение в вертикальных плоскостях, проходящих через  $Aa, Bb$  и  $Cc$ . Добавляя к этим пяти элементам единичный элемент  $E$ , получаем группу шестого порядка  $E, A, B, C, D, F$ . Таблица умножений этой группы приведена в табл. 1.5. В этой

Таблица 1.5

Таблица умножения группы  $D_3$

	$E$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$E$	$E$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$A$	$A$	$E$	$D$	$F$	$B$	$C$
$B$	$B$	$F$	$E$	$D$	$C$	$A$
$C$	$C$	$D$	$F$	$E$	$A$	$B$
$D$	$D$	$C$	$A$	$B$	$F$	$E$
$F$	$F$	$B$	$C$	$A$	$E$	$D$

группе содержатся три подгруппы: 1)  $E$ , 2)  $E, A$  и 3)  $E, D, F$  и три класса: 1)  $E$ , 2)  $A, B, C$  и 3)  $D, F$ .

Неприводимые представления группы  $D_3$  приведены в табл. 1.6, а характеры неприводимых представлений даны с учетом одина-

Таблица 1.6

Неприводимые представления группы  $D_3$

	$E$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_3$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 - \sqrt{3}/2 & \\ & -1/2 - \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

ковости сумм диагональных элементов для матриц представления соответствующих операциям симметрии одного класса в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Характеры неприводимых представлений группы  $D_3$

	$E$	$3C_2$	$2C_3$
		$3A$	$2D$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	-1	1
$\Gamma_3$	2	0	-1

Матрицы двумерного представления  $\Gamma_3$  в табл. 1.6 имеют наглядный смысл матриц преобразования координат  $x, y$  в плоскости при повороте на угол  $\frac{2\pi}{3}$  для операций  $D$  и  $F$  и отражения относительно линий  $Aa, Bb, Cc$  для операций  $A, B, C$ . На примере этой группы видно выполнение приводившихся без доказательства теорем. Отметим дополнительно, что цифры в таблице характеров группы, стоящие в первом столбце ( $E$ ), характеризуют размерность неприводимого представления.

Перейдем теперь к нашей главной цели — применению теории групп к систематике энергетических уровней ионов и анализу изменения их волновых функций при изменении симметрии поля, которое действует на ион. Введение естественного требования инвариантности уравнения Шредингера по отношению к преобразованиям симметрии кристалла приводит к естественному следствию, что после применения элементов группы к волновой функции, удовлетворяющей этому уравнению при некотором собственном значении энергии, должно снова получиться решение уравнения с тем же значением энергии.

Иначе говоря, множество всех преобразований симметрии, оставляющее гамильтониан системы инвариантным, образует группу, причем волновые функции (точнее, угловые части этих функций) системы есть базисные функции, на которых определены неприводимые представления группы. Следовательно, уровни энергии системы можно нумеровать символами, обозначающими неприводимые представления группы симметрии, а кратность вырождения уровня будет равна размерности неприводимого представления. Понижение симметрии окружения иона или воздействие на ион некоторого низкосимметричного поля может привести к расщеплению уровней, т. е. к понижению их кратности вырождения. На языке теории групп это означает, что соответствующее дан-

Характеры неприводимых представлений группы  $O_h$ 

Обозначения БСВ	Химические обозначения	$E$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	$I$	$3C_2^2$	$6C_2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	Базисные функции
$\Gamma_1$	$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$s$
$\Gamma_2$	$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	
$\Gamma_{12}$	$E_g$	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	0	-1	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$
$\Gamma_{15}$	$T_{1g}$	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	-1	0	
$\Gamma_{25}$	$T_{2g}$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	-1	1	0	$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$
$\Gamma'_1$	$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$\Gamma'_2$	$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	
$\Gamma'_{12}$	$E_u$	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	0	1	
$\Gamma'_{15}$	$T_{1u}$	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	-1	1	0	$p_x, p_y, p_z$
$\Gamma'_{25}$	$T_{2u}$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	1	-1	0	

ному уровню представление, которое было неприводимым в случае высокой симметрии, при понижении симметрии становится приводимым. Определить характер расщепления вырожденного уровня— значит разложить указанное приводимое представление на неприводимые представления новой группы более низкой симметрии, а в силу единственности разложения характеров это расщепление будет определено однозначно и правильность его легко проверить, пользуясь таблицами характеров.

Поясним теперь все сказанное на примере расщепления атомных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -уровней в поле кубической симметрии (группа  $O_h$ ). В табл. 1.8 даны сведения о характерах неприводимых представлений группы  $O_h$  и базисные функции  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -симметрии, принадлежащие неприводимым представлениям<sup>1</sup> (уровням энергии)  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{12}$ ,  $\Gamma_{25}'$  и  $\Gamma_{15}$ . Заметим, что верхняя левая четверть этой таблицы есть таблица характеров групп  $T_d$  и  $O$ .

Итак, мы видим, что  $p$ -уровни не расщепляются в поле кубической симметрии (трехкратное вырождение  $p$ -уровня свободного иона сохраняется), а пятикратно вырожденный  $d$ -уровень расщепляется на дублет  $\Gamma_{12}$  и триплет  $\Gamma_{25}'$ .

Воспользуемся случаем, чтобы показать простым способом принадлежность  $p$ -функций представлению  $\Gamma_{15}$ . В табл. 1.9 пока-

Таблица 1.9

Таблица преобразования координат ( $x, y, z$ ) для элементов симметрии группы  $O_h$

$E$	$xyz$
$3C_4^2$	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}, \bar{x}\bar{z}\bar{y}, \bar{y}\bar{x}\bar{z}$
$6C_4$	$\bar{y}\bar{x}\bar{z}, \bar{y}\bar{z}\bar{x}, \bar{x}\bar{z}\bar{y}, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, \bar{z}\bar{y}\bar{x}, \bar{z}\bar{x}\bar{y}$
$6C_2$	$yx\bar{z}, z\bar{y}\bar{x}, \bar{x}\bar{z}y, \bar{y}\bar{x}\bar{z}, \bar{z}\bar{y}\bar{x}, \bar{x}\bar{z}y$
$8C_3$	$zxy, yzx, \bar{z}\bar{x}\bar{y}, \bar{y}\bar{z}\bar{x}, \bar{z}\bar{x}\bar{y}, \bar{y}\bar{z}\bar{x}, \bar{z}\bar{x}\bar{y}, \bar{y}\bar{z}\bar{x}$

зано, как преобразуются координаты точки ( $x, y, z$ ) при 24 преобразованиях симметрии группы  $O_h$  при ориентации координатных осей вдоль главных осей куба. Остальные 24 элемента группы получаются при добавлении инверсии  $I$  и смене знаков у всех

<sup>1</sup> В первом столбце даны обозначения неприводимых представлений по Бауркарту, Смолуховскому и Вигнеру, во втором—химические обозначения, принципы которых следующие:  $A$ —синглет,  $E$ —дублет,  $T$ —триплет,  $g$ —четный уровень (gerade),  $u$ —нечетный уровень (ungerade).

координат в таблице. Первое из преобразования симметрии  $C_2^z$  осуществляется матрицей

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix},$$

сумма диагональных элементов которой равна  $-1$ . Рассматривая аналогичным образом остальные преобразования симметрии и соответствующие им матрицы, получим, что следы этих матриц дают характер представления  $\Gamma_{15}$  из табл. 1.8. Следовательно, набор этих матриц осуществляет неприводимое представление группы  $O_h$ , которому принадлежат базисные  $p$ -функции  $x, y, z$ .

Рассмотренная выше полная кубическая группа  $O_h$  — наиболее симметричная из точечных групп. Но на нее тоже полезно взглянуть с позиций понижения симметрии. Волновые функции свободного водородоподобного атома можно рассматривать как базисные функции трехмерной группы вращений (центральная симметрия кулоновского поля). В табл. 1.10 приведены характеры атомных

Таблица 1.10

Характеры атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -функций для преобразований симметрии группы  $O_h$

	$E$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	$J$	$3JC_4^2$	$6J_4C_4$	$8JC_2$	$8JC_3$
$s$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$p$	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
$d$	5	1	-1	1	-1	5	1	-1	1	-1

$s$ -,  $p$ - и  $d$ -функций для преобразований симметрии группы  $O_h$ . Сравнивая эту таблицу с табл. 1.8, видим, что характеры представлений для  $s$ - и  $p$ -функций совпадают, т. е. представления сохраняют неприводимость при переходе к группе  $O_h$ , а представление для  $d$ -функции стало приводимым и должно быть разложенным на  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma_{25}$ . Это и значит, что  $d$ -уровень свободного иона при помещении его в поле кубической симметрии расщепится на дублет и триплет. Дальнейшее понижение симметрии вызовет дополнительное расщепление уровней вплоть до орбитальных синглетов. Например, для рассмотренной нами группы равнобедренного треугольника получаем, сравнивая табл. 1.10 и 1.7, что  $d$ -уровень при воздействии на него поля с симметрией  $D_3$  или  $C_{3v}$  расщепится на два дублета ( $2\Gamma_3$ ) и синглет ( $\Gamma_1$ ). Произойдет это

таким образом: дублетный кубический уровень  $\Gamma_{12}$  не расщепится (характеры совпадают), а триплетный уровень  $\Gamma_{25}$  расщепится на дублет и синглет. Это следует из сравнения табл. 1.10 и 1.8.

Ценность теоретико-группового подхода состоит в том, что, пользуясь им, можно только из соображений симметрии получить физические выводы о классификации энергетических уровней, о расщеплении уровней при понижении симметрии окружения, а также ряд других важных выводов, которые здесь не рассматривались, например о спин-орбитальном расщеплении уровней, о правилах отбора для матричных элементов перехода, наконец, рассмотреть аналогичные проблемы при учете трансляционной симметрии кристаллов (см. § 2.6).

Однако теория групп не в состоянии предсказать порядок следования энергетических уровней и величину их расщепления. К рассмотрению этой задачи мы и перейдем в следующем параграфе.

### § 1.8. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Начнем с конкретизации вида волновых функций, которые появились как базисные функции кубической группы  $O_h$  при рассмотрении задачи о магнитоактивном ионе в кристалле в предыдущем параграфе.

Формируются эти функции из водородоподобных волновых функций свободного иона (атомных орбиталей):

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = F_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.8.1)$$

где  $F_{nl}(r)$  — радиальная часть волновой функции, которая нас в дальнейшем не будет интересовать, а функция

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[ \left( \frac{2l+1}{4\pi} \right) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.8.2)$$

— сферическая гармоника, где  $P_l^{|m|}$  — присоединенный полином Лежандра.

В таблице 1.11 приведены сферические гармоники для  $l=0, 1, 2$  как в сферических, так и в декартовых координатах. В табл. 1.12 приведены образованные из сферических кубические гармоники, которые как раз и являются интересующими нас базисными функциями. При использовании их вместо  $Y_{lm}$  в (1.8.1) мы получаем *s*-, *p*- и *d*-орбитали иона в кристалле (иногда это название употребляется и отдельно для кубических гармоник).

*s*-орбитали имеют сферическое симметричное распределение, а распределение *p*- и *d*-орбиталей в пространстве представлено на рис. 1.11. Это наглядное представление атомных орбиталей окажется полезным при конструировании молекулярных орбиталей (§ 1.9) и рассмотрении теории косвенного обмена (§ 2.9). Пока

Сферические гармоники для  $l = 0, 1, 2$ 

	Сферические координаты	Декартовы координаты
<b>s-функции (<math>l = 0</math>)</b> $m = 0$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
<b>p-функции (<math>l = 1</math>)</b> $m = 0$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cdot\frac{z}{r}$
$m = \pm 1$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\cdot\frac{x \pm iy}{r}$
<b>d-функции (<math>l = 2</math>)</b> $m = 0$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
$m = \pm 1$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{z(x \pm iy)}{r^2}$
$m = \pm 2$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$

можно ограничиться указанием на физическую причину отсутствия расщепления  $p$ -состояний и определенного типа расщепления  $d$ -состояний в поле кубической симметрии.

Пусть магнитоактивный ион расположен в центре куба, в центрах граней которого находятся диамагнитные ионы (их называют *лигандами*), создающие, следовательно, октаэдрическую симметрию окружения магнитоактивного иона. Тогда из рис. 1.11 сразу видно, что  $p$ -уровни должны иметь одинаковую энергию, а из  $d$ -уровней более низкую энергию из-за влияния электростатической энергии отталкивания зарядов будет иметь триплетный уровень  $\Gamma_{25} (t_{2g})$ , а более высокую — дублет  $\Gamma_{12} (e_g)$ .

При размещении в вершинах куба четырех лигандных ионов, образующих вершины тетраэдра (тетраэдрическое окружение парамагнитного иона), ситуация в отношении  $d$ -уровней сменится обратной, уровни инвертируются;  $e_g$  станет основным уровнем, а  $t_{2g}$  — возбужденным. Можно также оценить величину относительного расщепления уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$  в кубическом поле. Обозначив величину понижения уровня  $t_{2g}$  при октаэдрическом окружении для одного  $d$ -электрона через  $x$ , а соответствующее повышение энергии



Кубические гармоники для  $l=0, 1, 2$ 

s-функции	$1/2 \sqrt{\pi}$		
p-функции	$p_x$	$p_y$	$p_z$
	$(A_p/r) \times$	$x$	$y$
d-функции	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	
	$(A_d/r^2) \times$	$(3z^2-r^2)/2$	$\sqrt{3}(x^2-y^2)/2$
	$d_{yz}$	$d_{xz}$	$d_{xy}$
	$(A_d/r^2) \times$	$\sqrt{3} yz$	$\sqrt{3} zx$

Примечание. Нормировочные множители  $A_p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}}$ ,  $A_d = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}}$ .

уровня  $e_g$  через  $y$  и учитывая, что при полном заполнении  $d$ -оболочки десятью электронами из-за суммарной сферической симметрии орбиталей уровни не должны расщепляться, получаем уравнения

$$x - y = 10Dq, \quad 0 = 4x + 6y. \quad (1.8.3)$$

$10Dq$  — обозначение для величины расщепления  $d$ -уровня в кубическом поле. Откуда  $x = 6Dq$ ,  $y = -4Dq$ , и, таким образом, энергетический центр тяжести уровней остается неизменным при кристаллическом расщеплении. В тетраэдрическом поле уровни обращаются.

Несмотря на то что центр тяжести всех пяти  $d$ -уровней сохраняется при кристаллическом расщеплении, энергия системы за счет снятия вырождения, вообще говоря, понижается, потому что большинство  $d$ -электронов может расположиться на нижнем уровне. Можно пойти дальше и доказать теорему, что остающееся вырождение (после снятия вырождения в кубическом поле) также, как правило, неустойчиво, причем конфигурация атомов изменяется таким образом, чтобы понизить симметрию и благодаря возникшему расщеплению уровней понизить энергию системы. Такое искажение геометрической конфигурации атомов называется эффектом Яна — Теллера.

Рассмотрим теперь важный вопрос о «замораживании» орбитального магнитного момента в кристаллах.

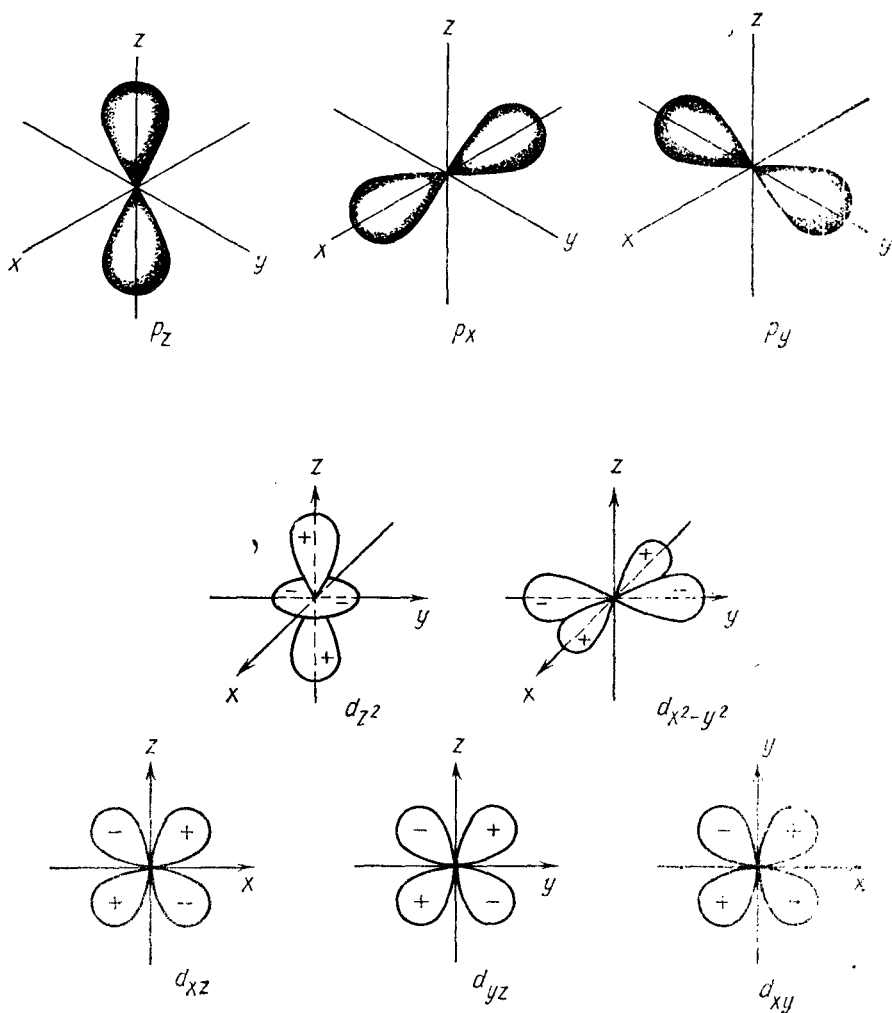


Рис. 1.11

Для  $d_{x^2-y^2}$ -состояния

$$\bar{L}_z = i \int (x^2 - y^2) \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) (x^2 - y^2) dx dy. \quad (1.8.4)$$

Очевидно, что  $\bar{L}_z = 0$  по причине нечетности подынтегральной функции. То же самое можно получить для любой компоненты

орбитального момента. Таким образом, среднее значение орбитального момента  $L$  для невырожденных состояний равно нулю, и мы говорим, что кристаллическое поле «замораживает» орбитальный момент количества движения, а следовательно, и орбитальный магнитный момент парамагнитного иона. Это объясняет, почему было получено хорошее согласие экспериментальных значений магнитных моментов  $3d$ -ионов с теоретическими, полученными только при учете спинового магнитного момента  $d$ -оболочки (см. табл. 1.3).

Перейдем к основной проблеме — расчету энергетического спектра магнитоактивного иона в кристалле. Простейшим подходом к решению этой задачи является теория кристаллического поля. Основное приближение теории кристаллического поля — это предположение о том, что кулоновские заряды лигандов являются точечными. Прежде чем ставить вопрос о расчете энергетического спектра парамагнитного иона в теории кристаллического поля в общем виде, поясним ситуацию на простейшем примере расчета расщепления  $p$ -уровней в поле орторомбической симметрии.

Введем в конкретном виде потенциал кристаллического поля  $V(r)$  — потенциальную энергию электрона в поле окружающих ионов решетки.  $V(r)$  может быть выражено в виде степенного ряда координат электрона либо в декартовой, либо в сферической системе. Запишем, например, кристаллическое поле орторомбической симметрии в декартовой системе координат. В этом случае

$$V_{\text{крист}} = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2. \quad (1.8.5)$$

Линейные члены и члены типа  $xy$  не входят из соображений симметрии. Членами же более высокого порядка в первом приближении можно пренебречь.

Рассчитаем энергетический спектр иона с одним  $p$ -электроном в поле (1.8.5). Собственными функциями в этом случае будут  $p$ -орбитали  $f(r)x$ ,  $f(r)y$ ,  $f(r)z$ , поскольку недиагональные элементы оператора  $\hat{V}_{\text{крист}}$  равны нулю. Например, матричный элемент

$$\int_{-\infty}^{\infty} [f(r)]^2 xy [Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2] dx dy dz = 0 \quad (1.8.6)$$

из-за нечетности подынтегральной функции. Поэтому собственные значения энергии  $p$ -орбиталей в первом приближении определяются диагональными матричными элементами. Следовательно,

$$E_x = (U_x | e\hat{V} | U_x) = \int |f(r)|^2 (Ax^2 + Bx^2y^2 - (A + B)x^2z^2) \times \\ \times dx dy dz = A(I_1 - I_2),$$

$$E_y = B(I_1 - I_2) \quad \text{и} \quad E_z = -(A + B)(I_1 - I_2),$$

где

$$I_1 = \int |f(r)|^2 x^4 dx dy dz = \int |f(r)|^2 y^4 dx dy dz = \int |f(r)|^2 z^4 dx dy dz,$$

$$I_2 = \int |f(r)|^2 x^2 y^2 dx dy dz = \int |f(r)|^2 x^2 z^2 dx dy dz = \int |f(r)|^2 y^2 z^2 dx dy dz. \quad (1.8.7)$$

Итак, мы наглядно показали, как коэффициенты кристаллического поля  $A$  и  $B$  определяют положение уровней энергии магнитоактивного иона в кристаллическом поле определенной симметрии.

В общем виде в теории кристаллического поля используется то обстоятельство, что решение уравнения Лапласа  $\Delta V=0$  для потенциала кристаллического поля также можно разложить в ряд по сферическим гармоникам

$$V = \sum_n \sum_{m=-n}^{-n} A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi) \quad (1.8.8)$$

и, используя волновые функции электронов парамагнитного иона, находить соответствующие матричные элементы и определять положения энергетических уровней. Для расчета матричных элементов разработаны мощные методы, например метод эквивалентных операторов, в котором члены ряда (1.8.8) заменяются соответствующими комбинациями операторов момента количества движения. Конкретные выражения потенциала (1.8.8) получены и протабулированы для всех точечных групп симметрии. Низкосимметричный орторомбический потенциал мы уже использовали. В случае кубической симметрии квадратичные члены исчезают, разложение начинается с гармоник четвертого порядка, которые дают

$$V_{\text{куб}} = C_4 \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \quad (1.8.9)$$

где коэффициент  $C_4$ , определяющий величину  $Dq$ , можно получить для точечных зарядов непосредственно. Например, в случае октаэдрического окружения  $C_4 = 35 e^2 z / 4 a^5$ , а в случае тетраэдрического  $C_4 = -35 e^2 z / 9 a^5$ . Однако расчетные значения коэффициентов кристаллического поля из-за грубости используемой простейшей модели дают плохое согласие с экспериментом, и обычно значение  $Dq$  находится из опыта.

Основной проблемой при проведении расчетов в теории кристаллического поля является соотношение величины потенциала (1.8.8) с другими энергиями взаимодействия в парамагнитном ионе. Это определяет, на каком этапе нужно подключать в расчетах, проводящихся по методам теории возмущений, кристаллическое поле.

Запишем гамильтониан для электронов парамагнитного иона в кристалле в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_V + \hat{V}_i + \hat{V}_{ij} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{V}_{\text{крист}}. \quad (1.8.10)$$

Первые четыре члена этого выражения соответствуют гамильтониану свободного иона, где  $\mathcal{H}_v$  — член кинетической энергии,  $\hat{V}_i$  описывает взаимодействие электронов с ядром,  $\hat{V}_{ij}$  — взаимодействие электронов друг с другом,  $\mathcal{H}_{LS}$  — спин-орбитальное взаимодействие.

Обычно принято различать три случая интенсивности кристаллического поля:

1.  $V < \mathcal{H}_{LS}$  — случай слабого поля, редкоземельные ионы.
2.  $\mathcal{H}_{LS} < V < V_{ij}$  — случай промежуточного поля,  $3d$ -ионы.
3.  $V > V_{ij}$  — случай сильного поля, ковалентные комплексы,  $4d$ -,  $5d$ -ионы.

Отчетливого различия между этими тремя случаями нет — они постепенно переходят друг в друга. Введены же они только для конкретизации исходного положения. Так, для элементов первого переходного периода положение является промежуточным между случаями 2 и 3, и такие комплексы можно описывать, отправляясь от любой из этих точек зрения. Тем не менее можно указать на конкретные качественные различия этих трех случаев.

В случае слабого кристаллического поля  $J$  остается «хорошим» квантовым числом.

Кристаллическое поле частично или полностью снимает  $(2J+1)$ -кратное вырождение каждого уровня, что полностью меняет простейшие выводы о магнитных моментах редкоземельных ионов, сделанные в § 1.4, при низких температурах, когда заселенность различных кристаллических компонент станет неравномерной. Однако расчеты можно проводить, пренебрегая примесью соседних уровней с отличающимися  $J$ .

В случае промежуточного поля  $J$  перестает быть хорошим квантовым числом, но  $L$  и  $S$  сохраняют еще свой смысл и в первом приближении можно пренебречь перемешиванием состояний соседних термов. В теории возмущений сначала рассматривают действие кристаллического поля на  $(L-S)$ -терм, а затем включают спин-орбитальное взаимодействие.

В случае сильного поля действие кристаллического поля разрывает  $(L-S)$ -связь и место квантовых чисел  $L$  и  $S$  занимают заселенности орбиталей  $t_{2g}$  и  $e_g$ . Оказывается, что, например, в сильном поле октаэдрической симметрии заполняются полностью орбитали  $t_{2g}$ , а затем уже начинается заполнение уровней  $e_g$ . Действительно, в случае сильного поля взаимодействие лигандов с орбиталями  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  настолько сильно, что эти орбитали оказываются настолько неблагоприятными для размещения на них  $d$ -электронов, что уже нарушаются правила Хунда (рис. 1.12).

При таком построении электронных конфигураций появляется ряд различных состояний, расщепление которых обусловлено кулоновским отталкиванием между электронами  $V_{ij}$ . Поэтому, чтобы вычислить уровни энергии магнитоактивного иона в случае сильного поля, необходимо знать кулоновские и обменные интегралы,

выраженные в данном случае (сильное поле октаэдрической симметрии) через орбитали  $t_{2g}$  и  $e_g$ . Случай сильного поля непосред-

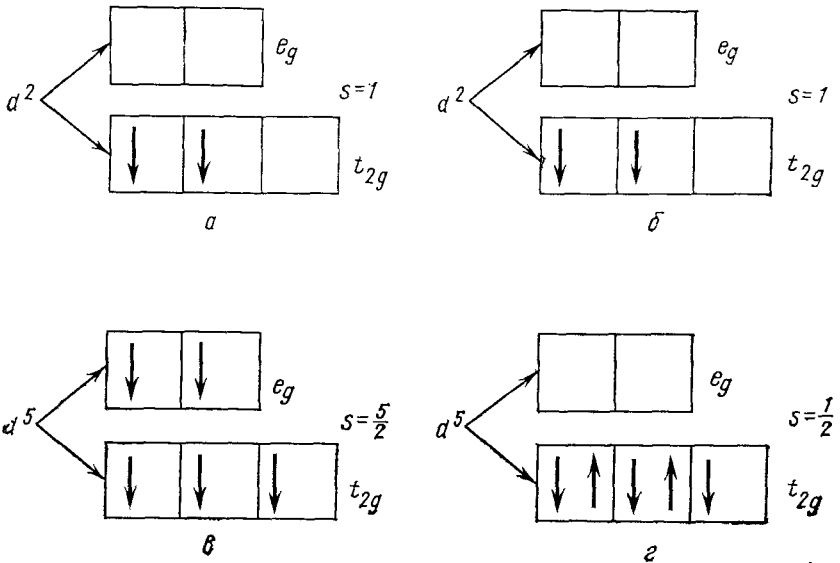


Рис. 1.12. Электронные конфигурации  $d$ -ионов в случае промежуточного и сильного октаэдрического кристаллического поля:  $a$  и  $б$  — промежуточное,  $б$  и  $г$  — сильное поле;  $a, б, г$  — орбитальные триплеты,  $в$  — орбитальный синглет

ственно смыкается со случаем ковалентной связи, который мы будем рассматривать в следующем параграфе.

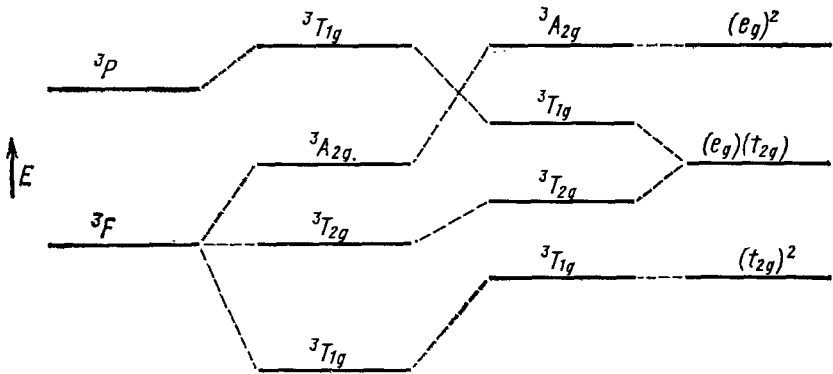


Рис. 1.13

Проиллюстрируем вышесказанное на нескольких простых примерах. Рассмотрим сначала случай двух  $d$ -электронов, конфигу-

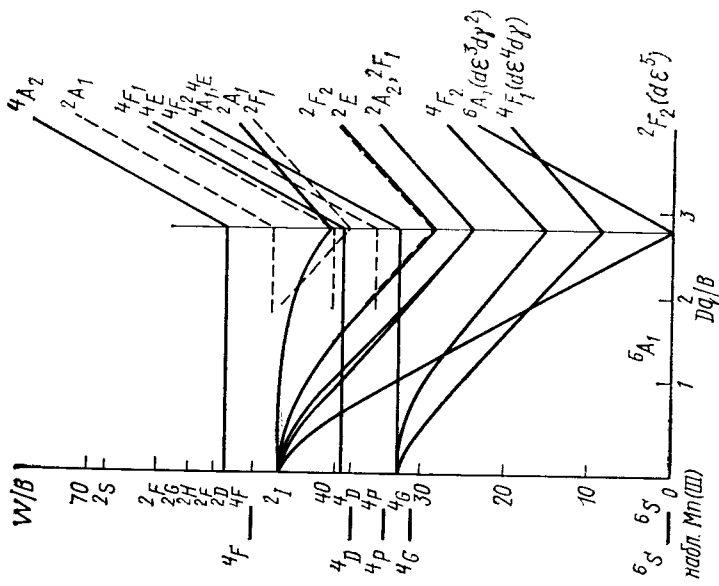


Рис. 1.15. Диаграмма расщепления  $d^5$ -конфигурации в октаэдрическом поле [5]

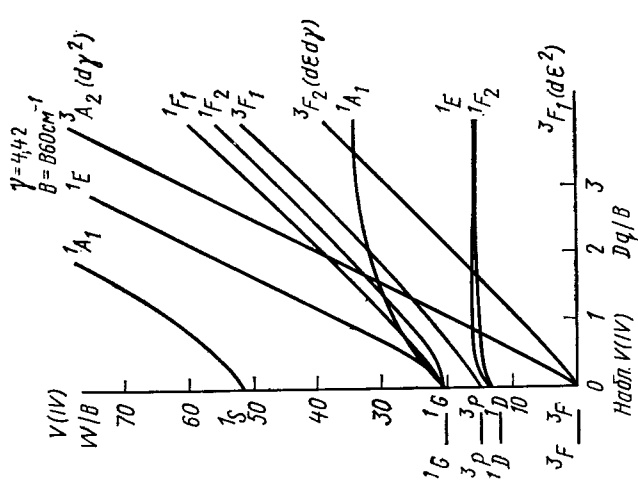


Рис. 1.14. Диаграмма расщепления  $d^2$ -конфигурации в октаэдрическом поле [5]

рацию  $3d^2$ , которая порождает два триплетных состояния  ${}^3P$  и  ${}^3F$ . Под влиянием слабого поля состояние  ${}^3F$  расщепляется на компоненты  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$ , тогда как  ${}^3P$  не расщепляется и переходит в  ${}^3T_{1g}$  (рис. 1.13).

Пересечение уровней  ${}^3T_{1g}$  и  ${}^3A_{2g}$  (с точкой случайного вырождения) происходит в промежуточных полях из-за различной скорости движения этих уровней в кристаллическом поле. Наконец,

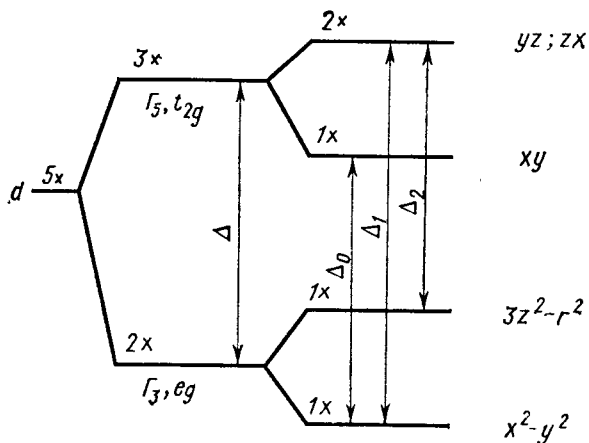


Рис. 1.16. Влияние понижения симметрии кристаллического поля от кубической до тетрагональной на расщепление уровней  $d$ -электрона

в пределе сильного поля уровни характеризуются только квантовыми числами, отражающими заполнение  $d$ -орбиталей.

Из схемы рис. 1.12 следует очень важный для магнитного поведения ионов эффект — возможность перехода иона под действием электростатического кристаллического поля из одного спинового состояния в другое. Например, конфигурация  $d^5$  под влиянием сильного поля должна перейти из высокоспинового состояния с  $S = 5/2$  в низкоспиновое состояние с  $S = 1/2$ . Такие переходы, очевидно, возможные для конфигураций  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$ , наблюдались экспериментально. Их наблюдение особенно интересно вблизи точки пересечения высокоспинового и низкоспинового уровней. В этой области оказывается возможным наблюдение интересных фазовых переходов, связанных с изменением радиуса  $d$ -оболочки при смене ее электронных состояний. Вместе с тем из проведенного анализа следует (соответствующая теорема была доказана Крамерсом), что поскольку электрическое поле непосредственно со спином не взаимодействует, то при нечетном числе электронов в электронной оболочке нельзя даже сколь угодно сильным электрическим полем перевести все уровни в синглеты — обязательно сохранится дву-



кратное вырождение по спину. Соответственно употребляют термины — крамерово вырождение, дублет Крамерса и т. д.

В более детальном виде рассмотренные эффекты проследим на диаграммах расщепления  $d^2$ - и  $d^5$ -конфигураций в октаэдрическом поле, рассчитанных Танабе и Сугано (рис. 1.14 и 1.15). Из этих диаграмм видно, в частности, что спиновое состояние конфигурации  $d^2$  под действием кристаллического поля не изменяется, а для конфигурации  $d^5$  такое изменение происходит при  $Dq/B \cong 3$ .

Наконец, на рис. 1.16 показано, как происходит дальнейшее расщепление уровней  $d$ -электрона при понижении симметрии кристаллического поля от кубического до тетрагонального и как величина этого расщепления связана с коэффициентами кристаллического поля. В связи с этим можно обратить внимание на один эффективный метод расчета энергетического спектра парамагнитного иона в кристалле. Из действующего кристаллического поля сначала выделяют основную кубическую часть и затем рассматривают дополнительное расщепление уровней под влиянием малой низкосимметричной добавки.

Ограничимся этими конкретными примерами. Подробное изложение затронутых в этом параграфе вопросов можно найти в монографиях [6].

### § 1.9. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

В теории кристаллического поля предполагается, что роль лигандов сводится только к созданию кулоновского электростатического поля. Это эквивалентно представлению о том, что комплекс удерживается исключительно ионными силами, и все типы связей заменяются притяжением и отталкиванием точечных зарядов. Кроме того, не используются специфические свойства орбиталей лигандов, а рассматриваются только свойства симметрии орбиталей центрального иона. Возникает вопрос о том, может ли введение конкретного вида связи привести к такому же расщеплению орбиталей, которого требует теория кристаллического поля. Ответ на этот вопрос дается в теории молекулярных орбиталей, частным случаем которой является теория кристаллического поля.

Напомним, что в теории кристаллического поля не учитывалось перекрытие волновых функций переходного иона и лигандов. Однако многие эксперименты говорят о том, что такое упрощение неверно. Так, например, имеются экспериментальные данные, которые показывают, что  $d$ -электроны переходного иона делокализованы и частично распределены между лигандами. Теория кристаллического поля объяснить этот факт не может. Кроме того, в рамках теории кристаллического поля оказывается невозможным объяснение оптических спектров поглощения некоторых соединений, а также спектров парамагнитного и ядерного резонансов. В § 5.6 будет показано, что для объяснения магнитооптических

свойств ферродиелектриков также оказывается недостаточно использовать теорию кристаллического поля.

Изложенные выше факты говорят о том, что необходимо перейти к рассмотрению всего кристалла в целом, выбрав в качестве первой структурной единицы на этом пути молекулу, состоящую из переходного иона и соседних лигандов.

Для построения волновых функций молекулы мы будем пользоваться, как обычно, линейными комбинациями атомных орбиталей (ЛКАО), при этом оказываются чрезвычайно полезными соображения симметрии. Такой подход был в основном разработан Ван-Флеком (см., напр., [7]).

Нахождение правильных линейных комбинаций атомных орбиталей (*молекулярных орбиталей*) обычно проводится следующим образом. Сначала находят комбинации орбиталей лигандов друг с другом требуемой симметрии, а затем присоединяют к ним подходящие орбитали магнитоактивного иона.

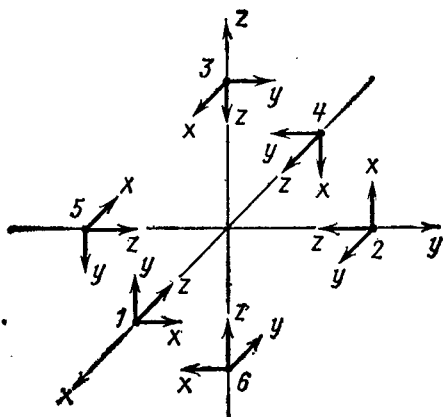


Рис. 1.17. Выбор систем координат для лигандов при октаэдрическом окружении

Схематически волновую функцию, соответствующую молекулярной орбитали, можно записать следующим образом:

$$\psi = \alpha\psi(\Gamma) + \beta \sum_i a_i\psi_i, \quad (1.9.1)$$

где  $\psi(\Gamma)$  — волновая функция магнитоактивного иона, преобразующаяся при операциях точечной группы симметрии молекулы как неприводимое представление  $\Gamma$ , а  $\sum_i a_i\psi_i$  — линейная комбинация

волновых функций лигандов, преобразующаяся как то же самое представление  $\Gamma$ . Теперь уже возможно «размазывание»  $d$ -орбитали по всей молекуле, так как перекрестные члены для двух частей функции (1.9.1) не обращаются в нуль.

Приведем для примера операцию составления молекулярных орбиталей для магнитоактивного иона в октаэдрическом комплексе. Рассмотрим молекулу  $\text{FeO}_6$ . Атомные орбитали иона  $\text{Fe}^{3+}$  нам уже известны, и обозначения их введены в теории кристаллического поля (§ 1.8). Остановимся на рассмотрении орбиталей лигандов. Для каждого лиганда введем свою систему координат, при этом ось  $z$  пусть будет всегда направлена к центральному иону (рис. 1.17). При таких обозначениях линейные комбинации  $z$ -ор-

биталей участвуют в так называемых  $\sigma$ -связях, а линейные комбинации  $x$ - и  $y$ -орбиталей — в  $\pi$ -связях.

Рассмотрим сначала  $\sigma$ -связи.  $z$ -орбитали симметричны относительно линии, соединяющей лиганд с центральным атомом, поэтому их линейные комбинации вполне могут быть функциями  $s$ -,  $p$ -,  $d_{z^2}$ -типа. Из шести  $z$ -орбиталей лигандов можно составить шесть линейно независимых комбинаций. Используя общий рецепт теории групп (см. § 1.7), разлагают приводимое представление  $\sigma$ -связей при симметрии  $O_h$  на уже известные неприводимые представления группы  $O_h$  ( $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{1u}$ ) и в результате получают линейные комбинации орбиталей лигандов, преобразующиеся как неприводимые представления  $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{1u}$ . Результаты этой операции представлены в табл. 1.13. Правильность ее проведения можно проверить,

Таблица 1.13

Комбинации  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей лигандов, соответствующие неприводимым представлениям  $a_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$  группы  $O_h$

Неприводимое представление	Орбитали центрального иона	Орбитали лигандов	
		$\sigma$	$\pi$
$a_{1g}$	$s$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6)$	
$e_g$	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} (z_1-z_2+z_4-z_5)$	
	$d_{z^2}$	$\frac{1}{3\sqrt{2}} (2z_3+2z_6-z_1-z_2-z_4-z_5)$	
$t_{1u}$	$p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (z_1-z_4)$	$\frac{1}{2} (x_3+y_2-x_5-y_6)$
	$p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (z_2-z_5)$	$\frac{1}{2} (x_1+y_3-x_6-y_4)$
	$p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (z_3-z_6)$	$\frac{1}{2} (x_2+y_1-x_4-y_5)$
$t_{2g}$	$d_{xz}$		$\frac{1}{2} (x_3+y_1+x_4+y_6)$
	$d_{yz}$		$\frac{1}{2} (x_2+y_3+x_6+y_5)$
	$d_{xy}$		$\frac{1}{2} (x_1+y_2+x_5+y_4)$

применяя операции симметрии группы  $O_h$  к выписанным функциям. Аналогичное разложение приводимого представления  $\pi$ -связи на неприводимые представления  $t_{1u}$ ,  $t_{1g}$ ,  $t_{2u}$  и  $t_{2g}$  дает соответствующие  $\pi$ -орбитали лигандов, два типа из которых приведены в табл. 1.13. Теперь мы получили возможность составлять линейные комбинации (1.9.1), принадлежащие одному и тому же неприводимому представлению.

Выпишем одну из них с симметрией  $e_g$

$$\psi_{x^2-y^2} = \alpha d_{x^2-y^2} + \beta \frac{1}{2} (z_1 - z_2 + z_4 - z_5). \quad (1.9.2)$$

На рис. 1.18 представлена схематически эта орбиталь, а также одна из орбиталей  $t_{2g}$  с  $\pi$ -связями. Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  в выраже-

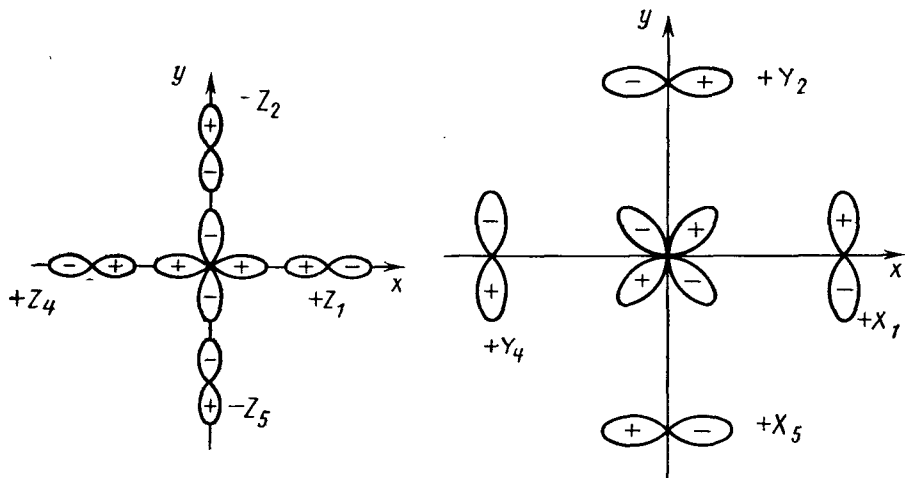


Рис. 1.18. Молекулярные  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали. Слева  $e_g$ -орбиталь центрального иона  $x^2 - y^2$  и орбиталь лигандов  $\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$ , справа  $t_{2g}$ -орбиталь центрального иона  $xy$  и орбиталь лигандов  $\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$

ниях типа (1.9.2) определяют степень смешивания орбиталей лигандов и магнитоактивного иона.

Случай равного участия орбиталей, полного смешивания,  $\alpha = \beta = \pm 1/\sqrt{2}$  соответствует чисто ковалентной связи. Случай  $\alpha = 1$  и  $\beta = 0$  — это ситуация, описываемая теорией кристаллического поля. Как и при расщеплении энергетических уровней кристаллическим полем, при образовании молекулярно-орбитальных уровней система в целом получает возможность понизить энергию за счет образования уровней, лежащих ниже исходных. Такие молекулярные орбитали в теории химической связи называют связывающими, а те орбитали, энергия которых оказывается более высокой — разрыхляющими или антисвязывающими. Если исходный уровень

не изменяет своей энергии, то орбиталь называется несвязывающей. Например, если вообще пренебречь  $\pi$ -связями (а для этого имеются некоторые основания, поскольку из-за ориентации орбиталей лигандов  $\pi$ -связи оказываются значительно менее прочными, чем  $\sigma$ -связи), то молекулярные орбитали  $t_{2g}$ , очевидно, окажутся несвязывающими, поскольку лигандные  $t_{2g}$ -орбитали в их образовании не участвуют.

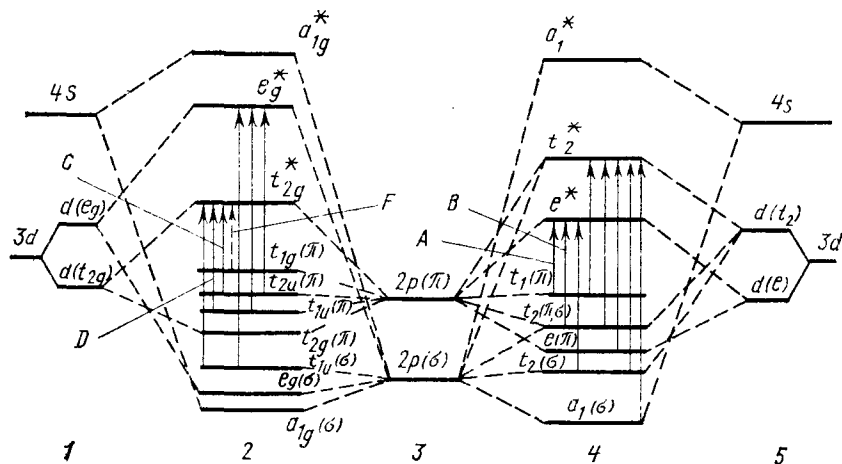


Рис. 1.19. Схема молекулярно-орбитальных уровней в октаэдрическом комплексе  $\text{FeO}_6$  и тетраэдрическом комплексе  $\text{FeO}_4$  [6]:

- 1 — орбитали иона  $\text{Fe}^{3+}$ ,
- 2 — молекулярные орбитали октаэдрического комплекса,
- 3 — орбитали кислорода,
- 4 — молекулярные орбитали тетраэдрического комплекса,
- 5 — орбитали иона  $\text{Fe}^{3+}$

Для связывающей орбитали электронная плотность в области между лигандом и переходным ионом увеличивается. Обычно в этом случае  $\alpha$  и  $\beta$  имеют один знак. Если же в этой области электронная плотность уменьшается, то  $\alpha$  и  $\beta$  имеют разные знаки и орбиталь является антисвязывающей. Антисвязывающие орбитали отмечаются обычно звездочкой.

На рис. 1.19 представлена схема молекулярно-орбитальных уровней в октаэдрическом комплексе  $\text{FeO}_6$  и тетраэдрическом комплексе  $\text{FeO}_4$ . На этом рисунке слева и справа показаны уровни энергии магнитоактивного иона  $\text{Fe}^{3+}$ , а в центре — уровни энергии свободного лиганда. Изображены также и энергетические уровни объединенных орбиталей металла и лигандов, наглядно иллюстрирующие многое из того, что было сказано выше. Видно, что в образовании данной молекулярной орбитали могут участвовать одновременно и  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Понятно также, что расщепление  $d$ -уровня

свободного иона в кристалле (в данном случае это расстояние между антисвязывающими уровнями  $e^*$  и  $t_2^*$ ) может существенно измениться в теории молекулярных орбиталей по сравнению с теорией кристаллического поля.

Отметим одну существенную особенность молекулярно-орбитального подхода при рассмотрении оптических и магнитооптических эффектов в кристаллах. Дело в том, что в приближении кристаллического поля все энергетические уровни для любой конфигурации  $d$ -электронов имеют одинаковую четность, а правила отбора запрещают оптические переходы между уровнями одной четности, поэтому невозможно в этом приближении объяснить появление интенсивных линий поглощения в фиолетовой и ближней ультрафиолетовой области спектра. Между тем в схеме молекулярно-орбитальных уровней (рис. 1.19) имеются уровни различной четности, и наличие таких переходов ( $A, B, C, D, F$ ) удастся легко объяснить. Эти процессы называются процессами переноса заряда, потому что фактически здесь идет речь о переходе электрона с орбитали аниона кислорода  $O^{2-}$  на орбиталь катиона переходного иона  $Fe^{3+}$ .

Картину молекулярных орбиталей полезно иметь в виду и при решении более сложных задач физики магнитных явлений — построении теории обмена и в особенности косвенного обмена в ферродиелектриках через немагнитные ионы (см. § 2.9).

Таким образом, мы видим, что молекулярно-орбитальный подход является безусловно шагом вперед по сравнению с обычной теорией кристаллического поля. Почему же в таком случае конкретные расчеты по методу кристаллического поля проводятся значительно чаще, чем по методу молекулярных орбит? Дело в том, что надежные численные методы расчета порядка следования уровней и расстояний между ними для второго метода практически пока не разработаны. Главным образом эти трудности связаны с введением дополнительных неизвестных параметров в методе молекулярных орбит — параметров смешивания орбиталей  $\alpha$  и  $\beta$ , отчего понижается надежность расчетов и при сравнении теории с экспериментом приходится пользоваться только качественными соображениями даже в таком вопросе, как порядок следования энергетических уровней, не говоря уже о величинах расщеплений и обобщении теории на случай низкосимметричного окружения переходных ионов лигандами.

### § 1.10. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

Итак, настало время применить тот арсенал знаний, который мы накопили при построении собственных функций и собственных значений энергии парамагнитного иона в кристалле для анализа его магнитного поведения, хотя следует заметить, что некоторые важные выводы в этом отношении мы уже успели по ходу дела получить. При рассмотрении этой задачи мы ограничимся случаем

промежуточной величины кристаллического поля. Рассмотрение случая слабого поля (редкоземельные ионы) во многом аналогично, хотя здесь и есть особенности, связанные с «замораживанием» орбитального момента. Выделение на первый план задачи о переходных ионах группы железа оправдывается тем, что влияние кристаллического поля на редкоземельные ионы начинает сказываться только при низких температурах.

Задача в общем виде формулируется так: найти связь между системой орбитальных моментов, которые, как мы видели, связаны с решеткой и системой спиновых моментов, непосредственно взаимодействующих с внешним магнитным полем. Эта связь осуществляется спин-орбитальным взаимодействием.

Таким образом, в соответствии со сказанным в гамильтониане переходного иона

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{крист}} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{зем}}, \quad (1.10.1)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_{LS} = \xi \hat{L} \hat{S}$  и  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{зем}} = \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}) \mathbf{H}$ ,  $\xi = \xi_{LS}$  сумму  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{крист}}$  будем рассматривать как основную часть, а  $\hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{зем}}$  — как возмущение. Собственные функции  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{внутр}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{крист}}$  обозначим

$$|\Gamma, S, M_S\rangle, \quad (1.10.2)$$

где  $\Gamma$  — индекс неприводимого представления точечной группы симметрии для основного невырожденного орбитального уровня. Поскольку ни  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{крист}}$ , ни  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{внутр}}$  не смешивают орбитальные и спиновые состояния, то собственные функции (1.10.2) будут произведениями вида

$$|\Gamma\rangle \cdot |S, M_S\rangle. \quad (1.10.3)$$

Вычислим поправку к энергии основного уровня  $|\Gamma\rangle$  за счет энергии возмущения во втором приближении теории возмущений

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} = \langle \Gamma' | \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{зем}} | \Gamma \rangle = 2\mu_B \mathbf{H} \hat{S} - \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} \frac{|\langle \Gamma' | \mu_B \mathbf{H} \hat{L} + \xi \hat{L} \hat{S} | \Gamma \rangle|^2}{E_{\Gamma'} - E_{\Gamma}}. \quad (1.10.4)$$

Таким образом, мы провели операцию усреднения по орбитальным функциям, сохранив операторную форму только для операторов спина.

Видно, что влияние спин-орбитального взаимодействия на энергию орбитального синглета сказывается только во втором порядке теории возмущений. Исключим из полученного выражения явную зависимость от орбитального момента  $\mathbf{L}$ , поскольку операторы  $\hat{L}$  уже фактически отсутствуют, сохранив ее в неявном виде в коэффициентах слагаемых, зависящих явно от спиновых операторов (операция введения спин-гамильтониана [8])

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} &= 2\mu_B \mathbf{H} \hat{S} - 2\mu_B \xi \sum_{\mu, \nu} \Lambda_{\mu\nu} \hat{S}_\mu H_\nu - \\ &- \xi^2 \sum_{\mu, \nu} \Lambda_{\mu\nu} \hat{S}_\mu \hat{S}_\nu - \mu_B^2 \sum_{\mu, \nu} \Lambda_{\mu\nu} H_\mu H_\nu, \end{aligned} \quad (1.10.5)$$

где

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} \frac{\langle \Gamma | L_\mu | \Gamma' \rangle \langle \Gamma' | L_\nu | \Gamma \rangle}{E_{\Gamma'} - E_\Gamma}. \quad (1.10.6)$$

Или в записи через эффективные  $g$ -факторы

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} = \sum_{\mu, \nu} (\mu_B g_{\mu\nu} H_\mu \hat{S}_\nu - \xi^2 \Lambda_{\mu\nu} \hat{S}_\mu \hat{S}_\nu - \mu_B^2 \Lambda_{\mu\nu} H_\mu H_\nu), \quad (1.10.7)$$

где так называемый  $g$ -тензор

$$g_{\mu\nu} = 2(\delta_{\mu\nu} - \xi \Lambda_{\mu\nu}). \quad (1.10.8)$$

Второй член в (1.10.7) играет большую роль в парамагнитном резонансе, поскольку он определяет величину так называемого нулевого (при  $\mathbf{H}=0$ ) расщепления основного уровня. Рассмотрим его влияние на конкретном примере аксиальной симметрии окружения парамагнитного иона. Для случая аксиальной симметрии

$$\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \Lambda_\perp, \quad \Lambda_{zz} = \Lambda_\parallel. \quad (1.10.9)$$

Тогда

$$-\sum_{\mu\nu} \xi^2 \Lambda_{\mu\nu} \hat{S}_\mu \hat{S}_\nu = -\xi^2 [\Lambda_\perp (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) + \Lambda_\parallel \hat{S}_z^2]. \quad (1.10.10)$$

Так как  $\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 = S(S-1) - \hat{S}_z^2$ , то

$$-\sum_{\mu\nu} \xi^2 \Lambda_{\mu\nu} \hat{S}_\mu \hat{S}_\nu = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{3} S(S+1) (2\Lambda_\perp + \Lambda_\parallel), \quad (1.10.11)$$

где  $D = \xi^2 (\Lambda_\parallel - \Lambda_\perp)$ .

Если пренебречь последним членом в (1.10.7), то спин-гамильтониан запишется так:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} &= g_\parallel \mu_B H_z \hat{S}_z + g_\perp \mu_B (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \\ &+ D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{3} S(S+1) (2\Lambda_\perp + \Lambda_\parallel). \end{aligned} \quad (1.10.12)$$

Отбрасывая постоянную часть в (1.10.12) и предполагая, что магнитное поле направлено вдоль оси симметрии кристалла, получаем

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} = g_\parallel \mu_B H \hat{S}_z + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (1.10.13)$$



На рис. 1.20 показано влияние спин-орбитального и зеемановского взаимодействий в этом случае на орбитальный синглет со спином  $3/2$ .

Аналогичные конкретные выражения спин-гамильтониана получены для различных частных случаев симметрии окружения парамагнитного иона с синглетным орбитальным уровнем, а также и для орбитально вырожденных уровней  $d$ -ионов и для редкоземельных ионов (см., напр., [6]).

Перейдем к анализу магнитных свойств ионов в кристаллах, следующих из гамильтониана (1.10.7). Не трудно видеть, что мы пришли к ситуации, во многих чертах аналогичной уже встречавшейся при изучении парамагнитной восприимчивости свободных ионов (§ 1.5). Общность этих двух случаев состоит в наличии обычного парамагнетизма, связанного с магнитным моментом основного состояния парамагнитного иона (первое слагаемое в (1.10.7), в наличии индуцированного полем магнитного момента, т. е. парамагнетизма Ван-Флека (третий член в (1.10.7)), а также в необходимости учета термической заселенности вышележащих уровней.

Новые моменты заключаются в анизотропии магнитного момента (второе слагаемое в (1.10.5)) и появлении возбужденных уровней, связанных с нулевым расщеплением основного уровня (второй член в (1.10.7)). Главный же вывод заключается в том, что уже имеется все необходимое для решения в общем случае задачи о парамагнитной восприимчивости магнитоактивных ионов в кристалле. Для этого необходимо, воспользовавшись гамильтонианом (1.10.7), составить статистическую сумму и найти выражение для парамагнитной восприимчивости кристалла в виде (1.5.19). Однако мы не будем выписывать это общее выражение, а рассмотрим некоторые конкретные, предельно простые задачи, в каждой из которых на первый план будет выступать влияние одного из факторов.

Начнем с влияния нулевого расщепления основного уровня. Для этого используем гамильтониан (1.10.13) при  $S=1$ . Отбросив постоянный член, получим

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel} \mu_B H \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2. \quad (1.10.14)$$

Собственные значения его равны  $E=0$  и  $E=D \pm g_{\parallel} \mu_B H$ , т. е. в данном случае зеемановское расщепление претерпевает только

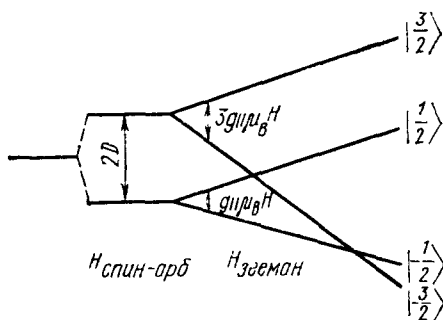


Рис. 1.20. Влияние спин-орбитального и зеемановского взаимодействий на орбитальный синглет со спином  $3/2$

возбужденный уровень (ср. с рис. 1.20). Используя эти собственные значения для расчета первого члена в (1.5.19), получаем

$$\chi_{\parallel} = \frac{2N \frac{g_{\parallel}^2 \mu_B^2}{kT} e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} = \frac{2Ng_{\parallel}^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{1}{2 + e^{D/kT}}. \quad (1.10.15)$$

При  $D \ll kT$

$$\chi_{\parallel} = C/(T + \theta), \quad (1.10.16)$$

где  $C = 2Ng_{\parallel}^2 \mu_B^2/3k$ ,  $\theta = D/3$  ( $D$  выражено в  $^{\circ}\text{K}$ ).

Таким образом, мы получили закон Кюри—Вейсса, причем экспериментальное определение  $\theta$  из измерений температурной зависимости парамагнитной восприимчивости позволяет определить величину и даже знак постоянной нулевого расщепления уровня  $D$ . Для оценки порядка величины  $\chi$  в этом и других случаях заметим, что при  $g=2$

$$C = 2Ng^2 \mu_B^2/3k = 8N\mu_B^2/3k \cong 1, \quad (1.10.17)$$

поэтому  $\chi_{\parallel}$  в (1.10.16) составляет при комнатной температуре примерно  $4 \cdot 10^{-3}$ .

Разделение остальных вкладов в эффективный магнитный момент парамагнитного иона мы можем получить, продифференцировав (1.10.7) по  $H$

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{\mu} = \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}}}{\partial H_{\mu}} = & -\mu_B g_{\mu\nu} \hat{S}_{\nu} + \mu_B^2 \Lambda_{\mu\nu} H_{\nu} = 2\mu_B \hat{S}_{\nu} - 2\mu_B \xi_{LS} \Lambda_{\mu\nu} \hat{S}_{\nu} + \\ & + \mu_B^2 \Lambda_{\mu\nu} H_{\nu}. \end{aligned} \quad (1.10.18)$$

Первый член есть собственный магнитный момент, второе слагаемое соответствует орбитальному вкладу в магнитный момент, и, наконец, третий член есть индуцированный полем магнитный момент, ответственный за парамагнетизм Ван-Флека.

Для оценки величины ван-флековской парамагнитной восприимчивости нужно использовать, конечно, второй член в (1.5.19). В качестве величины интервала между основным и возбужденным уровнями  $E_{s'0} - E_{s0}$  парамагнитного иона возьмем в данном случае  $10Dq \cong 10000 \text{ см}^{-1}$ , т. е. величину расщепления  $d$ -уровня в поле кубической симметрии. Поскольку  $|(\mu_z)_{s's}|^2 \cong \mu_B^2$ , то

$$\chi_{\text{ВФ}} \cong \frac{4N\mu_B^2}{10Dq} \cong 0,2 \cdot 10^{-3}, \quad (1.10.19)$$

т. е., вообще говоря, ван-флековская восприимчивость значительно меньше основного члена парамагнитной восприимчивости, поскольку в знаменателе (1.10.19) стоит большая величина, соответствующая

разности энергий основного и возбужденных уровней. На этом основании в свое время, когда исследования высокочастотной магнитной восприимчивости еще не проводились, для таких членов в  $\chi$  был введен крайне неудачный термин — высокочастотная магнитная восприимчивость (и соответственно для основной части  $\chi$  — низкочастотная магнитная восприимчивость).

Рассмотрим интересный случай, когда зависимость  $\chi(T)$  имеет максимум. Предположим, что основной уровень — немагнитный синглет  $^1A$ , а на расстоянии  $\Delta E$  выше него лежит триплет с  $S=1$ . Тогда, пренебрегая ван-Флекковским вкладом,

$$\chi = N \frac{2 \frac{g^2 \mu_B^2}{kT} e^{-\Delta E/kT}}{1 + 3e^{-\Delta E/kT}} = \frac{2g^2 N \mu_B^2}{3kT} \frac{1}{1 + \frac{1}{3} e^{\Delta E/kT}} \quad (1.10.20)$$

или при  $g = 2$  и учете (1.10.17)

$$\chi = \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{3} e^{\Delta E/kT}}. \quad (1.10.21)$$

Видно, что  $\chi \rightarrow 0$  как при  $T \rightarrow \infty$ , так и при  $T \rightarrow 0$ . Восприимчивость должна проходить через максимум при  $T \cong 5\Delta E/6$  ( $\Delta E$  в градусах Кельвина). Такое поведение действительно наблюдается в «диамагнитных» солях, содержащих ионы  $Ni^{2+}$ .

В заключение остановимся на вопросе об анизотропии парамагнитной восприимчивости, которая в первом приближении определяется вторым слагаемым в (1.10.5), или, что то же самое, анизотропной частью  $g$ -тензора (1.10.8). В первую очередь следует отметить, что коэффициенты  $\Lambda_{\mu\nu}$  в (1.10.5) определяются матричными элементами орбитального момента и пропорциональны константе спин-орбитального взаимодействия  $\xi$ . Таким образом, физически отличие от нуля  $\Lambda_{\mu\nu}$  определяет степень «размораживания» орбитального момента в кристаллах благодаря спин-орбитальному взаимодействию, а анизотропия магнитных свойств кристалла возникает из-за связи орбитального момента с решеткой.

Для определения конкретных значений  $g$ -фактора и, следовательно, магнитного момента парамагнитного иона следует вычислить компоненты  $\Lambda_{\mu\nu}$  согласно (1.10.6) и подставить их в (1.10.8). Ограничимся лишь качественным обсуждением проблемы. В простейших случаях, когда в кубическом поле нижним состоянием является орбитальный синглет (например, конфигурация  $3d^8$ , ион  $Ni^{2+}$ ) или орбитальный дублет (конфигурация  $3d^9$ , ион  $Cu^{2+}$ ), основной уровень расположен значительно ниже возбужденных уровней (в случае  $3d^9$  — это интервал между уровнями  $t_{2g}$  и  $e_g$  порядка  $10^4$  см $^{-1}$ ), поэтому знаменатель в (1.10.6) велик, и поправки к  $g=2$  и анизотропия  $g$ -фактора в случае понижения симметрии малы.

Формула, определяющая в этом случае степень «размораживания» орбитального момента для октаэдрического окружения, полученная из (1.10.6), имеет вид

$$g = 2 \left( 1 - \frac{4\xi}{10Dq} \right), \quad (1.10.22)$$

и, следовательно, поправка к  $g$ -фактору (см. табл. 1.3) составляет 10—20%.

При понижении симметрии, например, при тетрагональном искажении кубической решетки возникающие расщепления относятся только к возбужденному уровню, и поэтому никаких осложнений не возникает. Расчет дает

$$g_z \equiv g_{\parallel} = 2 \left( 1 - \frac{4\xi}{E_1 - E_0} \right), \quad (1.10.23)$$

$$g_{x,y} \equiv g_{\perp} = 2 \left( 1 - \frac{\xi}{E_2 - E_0} \right), \quad (1.10.24)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — различные возбужденные уровни, для которых соответствующие матричные элементы в (1.10.6) не равны нулю.

Для типичных соединений  $\text{Cu}^{2+}$  экспериментальные значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  равны соответственно 2,4 и 2,1.

В случае же  $3d$ -ионов с электронными конфигурациями, например  $3d^6(\text{Fe}^{2+})$ ,  $3d^7(\text{Co}^{2+})$ , основной уровень является орбитальным триплетом и поэтому либо за счет других уровней, имеющих даже при октаэдрическом окружении, либо за счет понижения октаэдрической симметрии на сравнительно небольших расстояниях от основного могут оказаться возбужденные уровни, для которых матричные элементы в (1.10.6) отличны от нуля и из-за уменьшения знаменателя компоненты  $\Lambda_{\mu\nu}$  значительно возрастают. Поэтому значения  $g$ -фактора в кристаллах с такими ионами значительно отличаются от 2 (орбитальный момент далек от полного замораживания), а также наблюдается ярко выраженная анизотропия  $g$ -фактора. В соединениях с  $\text{Fe}^{2+}$  наблюдались значения  $g_{\parallel} = 9$ ,  $g_{\perp} = 0$ , типичные значения в соединениях с  $\text{Co}^{2+}$   $g_{\parallel} = 6$ ,  $g_{\perp} = 3$  и т. д.

И наконец, наибольшие отличия  $g$ -фактора от 2 и его анизотропия наблюдаются в соединениях с редкоземельными ионами при низких температурах, поскольку здесь орбитальный момент принимает непосредственное участие в формировании магнитного момента иона, и в области температур, где  $kT$  становится сравнимо с кристаллическим расщеплением основного уровня, все обсуждавшиеся эффекты кристаллического поля проявляются в полной мере. Например, для ионов  $\text{Tb}^{3+}$  типичные значения  $g_{\parallel} = 18$ ,  $g_{\perp} \cong 0$ , для ионов  $\text{Dy}^{3+}$  наблюдались случаи  $g_{\parallel} = 10,8$ ,  $g_{\perp} < 0,6$ , а также  $g_{\parallel} = 1,6$ ,  $g_{\perp} = 10,0$  и т. д.

## ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

## § 2.1. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ ВЕЙССА

Рассматривая простую модель ферромагнетика — классический идеальный газ атомных магнитных моментов, — можно выяснить необходимые условия для появления спонтанной намагниченности. Из  $N$  атомов этого газа соответственно двум возможным проекциям спина выделим  $r$  «правых» и  $N-r=l$  «левых» спинов. Относительная намагниченность равна

$$\frac{I_s}{I_{s0}} = y = \frac{r-l}{N} \equiv \frac{2m}{N}, \quad (2.1.1)$$

т. е.

$$\frac{r}{N} = \frac{1}{2}(1+y), \quad \frac{l}{N} = \frac{1}{2}(1-y).$$

Для получения магнитного уравнения состояния  $I=f(H, T)$  необходимо определить один из термодинамических потенциалов системы, например свободную энергию газа  $F=E-TS$  как функцию  $y$ , и найти ее минимум.

Рассмотрим случай отсутствия внешнего поля ( $H=0$ ) и предположим сначала, что  $E(y)=0$ , т. е.  $F=-TS$ . Учитывая, что  $S=k \ln W$ , где  $W$  — вероятность данного состояния, равная числу возможных способов осуществления состояния с заданным  $y$ , т. е.

$$W = \binom{N}{r} = \frac{N!}{r!l!}, \quad (2.1.2)$$

имеем

$$S = k \ln \frac{N!}{r!l!}.$$

По формуле Стирлинга  $\ln n! \cong n(\ln n - 1)$  и, используя (2.1.1), находим

$$F = -TS = \frac{1}{2} NkT [(1+y) \ln(1+y) + (1-y) \ln(1-y)]. \quad (2.1.3)$$

Из условия минимума выражения (2.1.3)  $y=0$ , т. е. самопроизвольная намагниченность отсутствует.

Для возможности ее существования даже в нашей упрощенной модели необходима зависимость внутренней энергии ферромагне-

тика  $E$  от  $y$ . Вводя представление о молекулярном поле [1], постулируем квадратичную зависимость, так как состояние ферромагнетика не меняется при изменении направления намагниченности

$$E = -NJ_1 y^2 = -J_1 \frac{4m^2}{N}, \quad (2.1.4)$$

где  $J_1 > 0$  — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность энергии. Знак минус указывает на то, что минимуму соответствует максимальное значение  $y = \pm 1$ , т. е. полное магнитное насыщение. В этом случае свободная энергия (2.1.3) примет вид

$$F = \frac{1}{2} NkT [(1+y) \ln(1+y) + (1-y) \ln(1-y)] - NJ_1 y^2, \quad (2.1.5)$$

и условие минимума (2.1.5) дает

$$\frac{4J_1 y}{kT} = \ln \frac{1+y}{1-y}$$

или

$$y = \text{th} \left( \frac{\Theta}{T} y \right), \quad (2.1.6)$$

где  $\Theta$  — величина, имеющая размерность температуры и равная

$$\Theta = \frac{2J_1}{k}. \quad (2.1.7)$$

Уравнение (2.1.7) проще всего проанализировать графически. Определим  $y$  как точку пересечения прямых

$$q = \frac{4J_1}{kT} y \quad (2.1.8)$$

при различных температурах с кривой

$$q = \ln \frac{1+y}{1-y}. \quad (2.1.9)$$

Из рисунка 2.1 видно, что решение уравнения (2.1.6) носит принципиально различный характер в зависимости от того, будет ли температура больше или меньше характеристической температуры  $\Theta$ , определяемой из условий совпадения прямой (2.1.8) с касательной к кривой (2.1.9) в точке  $q = y = 0$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \ln \frac{1+y}{1-y} \right) \right]_{y=0} = 2 = \frac{4J_1}{k\Theta}. \quad (2.1.10)$$

При температурах  $T < \Theta$  термодинамически устойчивому состоянию ( $\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} > 0$ ) соответствует отличная от нуля самопроизвольная намагниченность. Прямая (2.1.8) пересекает кривую (2.1.9)

в трех точках, одна из которых соответствует значению  $y=0$ , а две другие — отличным от нуля значениям  $y$ . Легко показать, что в этой области температур состояние с  $y=0$  является неустойчивым, так как

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \right|_{y=0} = Nk(T - \Theta) < 0$$

при  $T < \Theta$  и соответствует не минимуму, а максимуму свободной энергии.

При температурах выше температуры  $\Theta$  состояние термодинамического равновесия осуществляется только при  $y=0$ .

Таким образом, если энергия ферромагнетика зависит от намагниченности по (2.1.5), то он обладает спонтанным магнитным моментом. С ростом температуры от  $0^\circ\text{K}$  до  $\Theta$  величина этого момента изменяется по закону (2.1.6) от максимального значения  $y=1$  до  $y=0$ .

Из опыта известно, что многие ферромагнитные металлы (Fe, Co, Ni, Gd) имеют температуру Кюри  $\sim 10^3$  °K, поэтому для энергии  $J_1$  получаем величину порядка

$$J_1 \sim k\Theta \sim 10^{-16} \cdot 10^3 \sim 10^{-13} \text{ эрг} \sim 0,1 \text{ эВ.}$$

Если бы мы строили нашу теорию, рассматривая классический ланжевеновский газ (§ 1.5) с учетом магнитного дипольного взаимодействия, то  $J_1$  не превышала бы  $10^{-16}$  эрг, следовательно, наблюдаемые величины  $\Theta$  не могут быть объяснены магнитными взаимодействиями. Френкель [2] и Гейзенберг [3] показали, что это, так называемое обменное, взаимодействие имеет квантовомеханическую природу и электростатическое, а не магнитное происхождение.

Графическое изображение  $y(T/\Theta)$  приведено на рис. 2.2. Здесь же нанесены экспериментальные данные для реальных ферромагнитных металлов. Из сравнения видно, что теория дает правильное качественное описание температурной зависимости спонтанной намагниченности ферромагнетика.

Из (2.1.7) можно получить асимптотические законы для  $T$ , близких к  $\Theta$  и к  $0^\circ\text{K}$ . А именно вблизи точки Кюри ( $y \ll 1$ )

$$I_S = I_{S0} \sqrt{\frac{3}{\Theta} (\Theta - T)}, \quad (2.1.11)$$

где  $I_{S0} = N\mu_B$  — намагниченность насыщения при  $0^\circ\text{K}$ .

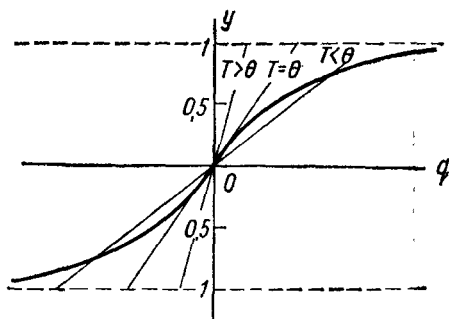


Рис. 2.1

В случае низких температур получаем

$$I_S \approx I_{S0} (1 - 2e^{-2\Theta/T}). \quad (2.1.12)$$

Эксперимент показывает, что приближение к  $\Theta$  описывается степенной зависимостью, но, как правило, показатель не  $1/2$ , а  $1/3$ , а в области низких температур наблюдаются наибольшие расхождения. При квантовомеханическом рассмотрении задачи (см. § 2.4) доказывается, что в области низких температур выполняется не зависимость (2.1.12), а закон Блоха.

При наличии внешнего магнитного поля в выражение для свободной энергии  $F$  вводится дополнительный член  $-(I_S H) = -N \mu_B y H$ . Тогда условие минимума (2.1.5), вместо (2.1.7) дает

$$y = \text{th} \left( \frac{\Theta}{T} y + \frac{\mu_B H}{kT} \right) = \text{th} \left[ \frac{\mu_B}{kT} \left( \frac{k\Theta}{\mu_B} y + H \right) \right]. \quad (2.1.13)$$

Из формулы (2.1.13) видна формальная возможность введения молекулярного поля или поля Вейсса:

$$H_w = \frac{k\Theta}{\mu_B} y = \omega I_S, \quad (2.1.14)$$

пропорционального намагниченности  $I_S$  (коэффициент пропорциональности  $\omega$  носит название постоянной молекулярного поля). Кроме того, из (2.1.13) вытекает, что при  $T = 0^\circ \text{K}$  имеем  $y = 1$  или  $I_{S0} = N \mu_B$ . Таким образом, при  $0^\circ \text{K}$  любое слабое поле снимает вырождение по направлению и намагничивает ферромагнетик до насыщения. С повышением температуры, если  $T$  не очень близка к  $\Theta$ , в слабых полях ( $H \ll H_w$ ) намагниченность практически равна своему значению из (2.1.6), меньшему, чем насыщение  $I_{S0}$ . С ростом  $H$  намагниченность монотонно возрастает и при  $H \rightarrow \infty$  стремится к  $I_{S0}$ .

Однако оценка величины молекулярного поля из соотношения

$$\mu_B H_w \sim k\Theta, \quad H_w = \frac{k\Theta}{\mu_B} = \frac{10^{-16} \cdot 10^3}{10^{-20}} = 10^7 \text{ э}$$

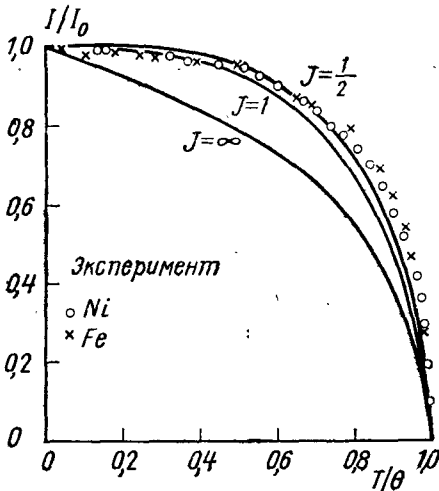


Рис. 2.2. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности при  $H=0$  для случаев  $J=1/2$ ,  $J=1$ ,  $J=\infty$  (сплошные кривые)



показывает, что в обычных лабораторных полях ( $\sim 10^4$  Э) при температурах, далеких от температуры Кюри, величина этого истинного или парапроцессного намагничивания очень мала.

Введение понятия молекулярного поля позволяет тотчас же обобщить все выводы теории парамагнетизма на случай ферромагнетизма. Так, вместо формулы Ланжевена (1.5.2) получаем

$$I = N \mu L \left( \mu \frac{H + \omega I}{kT} \right). \quad (2.1.15)$$

Поскольку  $H_w \gg H$ , мы можем написать

$$I = N \mu L \left( \mu \frac{H_w}{kT} \right) = N \mu L(\alpha). \quad (2.1.16)$$

Для нахождения уравнения состояния теперь необходимо решить два уравнения

$$I = N \mu L(\alpha), \quad I = \frac{\alpha kT}{\mu \omega}. \quad (2.1.17)$$

Критическую температуру  $T_k$  определяем из равенства производных в точке  $\alpha = 0$ :

$$\left. \frac{\partial I}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{N \mu}{3}, \quad \left. \frac{\partial I}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{kT}{\mu \omega}, \quad (2.1.18)$$

$$T_k = \frac{N \mu^2 \omega}{3k} = \Theta. \quad (2.1.19)$$

Оценим величину  $H_w$  для Fe:

$$H_w = \frac{3k \Theta}{\mu}, \quad \mu = 2,2 \mu_B, \quad \Theta = 1063^\circ \text{K}, \quad H_w = 2,1 \cdot 10^7 \text{ Э}.$$

Используя разложение функции Ланжевена при малых  $\alpha$  ( $\alpha \ll 1$ ), т. е. в случае малых намагниченностей и высоких температур, получим закон изменения  $I(T)$  выше точки Кюри, закон Кюри—Вейсса:

$$I = \frac{N \mu^2}{3kT} (H + \omega I) = \frac{N \mu^2 H}{3kT - N \mu^2 \omega}, \quad (2.1.20)$$

$$I = \frac{C}{T - \Theta} H, \quad (2.1.21)$$

$$C = \frac{N \mu^2}{3k} \text{ — константа Кюри — Вейсса.}$$

Далее, для восприимчивости получаем

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (2.1.22)$$

Этот результат качественно согласуется с экспериментальной зависимостью восприимчивости ферромагнетиков от температуры в парамагнитной области.

При использовании формулы (2.1.15) с функцией Бриллюэна получаем

$$I(T) = Ng\mu_B JB_J(x) = I_{S0} B_J\left(\frac{Jg\mu_B}{kT}(H + \omega I)\right). \quad (2.1.23)$$

Рассмотрим асимптотические случаи:

**Случай высоких температур и малых полей ( $x \ll 1$ ).**

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2+2J+1}{30J^2}x^3 + \dots, \quad (2.1.24)$$

$$I = I_{S0} \frac{J+1}{3J} \left[ \frac{Jg\mu_B}{kT}(H + \omega I) \right]. \quad (2.1.25)$$

Разрешая (2.1.25) относительно  $I$ , получаем закон парамагнитной восприимчивости для ферромагнетика, аналогичный (2.1.21), где

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k}, \quad \Theta = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)\omega}{3k}. \quad (2.1.26)$$

При  $J = 1/2$  и  $g = 2$  формулы (2.1.26) переходят в (2.1.22).

**Случай низких температур ( $T \sim 0$ ,  $I/I_{S0} \rightarrow 1$ ).**

$$\frac{I}{I_{S0}} = 1 - \frac{1}{J} \exp\left(-\frac{3}{J+1} \frac{\Theta}{T}\right). \quad (2.1.27)$$

**Случай  $T \sim \Theta$ ,  $I/I_{S0} \ll 1$ .**

$$\left(\frac{I}{I_{S0}}\right)^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{(J+1)^2 + J^2} \left(\frac{\Theta - T}{\Theta}\right) \text{ при } \frac{\Theta - T}{\Theta} \ll 1$$

$$I \sim (\Theta - T)^{1/2}. \quad (2.1.28)$$

На рисунке 2.2 приведены кривые (2.1.23) для  $J = \infty$ ,  $J = 1$  и  $J = 1/2$ , а также экспериментальные точки для Ni и Fe.

Из сравнения теории и эксперимента видно, что наилучшее совпадение в области не очень низких температур дает кривая с  $J = 1/2$  и при  $g \sim 2$ . Это указывает на то, что в Fe и Ni основными носителями магнетизма являются электронные спины.

Теория молекулярного поля (ТМП) дает верную качественную картину некоторых важных свойств ферромагнетика, а именно: предсказывает существование спонтанной намагниченности, объясняет ее температурную зависимость, высокотемпературный ход восприимчивости и теплоемкость. Однако количественного согласия теории с экспериментом для  $y(T)$  нет ни в области низких температур, ни для температур вблизи точки Кюри.

Кроме того, в первоначальной теории Вейсса, в которой рассматривались только магнитные и дипольные взаимодействия меж-

ду отдельными классическими магнетиками, для величины  $\Theta$  получались значения  $\sim 0,1^\circ \text{K}$ , что гораздо ниже наблюдаемых температур Кюри. Правильный порядок  $\Theta$  можно объяснить только при квантовомеханическом рассмотрении.

Одним из достоинств ТМП является то, что она дает определенную картину поведения ферромагнетика в критической области, но эта картина требует дальнейшего уточнения. Фазовый переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное является частным случаем переходов II рода, к которым также относятся и другие переходы, связанные с появлением в системе упорядочивания<sup>1</sup>.

Появление общих закономерностей у несхожих физических объектов указывает на наличие общих свойств систем многих частиц, не зависящих от природы изучаемого объекта. Это можно проиллюстрировать на примере простого термодинамического рассмотрения, сравнивая энтропию и внутреннюю энергию системы. Энтропия связана со степенью беспорядка, и чем хаотичнее распределение, тем энтропия больше. Внутренняя энергия  $E$  минимальна при упорядоченном расположении частиц. Устойчивость системы, находящейся в данном объеме, определяется при разных температурах минимумом свободной энергии  $F = E - TS$ . При низких температурах определяющим является первое слагаемое и система упорядочена, при высоких — второе и упорядочение исчезает. Уравновешивание этих двух тенденций — упорядочивающей «энергетической» и разупорядочивающей «энтропийной» — определяет температуру перехода. Оказывается, что эта температура имеет порядок характерной энергии взаимодействия между частицами, а так как другой много большей характерной энергии нет, то нет и «малого» параметра — в этом и состоит основная трудность теории фазовых переходов.

Появление упорядочения хотя и вызывается взаимодействием частиц, но не связано с конкретным видом взаимодействия, а определяется свойствами системы. Возникает естественное предположение, что специфика данной системы — характер сил взаимодействия между составляющими ее частицами — определяет температуру фазового перехода, в то время как поведение различных термодинамических величин вблизи точки перехода является общим свойством всех систем многих частиц.

К настоящему времени получены точные решения многочастичной задачи для одномерной модели Каца и двумерной модели Изинга.

Модель Изинга основана на трех основных предположениях:

1) упорядочивающиеся объекты фиксированы в узлах кристаллической решетки;

---

<sup>1</sup> Упорядочение расположения элементарных магнитных моментов в антиферромагнетиках, упорядочение дипольных моментов в узлах решетки (сегнетоэлектрики), упорядочение состояний электронов в сверхпроводниках, атомов гелия в случае сверхтекучести и т. п.

2) каждый объект может находиться лишь в двух состояниях  $\sigma_i = \pm 1$ ;

3) учитывается взаимодействие лишь между расположенными по соседству объектами, т. е.  $E = -J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j$ , где  $i$  и  $j$  — соседние узлы решетки.

В 1944 г. Онсагер [4] получил точное решение для двумерной модели Изинга:

при  $T < T_k$  система упорядочена,

при  $T > T_k$  не упорядочена;

$kT_k = J/\operatorname{arctg}(\sqrt{2-1})$ ; магнитный момент  $I \sim (T - T_k)^{1/2}$ ; теплоемкость  $C \sim \ln[(T - T_k)/T_k]$ , т. е. имеет логарифмическую расходимость.

Для трехмерной модели Изинга нет точного решения, но проводятся численные расчеты на ЭВМ.

Общая термодинамическая теория фазовых переходов II рода была построена Ландау [5]. В применении к переходу ферромагнетик — парамагнетик она дает то же, что и теория молекулярного поля Вейсса (ТМП), поскольку в теории Ландау также содержится предположение о наличии некоторого самосогласованного поля, и разложение термодинамического потенциала в ряд проводится по четным степеням этого поля, т. е. намагнитченности. Обычно достаточно ограничиться членами четвертого порядка

$$\Phi = \frac{1}{2} aI^2 + \frac{1}{4} bI^4 - HI. \quad (2.1.29)$$

В своей теории Ландау пренебрегает всеми флуктуациями намагнитченности, т. е. величинами типа  $I(r) - \langle I \rangle$ , и вычисляет величину самосогласованного поля из условия минимума термодинамического потенциала, что дает

$$aI + bI^3 = H, \quad (2.1.30)$$

при  $H = 0$

$$I(a + bI^2) = 0, \quad (2.1.31)$$

$$I = \begin{cases} 0 \\ \pm \left(-\frac{a}{b}\right)^{1/2} \end{cases}. \quad (2.1.32)$$

Ландау выбрал простейшую форму функции  $a(T)$ , удовлетворяющей требованиям (2.1.32) вблизи  $T_k$  ( $b > 0$ )

$$a > 0, T > T_k; \quad a < 0, T < T_k$$

или

$$a(T) = c \frac{T - T_k}{T_k}. \quad (2.1.33)$$

Отсюда сразу получаем, что в нулевом внешнем поле

$$I \sim (T_k - T)^\beta, \text{ где } \beta = \frac{1}{2}. \quad (2.1.34)$$

При  $H \neq 0$ , а  $T = T_k$  из (2.1.30) следует, что

$$I = \left( \frac{H}{b} \right)^{1/\delta}, \text{ где } \delta = \frac{1}{3}. \quad (2.1.35)$$

Восприимчивость можем получить путем дифференцирования (2.1.30) по полю

$$\kappa = \frac{\partial I}{\partial H} = \frac{1}{a + 3bI^2}. \quad (2.1.36)$$

При  $T > T_k$  и  $H = 0$   $\kappa = \frac{1}{a} \sim (T - T_k)^{-1}$  — закон Кюри — Вейсса;

при  $T < T_k$   $\kappa = \frac{-1}{2a}$ .

Для теплоемкости теория Ландау дает конечный скачок в точке перехода.

Экспериментальные исследования показали, что теория Ландау достаточно хорошо описывает поведение намагниченности ферро- и ферримagnetиков в области перехода, за исключением узкого интервала температур, непосредственно примыкающего к точке Кюри. Опытные графики зависимости  $H(I^2)/I$  в согласии с уравнением (2.1.30) представляют прямые линии. Экстраполяция этих линий к  $H=0$  позволяет наиболее простым способом получить значения самопроизвольной намагниченности  $I_s$  в области точки Кюри и величину точки Кюри. Величина  $I_s$ , как следует из (2.1.32), численно равна  $I = \sqrt{-a/b}$ , поэтому этот предложенный Беловым [6] способ определения величин  $I_s$  и  $T_k$  называется методом термодинамических коэффициентов. Этот метод в настоящее время широко применяется при экспериментальных исследованиях ферро- и ферримagnetиков.

При сравнении результатов теории Ландау и модели Изинга видим, что они не согласуются между собой. На языке модели Изинга легко понять, в чем смысл приближений термодинамической теории фазовых переходов. Оказывается, что если при расчете средней энергии  $E$  заменить среднее от произведения случайных величин  $\sigma_i \sigma_j$  произведением средних  $\sigma_i \sigma_j$ , то для модели Изинга получаются все результаты теории Ландау. Такая процедура усреднения справедлива для независимых случайных величин  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$ . Это допущение в действительности неверно, так как для  $J > 0$  пары типа  $(+1, +1)$  и  $(-1, -1)$  имеют меньшую энергию, чем пары типа  $(+1, -1)$ , поэтому соседями узла решетки с  $\sigma_i = +1$  будут скорее узлы с  $\sigma_j = +1$ , чем с  $\sigma_j = -1$ .

Физически применяемое приближение состоит в замене действующего на  $\sigma_i$  «поля»  $(-J \sum_j \sigma_j)$  его средним значением, поэтому теория Ландау и является теорией самосогласованного поля.

Эффективное поле, действующее на данную частицу, зависит от состояний окружающих ее частиц, т. е. оно с определенной вероятностью будет принимать различные значения, в то время как в методе самосогласованного поля вводится среднее поле, а отклонения от среднего, флуктуации не учитываются.

Однако вблизи температуры фазового перехода флуктуации сильно возрастают. Из термодинамической теории следует, что при подходе к  $T_k$  радиус корреляции, т. е. расстояние, на котором связаны между собой флуктуации, становится бесконечным. Поэтому термодинамическая теория явлений упорядочивания должна быть справедлива там, где флуктуации еще малы, т. е. не слишком близко к температуре перехода.

Гинзбург и Леванюк [7] провели тщательное исследование и пришли к заключению, что теория Ландау справедлива при условии  $|\epsilon| \gg \epsilon_{кр}$

$$\epsilon_{кр} = \frac{1}{32 \pi^2} \left( \frac{k}{\Delta C \lambda^3} \right)^2,$$

где  $\Delta C$  — скачок теплоемкости в точке перехода,  $\lambda$  — радиус корреляции,  $\epsilon = (T - T_k)/T_k$ ,  $k$  — постоянная Больцмана.

Множитель  $\lambda^6$  в знаменателе указывает, что с ростом действия сил, а следовательно и радиуса корреляции, теория Ландау выполняется все лучше. Оценим величину  $\epsilon_{кр}$  для магнитных переходов в случае Fe:

$$\Delta C = 3 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{град}, \quad \lambda_{экср} = 2 \text{ \AA}, \quad \epsilon_{кр} \sim 10^{-2}.$$

Большое распространение в последние годы получила так называемая теория масштабных преобразований (или теория подобия, или скейлинг-теория), которая, не претендуя на полное описание фазовых переходов, позволяет установить универсальные связи между поведением различных термодинамических величин вблизи температуры фазового перехода [8]. Предполагается, что детали взаимодействия на малых расстояниях могут влиять лишь на температуру перехода, которая сильно меняется от вещества к веществу и не может быть рассчитана в рамках теории подобия. В то же время поведение термодинамических величин вблизи температуры перехода обладает большой степенью универсальности и целиком определяется большими масштабами порядка так называемого радиуса корреляции, т. е. характерным расстоянием, на которое распространяется связь между отклонениями термодинамических величин от их средних значений. Эта связь также обуславливается взаимодействиями между частицами, но информация о состоянии объектов передается на большие расстояния — поряд-

ка радиуса корреляции — от частицы к частице. Теория подобия изучает явления со столь большими характерными масштабами, что можно применять хорошо разработанные макроскопические методы исследования.

В теории подобия предполагается, что термодинамические величины степенным образом зависят от близости к точке перехода, т. е. для магнитного момента  $I$ , восприимчивости  $\kappa$ , теплоемкости  $C$  и других величин справедливы следующие асимптотические законы:

$$I \sim \varepsilon^\beta; \kappa \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_k, H = 0, \\ (\varepsilon)^{-\gamma} & T > T_k, H = 0; \end{cases} \quad (2.1.37)$$

$$C_H = \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'} & T < T_k, H = 0, \\ (\varepsilon)^{-\alpha} & T > T_k, H = 0; \end{cases}$$

$$H \sim (I)^\delta \text{ при } T = T_k.$$

Основной результат теории состоит в установлении связи между так называемыми критическими индексами  $\beta, \gamma, \alpha, \delta, \dots$ . Оказалось, что лишь два критических индекса остаются независимыми, а остальные выражаются через них.

В теории «скэйлинга» утверждается, что термодинамические потенциалы  $G$  системы являются обобщенными однородными функциями своих координат. Это утверждение эквивалентно требованию существования таких двух параметров  $a_\varepsilon$  и  $a_H$ , при которых

$$G(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda G(\varepsilon, H) \quad (2.1.38)$$

для любого числа  $\lambda$ .

Все критические показатели могут быть определены через эти два параметра. С другой стороны, если определены два критических показателя, то можно определить параметры  $a_\varepsilon$  и  $a_H$  и затем все остальные критические показатели.

Рассмотрим поведение намагниченности вблизи критической точки

$$I = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T. \quad (2.1.39)$$

Продифференцируем обе части равенства (2.1.38) по  $H$

$$\lambda^{a_H} \frac{\partial G(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H)}{\partial (\lambda^{a_H} H)} = \lambda \frac{\partial G(\varepsilon, H)}{\partial H}, \quad (2.1.40)$$

$$\lambda^{a_H} I(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda I(\varepsilon, H). \quad (2.1.41)$$

Рассмотрим случай  $H = 0, \varepsilon \rightarrow 0$ , для которого (2.1.41) принимает вид

$$I(\varepsilon, 0) = \lambda^{a_H-1} I(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, 0). \quad (2.1.42)$$

Поскольку уравнение (2.1.42) справедливо при всех значениях  $\lambda$ , оно должно выполняться и для частного значения

$$\lambda = \left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)^{1/a_\varepsilon}, \quad (2.1.43)$$

откуда находим

$$I(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{\frac{(1-a_H)}{a_\varepsilon}} I(-1, 0), \quad (2.1.44)$$

однако, когда  $\varepsilon \rightarrow 0$ , из (2.1.37) следует, что

$$I(\varepsilon, 0) \sim (-\varepsilon)^\beta. \quad (2.1.45)$$

В результате получаем

$$\beta = \frac{1-a_H}{a_\varepsilon}. \quad (2.1.46)$$

Показатель  $\delta$  также можно выразить через параметры подобия

$$\delta = \frac{a_H}{1-a_H}. \quad (2.1.47)$$

Аналогичные соотношения можно получить и для остальных критических показателей. Например,

$$\gamma' = \frac{2a_H - 1}{a_\varepsilon}. \quad (2.1.48)$$

Так как неизвестных параметров всего два, то можно получить выражение для  $\gamma'$  через  $\beta$  и  $\delta$  (равенство Уидома)

$$\gamma' = \beta(\delta - 1). \quad (2.1.49)$$

Подобным образом, основываясь на теории подобия, получают и другие соотношения (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Равенства, связывающие различные критические показатели

1	$\alpha \div 2\beta + \gamma = 2$
2	$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$
3	$\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1)$
4	$\gamma = \beta(\delta - 1)$
5	$\alpha = \alpha^1$
6	$\gamma = \gamma^1$
7	$\delta = \frac{2 - \alpha + \gamma}{2 - \alpha - \gamma}$



В таблице 2.2. приведены комбинации критических индексов, которые согласно законам подобия должны быть равны друг другу. Там же приведены значения этих комбинаций, следующих из расчетов для двух- и трехмерной моделей Изинга. Большинство данных согласуется с выводами из законов подобия.

Таблица 2.2

{Значения совпадающих комбинаций критических индексов для двумерной ( $c = 2$ ) и трехмерной ( $c = 3$ ) моделей Изинга, а также экспериментальные значения для  $\text{CrBr}_3$  и  $\text{Ni}$  [3—5]}

	$2 - \alpha$	$2 - \alpha^I$	$\nu + 2\beta$	$\beta(\delta + 1)$
$c = 2$	2	2	2	2
$c = 3$	1,875	1,875	1,875	1,875
$\text{CrBr}_3$			1,951	1,945
$\text{Ni}$			2,096 2,082	2,1 2,08

Гипотеза подобия позволяет сделать выводы и о форме уравнения состояния для магнитной системы, которые подтверждаются экспериментальными результатами как для диэлектрических, так и для металлических ферромагнитных систем.

Полагая в уравнении (2.1.41)  $\lambda = |\epsilon|^{-1/a_\epsilon}$ , представим уравнение состояния в виде

$$I(\epsilon, H) = |\epsilon|^{(1-a_H)/a_\epsilon} I\left(\frac{\epsilon}{|\epsilon|}, \frac{H}{|\epsilon|^{a_H/a_\epsilon}}\right). \quad (2.1.50)$$

Заменяя параметры подобия критическими показателями  $\beta$  и  $\delta$ , перейдем уравнение (2.1.50):

$$\frac{I(\epsilon, H)}{|\epsilon|^\beta} = I\left(\frac{\epsilon}{|\epsilon|}, \frac{H}{|\epsilon|^{\beta\delta}}\right). \quad (2.1.51)$$

Далее введем новые переменные:

$m = |\epsilon|^{-\beta} I(\epsilon, H)$  — приведенную намагниченность и

$h = |\epsilon|^{-\beta\delta} H(\epsilon, I)$  — приведенное магнитное поле.

Заметим также, что функция в правой части (2.1.51) зависит только от знака  $(T - T_h)$  и от  $h$ , что позволяет ее определить в виде

$$F_\pm(h) = I(\pm 1, h). \quad (2.1.52)$$

Теперь уравнение состояния можно записать в приведенном виде:

$$m = F_{\pm}(h) \text{ или } h = f_{\pm}(m). \quad (2.1.53)$$

Из уравнения (2.1.53) следует, что если изменить масштаб измерения  $I$  в  $|\epsilon|^{\beta}$  раз и масштаб измерения  $H$  в  $|\epsilon|^{\delta\beta}$  раз, то

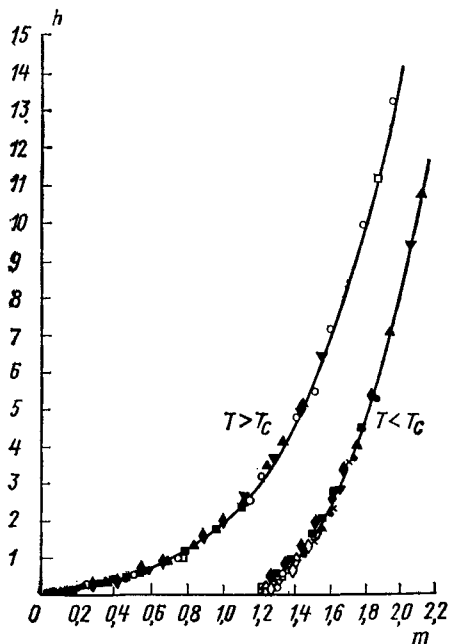


Рис. 2.3. Зависимость приведенного магнитного поля  $h$  от приведенной намагниченности  $m$  для ферромагнитного диэлектрика  $\text{SrVg}_3$  ( $\sigma \equiv I/I_0$ )  $T_c = 32,844^\circ\text{K}$ ,  $\gamma = 1,215$ ,  $\beta = 0,368$ . Точки одного типа относятся к одной изотерме. При  $T > T_c$  в интервале  $32,872\text{—}35,029^\circ\text{K}$  — семь изотерм и при  $T < T_c$  в интервале  $32,469\text{—}32,822^\circ\text{K}$  — одиннадцать изотерм

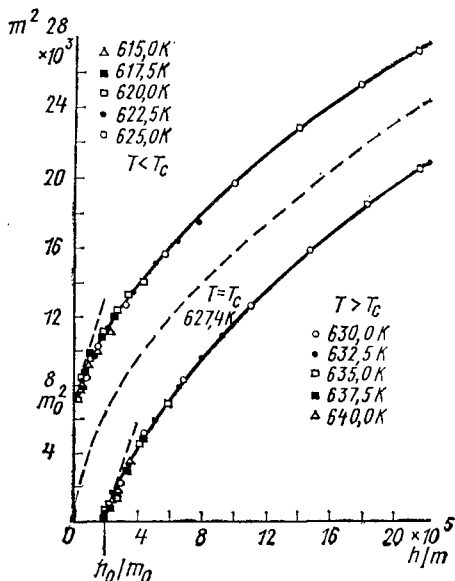


Рис. 2.4. Зависимость  $m^2$  от  $h/m$  для ферромагнитного никеля,  $T_c = 627,4^\circ\text{K}$ ,  $\gamma = 1,34$ ,  $\beta = 0,378$ . Точки одного типа относятся к одной изотерме

зависимость  $m$  от  $h$  должна быть одной и той же для любых значений температур, хотя зависимость  $I$  от  $H$  описывается различными изотермами.

Измерения, проведенные на ферромагнитном диэлектрике  $\text{SrVg}_3$  [9] и на металлическом ферромагнетике  $\text{Ni}$  [10], хорошо описываются полученным уравнением (рис. 2.3 и 2.4), хотя экспериментальные точки ложатся на две разные кривые для  $T < T_k$  и для  $T > T_k$ .

Экспериментальные значения критических показателей составляют для  $\text{SrVg}_3$   $\beta=0,368\pm 0,005$ ,  $\delta=4,28\pm 0,1$ ; для  $\text{Ni}$   $\beta=0,378\pm 0,004$ ,  $\delta=4,58\pm 0,05$ .

В настоящее время экспериментаторы интенсивно проверяют соотношения между критическими показателями, вытекающие из теории подобия. В целом эксперимент подтверждает выводы теории, остаются лишь некоторые сомнения о существовании симметрии критических индексов по обе стороны от точки перехода. Имеются, однако, серьезные трудности при интерпретации экспериментальных данных, связанные с неопределенностью температурного интервала, где должны выполняться асимптотические законы, а также со сложностью учета различных факторов (примеси, внешние поля и т. д.), искажающих истинные значения критических индексов. Следует также иметь в виду, что поскольку само значение  $T_k$  не определено из независимых измерений, то иногда сравнение эксперимента с теорией подобия может носить характер подгонки.

## § 2.2. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

Молекула водорода — это простейшая модель магнитной системы, состоящей из двух ионов и двух электронов, объединенных в молекулу. Рассмотрим эту задачу, используя метод Лондона — Гайтлера [11]. Уравнение Шредингера для молекулы  $\text{H}_2$  имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + e^2 \left( \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi = E \psi. \quad (2.2.1)$$

Здесь  $a$  и  $b$  обозначают ядра атомов, 1 и 2 — электроны (таким образом, например,  $r_{a2}$  — расстояние второго электрона от ядра  $a$ ,  $\Delta_1$  — оператор Лапласа по координатам первого электрона и т. д.),  $E$  — собственное значение энергии молекулы. Функция  $\psi$  предполагается зависящей от спиновых координат  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Так как гамильтониан не содержит спиновых переменных, то  $\psi$  представляет собой просто произведение функции, зависящей от спиновых координат, на функцию шести пространственных координат  $x_i, y_i, z_i$ , или в более общем случае сумму таких произведений. Введение спина в волновую функцию имеет то преимущество, что  $\psi$  должна быть всегда антисимметричной относительно перестановки всех координат электронов, тогда как пространственная собственная функция обладает значительно более сложными свойствами симметрии.

**Собственные функции разделенных атомов.** Приступим к рассмотрению молекулярной задачи, исходя из собственных функций отдельных атомов. Собственная функция  $\psi_a$ , соответствующая атому  $a$ , удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 \psi_a + \left( E_0 + \frac{e^2}{r_a} \right) \psi_a = 0, \quad (2.2.2)$$

$\psi_a$  зависит от координат единственного электрона атома. Собственные функции отдельных атомов  $\psi_a$  и  $\psi_b$  мы будем предполагать независимыми от спиновых координат.

Для каждого электрона существуют четыре различных состояния, соответствующих одинаковой энергии  $E_0$ ; электрон может находиться у каждого из обонх атомов и может обладать положительным или отрицательным спином. Возможные собственные функции соответственно

$$\psi_a \alpha, \psi_a \beta, \psi_b \alpha, \psi_b \beta. \quad (2.2.3)$$

Здесь  $\alpha$  — спиновая функция для случая положительного спина ( $m_s = 1/2$ ),  $\beta$  — спиновая функция для отрицательного спина ( $m_s = -1/2$ ),  $\psi_a$  и  $\psi_b$  имеют одинаковый вид, только в  $\psi_b$  в качестве аргумента стоит расстояние  $r_b$ , в то время как  $\psi_a$  зависит от  $r_a$ . Четыре функции (2.2.3) нормированы, но не все ортогональны, так как  $\sum_{\sigma} \alpha \alpha = 1$ ,  $\sum_{\sigma} \alpha \beta = 0$ .

Выражение

$$\sum_{\sigma} \int d\tau \psi_a \alpha \psi_b \alpha = \int d\tau \psi_a \psi_b = S \quad (2.2.4)$$

представляет интеграл неортогональности (он зависит от расстояния между ядрами водорода и характеризует перекрытие волновых функций). В первом приближении  $S=0$ .

**Собственные функции молекулы (детерминанты Слетера).** Приближенное решение задачи о молекуле водорода получается путем перемножения двух собственных функций отдельных электронов, например:

$$\psi = \psi_a(r_{a1}) \alpha(\sigma_1) \psi_b(r_{b2}) \beta(\sigma_2), \quad (2.2.5)$$

или кратко

$$\psi = \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2).$$

Однако такая функция не будет удовлетворять принципу Паули, который требует антисимметрии функции относительно перестановки всех координат обонх электронов. Принципу Паули удовлетворяют следующие четыре «функции-определители»:

$$\psi_1 = \psi_0 = \begin{vmatrix} \psi_a \alpha(1) & \psi_b \alpha(1) \\ \psi_a \alpha(2) & \psi_b \alpha(2) \end{vmatrix}, \quad \psi_2 = \psi_a = \begin{vmatrix} \psi_a \beta(1) & \psi_b \alpha(1) \\ \psi_a \beta(2) & \psi_b \alpha(2) \end{vmatrix}, \quad (2.2.6)$$

$$\psi_3 = \psi_b = \begin{vmatrix} \psi_a \alpha(1) & \psi_b \beta(1) \\ \psi_a \alpha(2) & \psi_b \beta(2) \end{vmatrix}, \quad \psi_4 = \psi_{ab} = \begin{vmatrix} \psi_a \beta(1) & \psi_b \beta(1) \\ \psi_a \beta(2) & \psi_b \beta(2) \end{vmatrix}.$$

Четыре состояния (2.2.6) отличаются друг от друга спином электронов, находящихся у отдельных атомов. В первом состоянии оба электрона имеют положительный спин, в последнем оба отрицательный, а во втором и третьем имеется по одному электрону с положительным и отрицательным спином. Соответственно результирующему спину они распадаются на три класса: для первой функции  $m=1$ , для последней  $m=-1$ , для второй и третьей  $m=0$ .

Функции (2.2.6) еще не будут «правильными» волновыми функциями нулевого приближения; любая линейная комбинация этих функций также есть решение уравнения Шредингера.

Матричный элемент  $\sum_{\sigma} \int \psi_m^* H \psi_{m'} d\tau$  при  $m \neq m'$  исчезает при суммировании по спиновым координатам в силу ортогональности спиновых функций  $\alpha$  и  $\beta$ . Существенно здесь то, что функция Гамильтона не зависит явно от спина. Поэтому матрица  $H$  распадается на отдельные матрицы, соответствующие каждому раз определенному значению спина.

**Матрица энергии. Энергия обмена.** Для вычисления энергии в первом и собственных функций в нулевом приближении будем исходить из уравнений Шредингера (2.2.1) и волновой функции  $\psi$ , которую мы запишем в виде линейной комбинации функций (2.2.6):

$$\psi = \sum_{i=1}^4 C_i \psi_i. \quad (2.2.7)$$

Домножим уравнение Шредингера на комплексно сопряженные детерминантные функции Слетера, проинтегрируем по конфигурационному пространству обоих атомов и просуммируем по их спиновым координатам. При этом мы получим четыре уравнения для четырех неизвестных  $C_i$ , которые и нужно решить. В каждом случае получаются два одинаковых слагаемых, так как волновые функции антисимметричны, а  $H$  симметрично относительно перестановки электронов, поэтому в каждом случае достаточно произвести домножение только на произведение диагональных элементов детерминантной функции Слетера.

Запишем одно из полученных уравнений, например

$$E \sum_{\sigma} \int \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2) \psi d\tau = \sum_{\sigma} \int \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2) H \psi d\tau. \quad (2.2.8)$$

Выполняя интегрирование справа и учитывая (2.2.1) и (2.2.2), а также самосопряженность  $H$ , получаем

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int \psi H \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau = \\ & = \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int \psi \left[ 2E_0 + e^2 \left( \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \right. \right. \end{aligned}$$

$$\left. - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_a(1) \Psi_b(2) d\tau. \quad (2.2.9)$$

Подставляя (2.2.9) в (2.2.8), имеем

$$\begin{aligned} & (E - 2E_0) \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int d\tau \Psi_a(1) \Psi_b(2) = \\ & = e^2 \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int \Psi \left( \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_a(1) \Psi_b(2) d\tau. \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

Аналогичным образом можно получить остальные три уравнения и записать систему уравнений в следующем виде:

$$\sum_i C_i [H_{ik} + (2E_0 - E) S_{ik}] = 0, \quad (2.2.11)$$

где

$$S_{ik} = \sum_{\sigma} S_k \int d\tau \Psi_i \Psi_a(1) \Psi_b(2), \quad (2.2.12)$$

$$H_{ik} = e^2 \sum_{\sigma} S_k \int d\tau \Psi_i \left( \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi_a(1) \Psi_b(2), \quad (2.2.13)$$

$$S_1 = \alpha(1) \alpha(2), \quad S_2 = \beta(1) \alpha(2), \quad (2.2.14)$$

$$S_3 = \alpha(1) \beta(2), \quad S_4 = \beta(1) \beta(2). \quad (2.2.15)$$

Но  $S_{ik}$  и  $H_{ik}$  обращаются в нуль, если  $i$  и  $k$  относятся к различным результирующим спинам  $S$ , поэтому  $\Psi_1$  и  $\Psi_4$  с произвольными коэффициентами  $C_1$  и  $C_4$  являются правильными волновыми функциями нулевого приближения, относящимися к состояниям с  $m_s = 1$  и  $m_s = -1$ .

Найдем собственное значение энергии  $E$  для первого состояния. Первое уравнение из (2.2.11) имеет вид

$$H_{11} + (2E_0 - E) S_{11} = 0, \quad (2.2.16)$$

где

$$S_{11} = \int d\tau [\Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_b(1) \Psi_a(2)] \Psi_a(1) \Psi_b(2) = 1 - S^2, \quad (2.2.17)$$

$$H_{11} \equiv C - J. \quad (2.2.18)$$

При этом

$$C = e^2 \int \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) \left( \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau \quad (2.2.19)$$

представляет собой кулоновское взаимодействие атомов водорода, а

$$J = e \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) \left( \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau \quad (2.2.20)$$

есть так называемый обменный интеграл. Энергия для случая  $m_s=1$  согласно (2.2.16) равна

$$E = 2E_0 + \frac{C-J}{1-S^2}. \quad (2.2.21)$$

Такое же значение получается и для случая  $m_s=-1$  из четвертого уравнения.

Перейдем теперь к случаю  $m_s=0$ . Собственные значения энергии теперь получаются из условия равенства нулю определителя из коэффициентов при  $C_2$  и  $C_3$  во втором и третьем уравнениях (2.2.11):

$$\begin{vmatrix} H_{22} + (2E_0 - E) S_{22} & H_{23} + (2E_0 - E) S_{23} \\ H_{32} + (2E_0 - E) S_{32} & H_{33} + (2E_0 - E) S_{33} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.2.22)$$

где

$$S_{22} = S_{33} = 1, \quad S_{23} = S_{32} = -S^2, \\ H_{22} = H_{33} = C, \quad H_{23} = H_{32} = -J.$$

Поэтому

$$H_{22} + (2E_0 - E) S_{22} = \pm [H_{23} + (2E_0 - E) S_{23}]. \quad (2.2.23)$$

Выбрав положительный знак, получаем

$$E_s = 2E_0 + \frac{C+J}{1+S^2}, \quad (2.2.24)$$

$$\psi_s = (\psi_2 - \psi_3)/\sqrt{2}, \quad (2.2.25)$$

в случае же отрицательного знака

$$E_t = 2E_0 + \frac{C-J}{1-S^2}, \quad (2.2.26)$$

$$\psi_t = (\psi_2 + \psi_3)/\sqrt{2}. \quad (2.2.27)$$

Видно, что второе собственное значение тождественно с собственным значением (2.2.21), полученным при  $m_s=\pm 1$ . Следовательно, три собственные функции  $\psi_1$ ,  $\psi_4$  и  $\psi_t$  вырождены. Во всех трех случаях результирующий спин имеет величину  $S=1$ .

Собственные функции  $\psi_s$  и  $\psi_t$  представляют собой произведение пространственной функции на спиновую функцию и соответствуют полному спину 0 и 1

$$\psi_s = [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)] [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)],$$

$$\psi_t = [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Таким образом, из четырех полученных уровней мы имеем три вырожденных — триплет ( $S=1$ ) и один отдельно лежащий уровень — синглет ( $S=0$ ). Триплетное состояние соответствует «ферромагнитному» состоянию молекулы водорода, а синглетное — «антиферромагнитному». Какое из этих состояний будет реализовано, зависит от знака обменного интеграла.

Синглетный уровень обладает большей энергией, если

$$\frac{C+J}{1+S^2} > \frac{C-J}{1-S^2}, \quad (2.2.28)$$

т. е. если  $J > CS^2$ , но кулоновское взаимодействие того же порядка, что обменный интеграл  $J$ , кроме того, собственные функции  $\psi_a$  и  $\psi_b$  почти ортогональны, так что  $S \ll 1$ . Таким образом, условие (2.2.28) практически принимает вид  $J > 0$ . Для молекулы водорода  $J$  отрицательно и велико.

Мы установили таким образом, что в квантовой механике появляется связь энергии кулоновского взаимодействия электронов с их суммарной намагниченностью. Часть электростатической энергии является энергией обмена. Эта энергия не имеет классического аналога и исчезает в пределе  $\hbar \rightarrow 0$ .

### § 2.3. ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРИИ НА $N$ АТОМОВ. МОДЕЛЬ ФРЕНКЕЛЯ — ГЕЙЗЕНБЕРГА

Основная идея, внесенная в теорию ферромагнетизма Френкелем [2] и Гейзенбергом [3], заключается в том, что та существенная зависимость энергии от намагниченности, которая вытекает из принципа Паули, может сделать намагниченное состояние энергетически более выгодным. Простейшая модель ферромагнетизма основывается на предположении, что вся обусловленная принципом Паули зависимость энергии от намагниченности проявляется посредством энергии обмена, а математически задача представляет собой непосредственное обобщение на случай большого числа атомов теории молекулы водорода Гайтлера — Лондона.

Итак, рассмотрим совокупность  $N$  водородоподобных атомов, настолько удаленных друг от друга, что в нулевом приближении их взаимодействием можно пренебречь. Предположим, что во всех этих атомах периферический электрон находится на  $s$ -орбите. В таком случае имеется  $2^N$  возможных состояний для кристалла, так как каждый электронный спин имеет два направления. Отдельные атомы пронумеруем от 1 до  $N$  и будем обозначать их латинскими буквами  $n$  и  $m$ , электроны обозначим греческими буквами  $\mu$ ,  $\nu$ , которые также пробегают значения от 1 до  $N$ . Собственная функция  $\psi_n(\nu)$   $\nu$ -го электрона, находящегося у  $n$ -го атома, удовлетворяет уравнению Шредингера



$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_n(r_\nu) + \left( E_0 + \frac{e^2}{r_{n\nu}} \right) \psi_n(r_\nu) = 0. \quad (2.3.1)$$

Собственные функции отдельных атомов предполагаем ортогональными

$$\int \psi_m^*(r_\nu) \psi_n(r_\nu) d\tau = 0 \quad \text{при } m \neq n. \quad (2.3.2)$$

Уравнение Шредингера для кристалла можно записать в следующем виде:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\nu=1}^N \Delta_\nu + E - e^2 \left( \sum_{m < n} \frac{1}{r_{mn}} - \sum_{m=1}^{1N} \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{r_{m\nu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \right] \psi = 0. \quad (2.3.3)$$

Оно приближенно удовлетворяется волновыми функциями, выбранными в виде детерминантов Слетера  $N$ -го порядка

$$\psi_{\{n_i\}} = \psi_{n_1 n_2 \dots} \begin{vmatrix} \psi_1 \alpha(1) & \psi_2 \alpha(1) & \dots & \psi_{n_1-1} \alpha(1) & \psi_{n_1} \beta(1) & \dots & \psi_{n_2} \beta(1) \\ \psi_1 \alpha(2) & \psi_2 \alpha(2) & \dots & \psi_{n_1-1} \alpha(2) & \psi_{n_1} \beta(2) & \dots & \psi_{n_2} \beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1 \alpha(N) & \psi_2 \alpha(N) & \dots & \psi_{n_1-1} \alpha(N) & \psi_{n_1} \beta(N) & \dots & \psi_{n_2} \beta(N) \end{vmatrix}. \quad (2.3.4)$$

Индексы у  $\psi$  указывают, у каких атомов имеются «отрицательные» спины.

$\psi_{\{n_i\}}$  удовлетворяют принципу Паули (перестановка столбцов эквивалентна перестановке двух электронов), но еще не являются правильными волновыми функциями нулевого приближения.

Для решения задачи нам необходимо будет отыскание матричных элементов типа

$$\int \psi_{\{n_i\}}^* H \psi_{\{n'_i\}} d\tau.$$

В качестве «представителя» детерминантных волновых функций будем брать произведение диагональных элементов в (2.3.4)

$$\Phi_{\{n_i\}} = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(N) \alpha_1(1) \alpha(2) \dots \beta(n_1) \alpha(n_1 + 1) \dots \dots \alpha(n_2 - 1) \beta(n_2) \dots \alpha(N) = \prod \psi_i(i) S_{\{n_i\}}. \quad (2.3.5)$$

В силу симметрии  $\psi$  и  $H$  матричные элементы будут распадаться на  $M!$  (аналогично  $2!$  слагаемым предыдущего § 2.2) равных слагаемых

$$\begin{aligned} & \int \Psi_{\{n_i\}} H \Psi_{\{n'_i\}} d\tau = N! \int \Psi_{\{n_i\}} H \Phi_{\{n'_i\}} d\tau = \\ & = N! \int \Psi_{\{n_i\}} \left[ NE_0 + e^2 \left( \sum_{m<n} \frac{1}{r_{mn}} - \sum_{n \neq \nu} \frac{1}{r_{n\nu}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \right] \Phi_{\{n'_i\}} d\tau. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Точно так же

$$\int \Psi_{\{n_i\}} \Psi_{\{n'_i\}} d\tau = N! \int \Psi_{\{n_i\}} \Phi_{\{n'_i\}} d\tau. \quad (2.3.7)$$

В «энергию возмущения» в уравнении (2.3.6) входят члены, зависящие от координат самое большее двух электронов. С другой стороны,  $\Psi_{\{n_i\}}$  детерминант  $N$ -го порядка содержит  $N!$  членов, причем в первом члене все электроны находятся у «своих» атомов, в  $C_2^N$  членах два электрона переставлены, в остальных — большее число электронов. Так как мы выбрали ортогональные орбитальные функции различных атомов, то в (2.3.6) дадут вклад только те члены из  $\Psi$ , у которых переставлено не более двух электронов. А в (2.3.7) обращаются в нуль все вклады от членов  $\Psi$ , кроме доли от «представителя», орбитальная часть которого, как у  $\Psi_{n_1 n_2}$ , равна  $\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)$ , т. е. каждый электрон находится у «своего» атома.

Матричные элементы  $H_{\{n_i\} \{n'_i\}}$  теперь можно записать в более простом виде

$$\sum_{\sigma} \int \Psi_{\{n_i\}} H \Phi_{\{n'_i\}} d\tau = N(E_0 + C) \sum_{\sigma} S_{\{n_i\}} S_{\{n'_i\}} - \sum_{pq} S_{\{n_i\}}^{pq} S_{\{n'_i\}} J_{pq}. \quad (2.3.8)$$

При этом

$$\begin{aligned} NC &= e^2 \int \prod_{n=1}^N \Psi_n(n) \left( \sum_{m<n} \frac{1}{r_{mn}} - \sum_{n \neq \nu} \frac{1}{r_{n\nu}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) d\tau = \\ &= \sum_{m<n} C_{mn} = \sum_{m<n} e^2 \int \Psi_m^2(1) \Psi_n^2(2) \left( \frac{1}{r_{mn}} - \frac{1}{r_{m2}} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{r_{n1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

представляет собой сумму кулоновских взаимодействий всевозможных пар атомов  $m, n$ , а

$$\begin{aligned} J_{mn} &= e^2 \int \Psi_m(1) \Psi_n(1) \Psi_m(2) \Psi_n(2) \left( \frac{1}{r_{mn}} - \frac{1}{r_{m2}} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{r_{n1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

представляет собой обменный интеграл между атомами  $m$  и  $n$ . Спи-

новая функция  $S_{\{n_i\}}^{pq}$  образуется из  $S_{\{n_i\}}$  путем перестановки спинов атомов  $p$  и  $q$ .

Учтем теперь ортогональность спиновых волновых функций при суммировании по  $\sigma$  в (2.3.8).

а) Диагональные матричные элементы  $n_1, n_2, \dots = n'_1, n'_2, \dots$ .

В этом случае  $\sum_{\sigma} S_{\{n_i\}} S_{\{n'_i\}} = 1$ , а во втором слагаемом (2.3.8)

$\sum_{\sigma} S_{\{n_i\}}^{pq} S_{\{n'_i\}} = 1$  только в том случае, если  $p$  и  $q$  имеют одинаковые спины. Так как  $J_{pq}$  экспоненциально уменьшаются с возрастанием расстояния  $r_{pq}$ , то интегралы  $J_{pq}$  относительно велики только для соседних атомов. Обозначая  $J_{pq}$  для соседних атомов через  $J$ , получаем для диагональных матричных элементов выражение

$$H_{\{n_i\}}^{\{n_i\}} = N(E_0 \div C) - \nu J, \quad (2.3.11)$$

где  $\nu$  означает число соседств атомов с параллельными спинами.

б) Недиагональные элементы  $n_1, n_2, \dots \neq n'_1, n'_2, \dots$ .

Первый член в (2.3.8) обращается в нуль. От второго члена остается  $J_{pq}$ , если ряд чисел  $n_1 n_2$  отличается от ряда  $n'_1 n'_2$  только тем, что в одном ряду вместо  $q$  стоит  $p$ , т. е. состояния должны отличаться только одной перестановкой. Так как  $J_{pq}$  велико только для соседних атомов, то интересны только те распределения  $n'_1 n'_2$ , которые получаются из  $n_1 n_2$  путем перестановки двух соседних неодинаковых спинов. Соответствующие недиагональные элементы также будут иметь значение  $J$ . В частности, недиагональные элементы обращаются в нуль, если число отрицательных спинов в обоих состояниях различно. Рассмотрим поэтому систему с фиксированным числом  $r$  «правых» спинов.

Пусть  $N = 2n$  — полное число электронов в системе,  $r$  — полное число электронов с «правой» ориентацией спина и  $N - r$  — с «левой». Величина  $r$  однозначно связана со слагающей полного спинового момента  $I_z$  вдоль «правого» направления

$$I_z = [r - (N - r)]\mu_B = 2(r - n)\mu_B = 2m\mu_B, \quad (2.3.12)$$

где  $r - n = m$ .

Так как матричные элементы энергии исчезают, если число левых спинов в начальном и конечном состояниях различно, то можно в качестве правильной функции нулевого приближения выбрать волновую функцию с определенным числом  $r$  «правых» спинов (физически это является следствием того, что в модели Гейзенберга спиновые силы не учитываются, и, следовательно,  $I_z$  является интегралом движения).

Будем обозначать «правые» спины индексами  $n : n_1 n_2 \dots n_r$ , а «левые» индексами  $k : k_1 k_2 \dots k_{N-r}$ .

Тогда выражение для диагонального матричного элемента энергии можно записать следующим образом:

$$H_{n_1 n_2 \dots n_r}^{n_1 n_2 \dots n_r} = N(E_0 + C) - \sum_{q > q'}^r J_{n_q n_{q'}} - \sum_{q > q'}^{N-r} J_{k_q k_{q'}}. \quad (2.3.13)$$

Известно, что сумма всех собственных значений какой-нибудь матрицы всегда равна сумме ее диагональных элементов. Поэтому для решения задачи о нахождении средней энергии системы с определенным спиновым распределением (с заданным  $m$ ), а именно такую задачу и решал Гейзенберг, нужно взять среднее от  $H_{n_1 n_2 \dots n_r}^{n_1 n_2 \dots n_r}$  по всевозможным перестановкам спинов при фиксированном  $r$ .

Рассмотрим первую из сумм в (2.3.13)

$$\sum_{q > q'}^r J_{n_q n_{q'}} = \frac{1}{2} \sum_{q' \neq q}^r J_{n_q n_{q'}}. \quad (2.3.14)$$

Среднее значение этого выражения равно сумме всех выражений такого типа для всевозможных выборов номеров  $n_1 \dots n_r$ , деленной на число этих выборов, равное  $\binom{N}{r}$ . При всевозможных выборах  $n_q$  каждый обменный интеграл  $J_{n_q n_{q'}}$  встретится в сумме  $\binom{N-2}{r-2}$  раз. В итоге получаем

$$\sum_{q \neq q'}^r J_{n_q n_{q'}} = \frac{1}{2} \binom{N-2}{r-2} \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'}, \quad \binom{N}{r} = \frac{1}{2} \frac{r(r-1)}{N(N-1)} \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'}. \quad (2.3.15)$$

Совершенно аналогично

$$\sum_{q > q'}^{N-r} J_{k_q k_{q'}} = \frac{1}{2} \frac{[(N-r)(N-r-1)]}{N(N-1)} \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'}, \quad (2.3.16)$$

или окончательно

$$\overline{H_{n_1 n_2 \dots n_r}^{n_1 n_2 \dots n_r}} = N(E_0 + C) - \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'} + \frac{n^2 - m^2}{2n(2n-1)} \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'}. \quad (2.3.17)$$

Часть энергии, зависящая от намагниченности, есть

$$\overline{H(m)} = -\frac{m^2}{N^2} \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'}. \quad (2.3.18)$$

Выражение (2.3.18) можно несколько упростить для тех случаев, когда все атомы рассматриваемого вещества одинаковы, причем каждый из них расположен по отношению ко всем так же,

как и любой другой (что имеет, например, место в кристаллическом Fe, Co и Ni).

$$\text{Тогда можно написать } \sum_{q \neq q'}^N J_{qq'} = NJ_1, \quad (2.3.19)$$

где

$$J_1 = \sum_q^N J_{qq'} \quad (2.3.20)$$

представляет собой сумму всех интегралов обмена, относящихся к какому-то одному произвольно выбранному атому. Это дает

$$\overline{H(m)} = -\frac{m^2}{N} J_1. \quad (2.3.21)$$

Из (2.3.21) наиболее ярко видна эквивалентность теории Гейзенберга и теории молекулярного поля Вейсса. Но в теории Гейзенберга уже получен правильный порядок величины  $J$ , который определяется величиной интеграла обмена между соседними атомами металла. Критерием ферромагнетизма в теории Гейзенберга является условие  $J > 0$ .

Выражение (2.3.21) можно легко получить и с помощью дираковской векторной модели [12]. Оператор энергии в данном случае можно записать в виде ( $\tilde{\Sigma}$  — суммирование по ближайшим соседствам)

$$\hat{H} = -2J \tilde{\Sigma} \hat{S}_q \hat{S}_{q'}, \quad (2.3.22)$$

$$\bar{\varepsilon} = \overline{H} = -2J \tilde{\Sigma} \overline{\hat{S}_q \hat{S}_{q'}}, \quad (2.3.23)$$

а квадрат результирующего вектора спина всего кристалла в виде

$$\begin{aligned} (\sum \hat{S}_q)^2 &= \sum \hat{S}_q^2 + \sum_{q \neq q'} \hat{S}_q \hat{S}_{q'} = \\ &= NS(S+1) + \sum_{q \neq q'} \hat{S}_q \hat{S}_{q'} = S'(S'+1), \end{aligned} \quad (2.3.24)$$

где  $S'$  — спин всего кристалла из  $N$  атомов, а  $S$  — спин отдельного атома. Число членов в двойной сумме равно  $N(N-1)$ , поэтому среднее значение отдельного члена в двойной сумме равно

$$\overline{\hat{S}_q \hat{S}_{q'}} = \frac{S'(S'+1) - NS(S+1)}{N(N-1)}. \quad (2.3.25)$$

Число членов в сумме (2.3.23) равно  $\frac{1}{2} Nz$ , где  $z$  — число ближайших соседей. Поэтому собственное значение  $\overline{H}$  есть

$$\overline{H} = \frac{zJ}{N-1} [S'(S'+1) - NS(S+1)]. \quad (2.3.26)$$

Результирующий спин отдельного атома  $S$  порядка 1, а  $S' \sim m$

и для ферромагнетиков  $\sim N$ . Поэтому с точностью до  $0(1/N)$  имеем  $\vec{H} = -zJm^2/N$  аналогично (2.3.21).

#### § 2.4. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ. ЗАКОН БЛОХА

В предыдущем параграфе найдена зависимость от намагниченности для средней энергии системы. Будем искать теперь точное решение для энергетического спектра системы  $N$  атомов. В качестве собственной волновой функции нулевого приближения возьмем сумму

$$\psi = \sum a_{n_1 n_2 \dots n_r} \psi_{n_1 n_2 \dots n_r}. \quad (2.4.1)$$

Подставляя в уравнение

$$E \sum_{\sigma} \Phi_{n_1 n_2} \psi d\tau = \sum_{\sigma} \Phi_{n_1 n_2} H \psi d\tau \quad (2.4.2)$$

$\psi$  из (2.4.1) и используя результаты § 2.3, получаем

$$E a_{n_1 n_2} = (NE_0 + NC - vJ) a_{n_1 n_2} - J \sum_{n'_1 n'_2} a_{n'_1 n'_2}. \quad (2.4.3)$$

Число пар соседних неодинаковых спинов (т. е. число членов суммы) плюс число  $v$  пар соседних равных спинов независимо от распределения спинов равна  $Nz/2$ . Пусть

$$E = N \left( E_0 + C - \frac{1}{2} Jz \right) + 2J\varepsilon \quad (2.4.4)$$

Тогда из (2.4.3) получим систему уравнений

$$2\varepsilon a_{\{n_i\}} = \sum_{\{n'_i\}} (a_{\{n_i\}} - a_{\{n'_i\}}). \quad (2.4.5)$$

При этом наименьшее значение  $\varepsilon$  при  $J > 0$  соответствует самым низким энергиям, при  $J < 0$  — самым высоким.

Будем искать теперь решение (2.4.5). Для различных значений  $r$  рассмотрим линейную цепочку  $N$  атомов, в которой каждый из атомов имеет два ближайших соседа.

1.  $r=0$ , все спины направлены «налево». При этом имеется только одно состояние и энергетический спектр состоит из одного уровня ( $\varepsilon=0$ ). В случае  $J > 0$  этот уровень соответствует минимальному значению энергии  $E$ ; получаем спонтанное намагничивание, т. е. ферромагнетизм.

2.  $r=1$ , один спин направлен «направо». Перевернутый спин может находиться у каждого из  $n$  атомов и система уравнений (2.4.5) в данном случае запишется в виде

$$2\varepsilon a_n = (a_n - a_{n+1}) + (a_n - a_{n-1}). \quad (2.4.6)$$

Решение дается формулой

$$a_n = e^{ikn}, \text{ где } k = \frac{2\pi q}{N}, q = 0, 1 \dots N-1; \quad (2.4.7)$$

$$\varepsilon = 1 - \cos k. \quad (2.4.8)$$

Решение (2.4.7) называют спиновой волной, так как собственная функция, описывающая вероятность нахождения перевернутого спина у данного атома решетки, имеет периодический характер.

В квазиклассическом приближении спиновую волну можно представить как волну малых отклонений спина от оси  $z$ , возникающую благодаря прецессии спинов около положения равновесия с малой амплитудой (рис. 2.5).

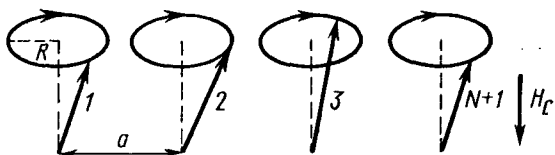


Рис. 2.5. Полуклассическая наглядная картина спиновых волн

Энергия спиновой волны при малых  $k$  запишется в виде

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \text{ и } E_k = Jk^2. \quad (2.4.9)$$

Можно ввести эффективную массу  $m_{\text{эфф}} = \hbar/2J$  и рассматривать распространение спиновой волны как движение магнона — квазичастицы с такой эффективной массой. Энергетический спектр в данном случае имеет вид полосы, ширина которой определяется величиной обменного интеграла  $\varepsilon_{\text{min}} = 0$  ( $k=0$ );  $\varepsilon_{\text{max}} = 2$  ( $k=\pi$ ),

$$E_{\text{max}} - E_{\text{min}} = 2J.$$

3.  $r=2$ . В этом случае имеют место два различных распределения двух «правых» спинов.

а) Правые спины  $n_1$  и  $n_2$  не являются ближайшими соседями  $n_2 \neq n_1 \pm 1$  и уравнение (2.4.3) записывается в виде

$$2\varepsilon a_{n_1 n_2} = a_{n_1 n_2} - a_{n_1-1, n_2} + a_{n_1 n_2} - a_{n_1+1, n_2} + \\ + a_{n_1 n_2} - a_{n_1, n_2-1} + a_{n_1 n_2} - a_{n_1, n_2+1}. \quad (2.4.10)$$

б) Правые спины  $n_1$  и  $n_2$  — ближайшие соседи. В таком случае перестановка  $n_1$  с  $n_2$  никакого нового распределения не дает и уравнение (2.4.3) сводится при этом к

$$2\varepsilon a_{n, n+1} = a_{n, n+1} - a_{n, n+2} + a_{n, n+1} - a_{n-1, n+1}. \quad (2.4.11)$$

Совместное решение уравнений (2.4.10) и (2.4.11) является сложной задачей. Эта задача была решена точно Бете. Если число правых спинов мало  $r \ll N$ , то число уравнений (2.4.11) меньше числа уравнений (2.4.10). Приближенно можно считать правые спины

независимыми частицами и исключить из рассмотрения случаи, когда они ближайšie соседи. Тогда решение (2.4.10) принимает вид

$$a_{n_1 n_2} = \alpha e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2)} + \beta e^{i(k_1 n_2 + k_2 n_1)}. \quad (2.4.12)$$

Собственные значения

$$\varepsilon(k_1, k_2) = (1 - \cos k_1) + (1 - \cos k_2) \quad (2.4.13)$$

складываются из собственных значений обеих спиновых волн с волновыми векторами  $k_1$  и  $k_2$ .

Решение (2.4.12) удовлетворяет (2.4.11) лишь для  $k_1$  и  $k_2 \ll 2\pi$  (при условии  $\alpha = \beta = 1$ ). Поэтому, рассматривая решение (2.4.12) как точное, мы ограничиваемся лишь случаем низких температур, когда роль играют только наименее энергетические уровни и число правых спинов мало ( $r \ll N$ ), т. е. мы можем в первом приближении рассматривать невзаимодействующие квазичастицы.

Для произвольного числа  $r$  в этом же приближении

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^r (1 - \cos k_j). \quad (2.4.14)$$

Ширина энергетической полосы в этом случае равна  $2rJ$ . Число различных состояний системы равно  $\binom{N+r-1}{r} = z'$ . На самом же деле существует лишь  $\binom{N}{r} = z_0$  различных состояний. Различие между  $z'$  и  $z_0$  сказывается лишь при  $r > \sqrt{N}$ . Бете показал, что при точном решении уравнения Слетера исчезают «лишние» решения приближения Блоха и число различных состояний равно  $\binom{N}{r}$ . В случае  $r = 2$   $\binom{N}{r} - N$  из этих состояний совпадают с блоховскими, а  $N$  остальных отвечают так называемым «спиновым комплексам», т. е. состояниям, при которых оба правых спина как бы слипаются, образуя молекулу из двух правых спинов. Волновые функции этих состояний имеют острый максимум при соседстве спинов и экспоненциально убывают с увеличением расстояния между ними.

Соотношение (2.4.14) легко обобщить на случай плоской и пространственной решетки атомов. Для этого атомы, у которых имеется «правый» спин, будем характеризовать радиус-вектором  $p_v$  вместо чисел  $n$ , а спиновые волны волновым вектором  $k_v$  вместо скалярного волнового числа.

В случае квадратной плоской решетки

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^r [(1 - \cos k_j^{(1)}) + (1 - \cos k_j^{(2)})], \quad (2.4.15)$$



а в трехмерном случае

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = \frac{1}{2} \sum_{v=1}^r \sum_{j=1}^z (1 - e^{ik_v r_j}), \quad (2.4.16)$$

где  $r_1, r_2 \dots r_z$  — радиус-векторы атомов — ближайших соседей.

Итак, мы получили выражение для энергетического спектра нашей системы и можем перейти к рассмотрению условий существования ферромагнетизма. Мы уже получили одно необходимое условие  $J > 0$  и рассмотрим теперь, как зависит возникновение ферромагнетизма от структуры решетки. Для этой цели нужно исследовать магнитный момент кристалла в слабом магнитном поле, направленном, например, направо. Если все  $N$  спинов или по крайней мере некоторое их число ориентируются в этом поле направо, то кристалл будет ферромагнитным.

Подсчитаем число «левых» спинов как функцию температуры. Средний магнитный момент системы определяется выражением

$$I = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial H}, \quad (2.4.17)$$

где

$$Z = \sum_i \exp [-(E_i - \mu_i H)/kT]. \quad (2.4.18)$$

$Z$  — статистическая сумма,  $E_i$  означает энергию  $i$ -того состояния кристалла при отсутствии магнитного поля и  $\mu_i$  — его магнитный момент. Состояния с определенным числом «левых» спинов имеют одинаковый магнитный момент

$$\mu_i = (N - r)\mu - r\mu = 2m\mu,$$

$m$  — относительная намагниченность,  $\mu$  — магнитный момент одного атома. Энергию  $i$ -того уровня при отсутствии поля можно записать согласно (2.4.4) и (2.4.14) в виде

$$E_i = \text{const} + 2J \sum_{v=1}^r (1 - \cos k_v) \approx \text{const} + J \sum_{v=1}^r k_v^2, \quad (2.4.19)$$

причем последнее преобразование справедливо только для малых волновых чисел  $k_v$ , т. е. для низколежащих возбужденных уровней, которые будут заселяться электронами при низких температурах.

Полная энергия  $i$ -того уровня в поле  $H$  запишется в виде

$$E_i - H\mu_i = -NH\mu + \sum_{v=1}^r (2H\mu + Jk_v^2). \quad (2.4.20)$$

Подставляя (2.4.20) в (2.4.18), получаем статистическую сумму

$$Z = \exp\left(\frac{NH\mu}{kT}\right) \sum_{r=0}^{\frac{1}{2}N} \sum_{k_1 \dots k_r} \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_1^r (2H\mu + Jk_v^2)\right).$$

Вторая сумма при этом берется по всевозможным комбинациям волновых чисел  $k_1 \dots k_r$ , при этом может быть произвольно большое число одинаковых волновых чисел, и все они должны иметь вид  $2\pi q/N$ . Каждая отдельная спиновая волна обуславливает в энергии часть  $Jk_v^2 + 2H\mu$ .

Вместо того, чтобы суммировать сначала по всем состояниям с одинаковым  $r$ , а потом по всем  $r$ , можно получить всевозможные состояния кристалла, введя произвольное число  $n = 0, 1, 2, \dots$  спиновых волн с волновыми числами

$$k_0 = 0, k_1 = 2\pi/N, \dots, k_{N-1} = 2\pi(N-1)/N.$$

При этом мы вводим в статистическую сумму много лишних состояний, которые, однако, соответствуют большим значениям энергии и поэтому вносят пренебрежимо малый вклад.

Статистическая сумма при этом записывается в виде

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left(\frac{NH\mu}{kT}\right) \prod_{q=0}^{N-1} \sum_{n_q=0}^{\infty} \exp\left[\frac{-n_q}{kT} \left(2H\mu + J\left(\frac{2\pi}{N}q\right)^2\right)\right] = \\ &= \exp\left(\frac{NH\mu}{kT}\right) \prod_{q=0}^{N-1} \frac{1}{1 - \exp[-(2H\mu + Jq^2)/kT]}, \end{aligned} \quad (2.4.21)$$

т. е., как и следовало ожидать, для магнонов получается статистика Бозе. Подставляя (2.4.21) в (2.4.17), мы получим для намагниченности

$$I = N\mu - 2\mu \sum_{q=1}^{N-1} \frac{1}{\exp(\alpha + \beta k^2) - 1},$$

где

$$\alpha = \frac{2H\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{J}{kT}. \quad (2.4.22)$$

Нас интересует намагниченность для предельного случая  $\alpha \rightarrow 0$ . При подсчете намагниченности заменим в (2.4.22) суммирование интегрированием по  $k$  и распространим его до бесконечности, учитывая, что большие значения  $k$  дают пренебрежимо малый вклад в интеграл за счет экспоненциальной зависимости в знаменателе.

Для линейной цепочки получаем

$$I = N\mu - \frac{N\mu}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dk}{e^{\beta k^2} - 1}. \quad (2.4.23)$$

Легко видеть, что интеграл расходится,  $I = -\infty$ . Это означает, что в системе возбуждается бесконечное число спиновых волн и минимуму энергии соответствует неферромагнитное состояние. Ферромагнетизм не возникает в линейной цепочке, хотя мы и предположили, что обменный интеграл положителен. Для двумерных решеток в рассматриваемом приближении также получается, что ферромагнетизм невозможен и только для пространственных решеток получаем ферромагнетизм:

$$I = N\mu - 2\mu \frac{N}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} \frac{k^2 dk}{e^{\beta k^2} - 1}, \quad (2.4.24)$$

так как суммирование по  $k_x, k_y, k_z$  эквивалентно для простой кубической решетки интегрированию по  $k$ :

$$\frac{N}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{N}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk.$$

Положив  $x = \beta k^2$ , получим закон Блоха

$$I = N\mu \left( 1 - \frac{1}{2\pi^2 \beta^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} \right) \cong N\mu \left[ 1 - \frac{2,612}{2\pi^2} \left( \frac{kT}{J} \right)^{3/2} \right], \quad (2.4.25)$$

$$I = N\mu \left\{ 1 - \left( \frac{T}{T_k} \right)^{3/2} \right\}, \quad T_k \cong 3,9 \frac{J}{k}. \quad (2.4.26)$$

Таким образом, при  $T=0$  кристалл полностью намагничен, все электронные спины направлены параллельно полю и магнитный момент  $I_{s0} = N\mu$ . Напомним, что при этом предполагалась положительность обменного интеграла.

Для гранецентрированной кубической решетки (Ni)

$$I = N\mu \left\{ 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{T}{T_k} \right)^{3/2} \right\}, \quad T_k = 9,7 \frac{J}{k}.$$

Для объемноцентрированной (Fe)

$$I = N\mu \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{T}{T_k} \right)^{3/2} \right\}, \quad T_k = 6,1 \frac{J}{k}.$$

При одинаковом обменном интеграле  $T_k$  тем больше, чем больше число ближайших соседей  $Z$ , т. е. чем больше соседей, тем труднее разрушить магнитный порядок.

На рис. 2.6 приведена зависимость  $I_s(T)$ . Закон «3/2» справедлив в области низких температур, при этом интервал «низких» температур довольно широк, например при  $T/T_k \sim 0,5$  ошибка меньше 1%. Физическими причинами появления неблоховского поведения  $I_s(T)$  при повышении температуры являются возбуждение спиновых волн с большими  $k$  и взаимодействие между магнонами.

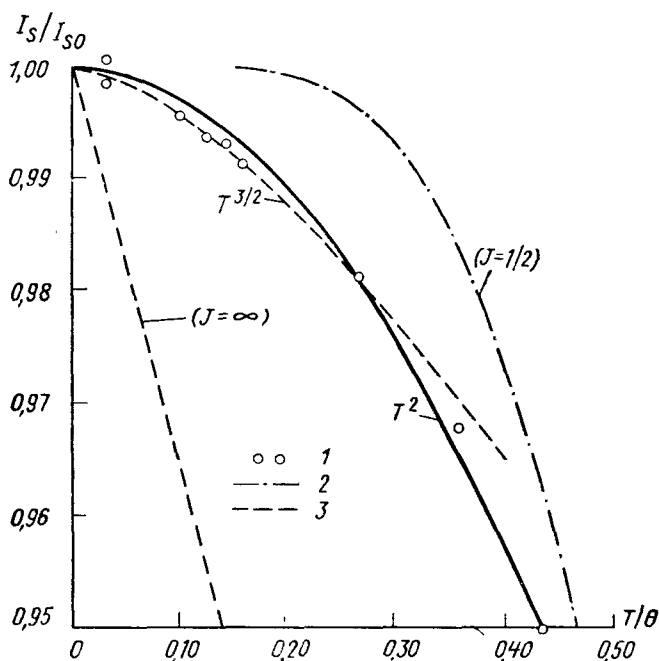


Рис. 2.6. Температурная зависимость намагниченности никеля ( $I$ ). Теория молекулярного поля: 2— $J=1/2$ . 3— $J=\infty$

«Закон  $T^{3/2}$ » Блоха сыграл фундаментальную роль в теории ферромагнетизма, поскольку (см. (2.4.26) и § 3.1) позволил впервые произвести точное определение константы обменного взаимодействия.

Мы получили выше, что ферромагнетизм даже при условии  $J > 0$  возникает только в трехмерных кристаллах, и рассмотрели типичные решетки металлов.

Однако существуют пространственные решетки, в которых можно выделить систему параллельных цепочек магнитных атомов, связанных ферромагнитным обменным взаимодействием  $J_1$ . В то же время ближайшие атомы двух соседних цепочек связаны более слабым обменным взаимодействием  $J_2$ . Такая структура линейных цепочек должна рассматриваться как одномерная и может обла-

дать ферромагнетизмом. Точка Кюри такого ферромагнетика будет определяться в основном параметром  $J_1$ .

Сейчас открыт целый класс таких одномерных или линейных ферромагнетиков, одним из примеров которых может служить соединение  $\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  (рис. 2.7), в котором ионы  $\text{Co}$  образуют связи параллельных цепочек, внутри которых между ионами  $\text{Co}$  действует ферромагнитное взаимодействие (точка Кюри  $\sim 3,7^\circ\text{K}$ ). Существуют также слоистые структуры, в которых магнитные ионы внутри слоя связаны ферромагнитно, а взаимодействие между слоями гораздо слабее. Такие структуры представляют собой класс двумерных ферромагнетиков [13].

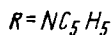
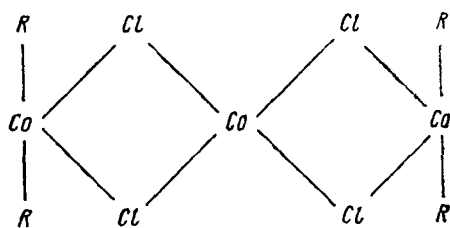


Рис. 2.7

## § 2.5. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

Учет периодичности потенциала, действующего на электроны в идеальном кристалле, позволяет установить, что их энергетический спектр имеет структуру квазинепрерывных полос или зон, разделенных участками запрещенных значений энергии, а волновая функция представляет плоскую волну, промодулированную в «такт» кристаллической решетке. Волновые функции различных состояний электрона задаются номером зоны (главное квантовое число) и квазинепрерывным квантовым числом — вектором квазимпульса  $\mathbf{k}$ . Каждой энергетической зоне отвечает определенная область возможных значений вектора  $\mathbf{k}$  в обратной решетке — зона Бриллюэна. Все эти результаты вытекают только из трансляционной инвариантности кристалла. Учет точечной симметрии решетки позволяет также получить ряд общих сведений об электронном энергетическом спектре.

В одноэлектронном приближении уравнение Шредингера для электрона в кристалле имеет вид

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0, \quad (2.5.1)$$

где  $V$  — периодический потенциал решетки, в который можно включить также периодическую часть взаимодействия электронов друг с другом, понимаемого, например, в смысле Хартри—Фока.

Введем векторы решетки  $\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , где  $n_i$  — произвольные целые числа, и векторы обратной решетки  $\mathbf{h} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ , где  $\mathbf{b}_i = [\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k] / (\mathbf{a}_i [\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k])$ . Учтем условие периодично-

сти потенциала  $V(\mathbf{r}+\mathbf{n})=V(\mathbf{r})$ , записав  $V$  в виде ряда Фурье по векторам обратной решетки

$$V = \sum_{h_1, h_2, h_3} V_{\mathbf{h}} e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.5.2)$$

Будем искать решение для волновой функции  $\psi$  в (2.5.1) в виде интеграла Фурье:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} dk_1 dk_2 dk_3. \quad (2.5.3)$$

Тогда волновое уравнение в  $\mathbf{k}$ -представлении с учетом (2.5.2) принимает вид

$$\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) a(\mathbf{k}) = \sum_{h_1, h_2, h_3} V_{\mathbf{h}} a(\mathbf{k} - 2\pi \mathbf{h}). \quad (2.5.4)$$

Отсюда видно, что благодаря периодичности решетки связанными между собой оказываются только те  $a(\mathbf{k})$ , которые соответствуют значениям  $\mathbf{k}$ , отличающимся друг от друга на произвольный вектор обратной решетки  $\mathbf{K}=2\pi\mathbf{h}$ . Поэтому интеграл Фурье (2.5.3) превращается в ряд Фурье:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{h_1, h_2, h_3} a e^{i2\pi\mathbf{h}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.5.5)$$

где функция  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  удовлетворяет требованию трансляционной инвариантности  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{n})=U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ .

Таким образом, доказано одно из утверждений, сделанных в начале параграфа, а именно, что волновая функция электрона, движущегося в поле периодического потенциала решетки, представляет собой плоскую волну, промодулированную в такт решетки. Из (2.5.5) следует, в частности, теорема Блоха:

$$\psi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.5.6)$$

Зонную структуру электронного энергетического спектра можно выявить, подставляя (2.5.5) в уравнение (2.5.1). В результате находим следующую систему линейных однородных уравнений для определения коэффициентов  $a$  в выражении (2.5.5) для волновой функции  $\psi(\mathbf{r})$ :

$$\left[ E - V_{000} - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + 2\pi \mathbf{g})^2}{2m} \right] a_{\mathbf{g}} = \sum_{h_1, h_2, h_3} a_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} V_{\mathbf{h}}. \quad (2.5.7)$$

Определитель веществен в силу условия  $V_{\mathbf{h}} = V_{-\mathbf{h}}^*$ . Все диагональные элементы определителя содержат  $E$ , поэтому после приравнивания определителя нулю при фиксированном значении  $\mathbf{k}$  мы получаем набор корней, собственных значений  $E_1, E_2, \dots, E_l, \dots$ , ко-

торые соответствуют дискретным уровням энергии изолированного атома. При отклонении  $\mathbf{k}$  от указанного фиксированного значения в некотором конечном интервале мы получим «размазывание» дискретных уровней  $E_i$  в непрерывные области допустимых значений энергии — энергетические зоны. Остается показать, что физический смысл имеет только изменение допустимых значений  $\mathbf{k}$  в некотором сравнительно небольшом интервале. Это следует из того обстоятельства, что одинаковому физическому состоянию  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  соответствует как волновая функция  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  (2.5.5) с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , так и соответствующая функция  $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$  с  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} +$

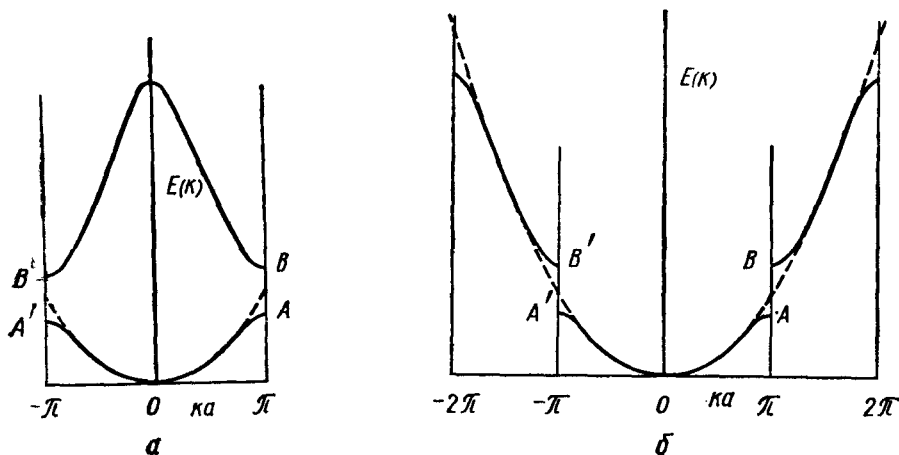


Рис. 2.8. Зависимость  $E(k)$  в одномерной модели Кронига—Пенни для первых двух зон; *a* — представление приведенного волнового вектора, *б* — представление свободного волнового вектора, пунктиром показана парабола для свободного электрона

$+2\pi\mathbf{h} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ , т. е. с волновым вектором, отличающимся от исходного на произвольный вектор обратной решетки. Таким образом, для однозначного определения электронных состояний область допустимых значений  $\mathbf{k}$  не должна превышать  $2\pi\mathbf{b}_i$ , где  $\mathbf{b}_i$  — единичные векторы обратной решетки. В результате мы можем перебрать все возможные электронные состояния, задавая поочередно номер энергетической зоны  $l$  и изменяя для каждой зоны  $\mathbf{k}$  в указанных выше пределах. Соответственно этому используются два способа представления: 1) представление приведенного волнового вектора, когда для всех зон  $\mathbf{k}$  изменяется в одном и том же минимальном интервале

$$-\frac{\pi}{a_1} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a_1}, \quad -\frac{\pi}{a_2} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a_2}, \quad -\frac{\pi}{a_3} \leq k_z \leq \frac{\pi}{a_3};$$

2) представление свободного волнового вектора, когда этот интервал выбирается только для первой зоны, а затем он соответственно расширяется, например

$$-\frac{\pi}{a_1} < k_{x_1} < \frac{\pi}{a_1}; \quad \frac{\pi}{a_1} < k_{x_2} < \frac{2\pi}{a_1},$$

$$-\frac{12\pi}{a_1} < k_{x_2} < -\frac{\pi}{a_1}, \quad \frac{2\pi}{a_1} < k_{x_3} < \frac{3\pi}{a_1}$$

и т. д.

Все сказанное выше можно проиллюстрировать точными результатами для одномерной модели Кронига—Пенни, расчет которой можно найти в любом учебнике по электронной теории металлов (рис. 2.8).

Для перехода к реальному случаю трехмерного кристалла полезно рассмотреть два предельных случая слабой и сильной связи электрона с решеткой, когда соответственно в качестве волновых функций нулевого приближения можно взять либо плоские волны, либо атомные волновые функции.

**Приближение почти свободных электронов.** В качестве собственных функций нулевого приближения выбираем плоские волны

$$\psi_0 = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.5.8)$$

представляющие собой частный случай функций (2.5.5).

Поправка к энергии в первом приближении

$$E_1 = \int V |\psi_0|^2 d\tau = V_{000}.$$

Энергия возмущения во втором приближении

$$E_2 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\int |\langle \psi_0 | V | \psi_n \rangle|^2 d\tau}{E_0 - E_n} = \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{|\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} V d\tau|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}}.$$

Так как  $V$  — периодическая функция (2.5.2), которую можно представить в виде

$$V = \sum_{\mathbf{k}_n} V_{\mathbf{k}_n} e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}},$$

то матричный элемент

$$\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} V d\tau = \sum_{\mathbf{k}_n} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}} V_{\mathbf{k}_n} d\tau$$

отличен от нуля только в том случае, если  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}_h$  есть произвольный вектор обратной решетки и при этом

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_{\mathbf{K}_h}.$$



Таким образом

$$E_2 = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{K_h} \frac{|V_{K_h}|^2}{k^2 - (k + K_h)^2}. \quad (2.5.9)$$

Вследствие нашего предположения, что  $V(r)$  мал,  $E_2$  представляет лишь малую поправку всюду, за исключением тех значений  $k$ , где знаменатель обращается в нуль, т. е. когда

$$k^2 = (k + K_h)^2. \quad (2.5.10)$$

Минимальный объем, в котором не содержатся векторы, удовлетворяющие условию (2.5.10), называется зоной Бриллюэна данной решетки. Удобный способ нахождения геометрических мест точек, удовлетворяющих условию (2.5.10), и в частности построения зон Бриллюэна, состоит в следующем. Условие (2.5.10) эквивалентно требованию  $K_h \perp \left(k + \frac{1}{2}K_h\right)$ .

Поэтому, проводя плоскости (или линии двумерной решетки), перпендикулярные линиям, соединяющим данный узел обратной решетки со всеми остальными, и расположенные на половине расстояния между ними, получим грани зоны Бриллюэна. На рис. 2.9 приведены полученные таким образом пять первых зон Бриллюэна для плоской квадратной решетки. Легко убедиться, что размеры первой зоны Бриллюэна как раз удовлетворяют требованиям однозначности  $k$  и поэтому она может служить областью, в которую свертываются все энергетические зоны в представлении приведенного волнового вектора.

В приближении свободных электронов можно получить довольно просто и вид поверхности Ферми для металлов. *Поверхностью Ферми* металла называют поверхность, ограничивающую объем в  $k$ -пространстве, в котором все состояния при  $0^\circ\text{K}$  заняты. Если мы начнем добавлять электроны в пустую решетку, то поверхность Ферми будет сначала сферической и радиус этой сферы будет увеличиваться до тех пор, пока не коснется поверхности зоны Бриллюэна. Далее сфера начнет пересекать границы зоны, но так как любой точке вне первой зоны мы можем, переходя к представлению приведенного волнового вектора, найти эквивалентную точку внутри зоны, то наша поверхность Ферми как бы отразится

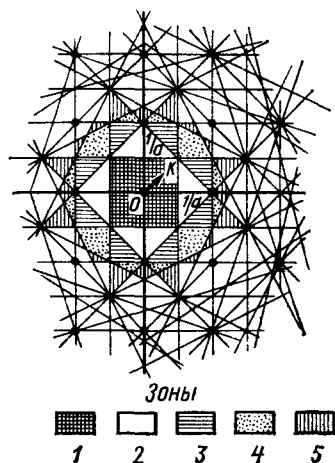


Рис. 2.9. Критические бриллюэновские линии и первые пять бриллюэновских зон для двумерной квадратной решетки

от границы зоны. И теперь наряду с заполнением первой зоны будет происходить и заполнение второй зоны, а затем и последующих зон.

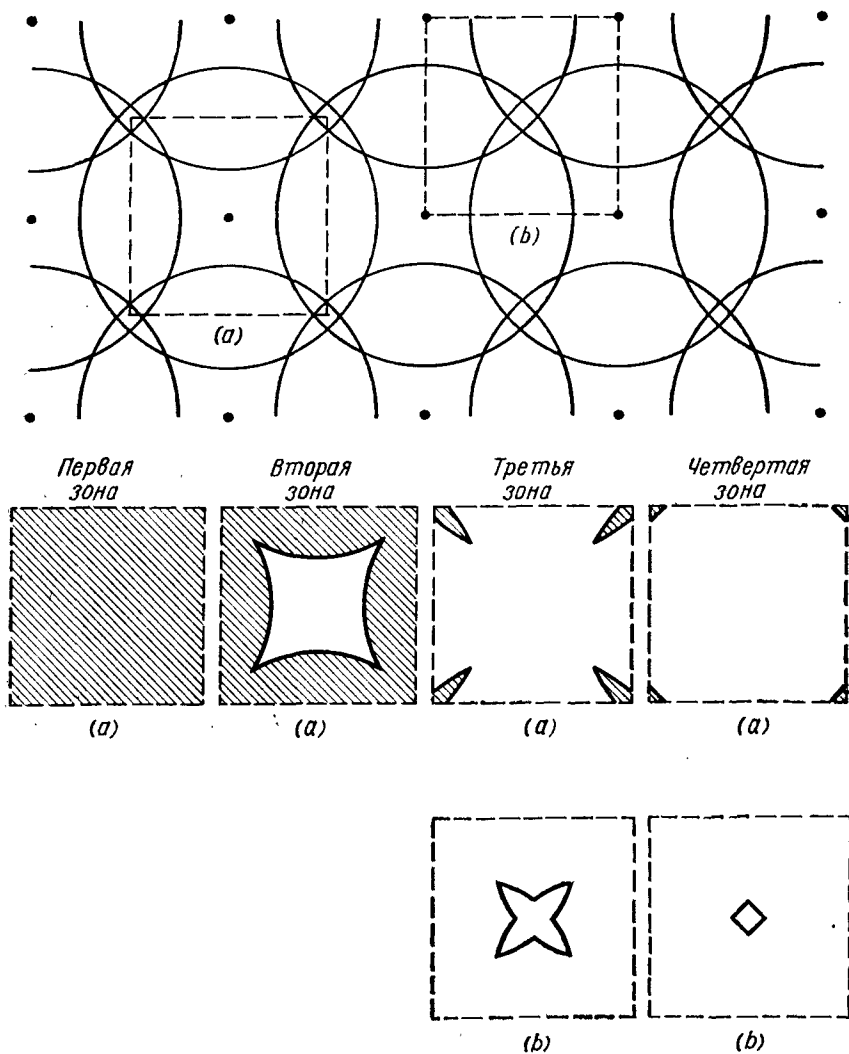


Рис. 2.10. Построение Ферми-поверхностей для двумерной квадратной решетки по Харрисону

Харрисоном [14] был предложен метод построения Ферми-поверхности в приближении свободных электронов. Нагляднее всего его метод можно продемонстрировать в схеме расширенных зон,

т. е. рассматривать периодическое повторение зоны Бриллюэна в  $k$ -пространстве.

Для построения Ферми-поверхности Харрисон предложил возле каждого узла обратной решетки проводить сферы нужного радиуса  $k_F$  (радиус определяется количеством валентных электронов, приходящихся на атом металла  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ ), которые в общем случае будут пересекаться друг с другом и с границами зон Бриллюэна. При этом, если точка  $k$ -пространства находится внутри одной сферы, то заполнено одно состояние, если внутри двух, то заняты состояния в 1-й и 2-й энергетических зонах и т. д. Если точка не лежит ни в одной из сфер, то состояние свободно. С помощью такого построения получают довольно сложные поверхности Ферми, которые хорошо описывают свойства большого числа неперегородных металлов. На рис. 2.10 приведен результат построения Харрисона для простой квадратной решетки.

Фактически в данном построении использовано приближение пустой решетки, т. е. равный нулю потенциал  $V$ . Введение отличного от нуля потенциала приведет к тому, что при переходе от одной энергетической зоны к другой на границе зоны Бриллюэна будет происходить разрыв в энергии  $\Delta E = 2|V_{\kappa\hbar}|$  (область запрещенных значений энергии (см. рис. 2.8)). Качественно «исправить» вид поверхностей Ферми можно с учетом того обстоятельства, что к границе зоны Бриллюэна все энергетические поверхности должны подходить по нормали (скорость электрона или дырки на поверхности зоны Бриллюэна обращается в нуль (рис. 2.8)).

**Приближение сильной связи.** Другой путь построения электронной теории металлов — это приближение сильной связи, когда предполагается, что энергия связи электронов с атомами металла гораздо больше, чем кинетическая энергия их движения сквозь решетку. Качественно эта модель дает ту же самую картину энергетического спектра, что и модель свободных электронов. Волновые функции нулевого приближения в данном случае строятся в виде функций Блоха — линейных комбинаций атомных функций, удовлетворяющих условию (2.5.6):

$$\psi_k(r) = C \sum_n e^{i(kn)} \psi_0(r - n), \quad (2.5.11)$$

где  $\psi_0(r - n)$  — атомные волновые функции, и суммирование ведется по всем атомам.

Вычислим энергию первого приближения для электронов в решетке металла исходя из собственных функций нулевого приближения (2.5.11):

$$E = \frac{\int \psi^* \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}, \quad (2.5.12)$$

где  $V(r)$  — потенциальная энергия электрона.

Уравнение Шредингера для изолированного атома имеет вид

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_0 - U(r) \right] \psi_0(r) = 0, \quad (2.5.13)$$

где  $E_0$  — собственное значение энергии, а  $U(r)$  — потенциальная энергия электрона в изолированном атоме. Подставляя (2.5.11) и (2.5.13) в (2.5.12), получим

$$E = E_0 + \frac{\int \sum_{\mathbf{n}'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}'} \psi_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}') \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} [V(\mathbf{r}) - U(|\mathbf{r}-\mathbf{n}|)] \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{n}) d\mathbf{r}}{\int \sum_{\mathbf{n}'} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\mathbf{k}} \psi_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}') \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{n}) d\mathbf{r}}. \quad (2.5.14)$$

Интегралы зависят только от разности  $\mathbf{n}-\mathbf{n}'$ , поэтому переобозначим  $(\mathbf{n}-\mathbf{n}') \rightarrow \mathbf{n}$ ,  $(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \rightarrow \mathbf{r}$ . Энергия электрона в решетке запишется в виде

$$E = E_0 + \frac{\sum_{\mathbf{n}} \int \psi_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \psi_0(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{n})} d\mathbf{r}}{\sum_{\mathbf{n}} \int \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \psi_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} d\mathbf{r}}. \quad (2.5.15)$$

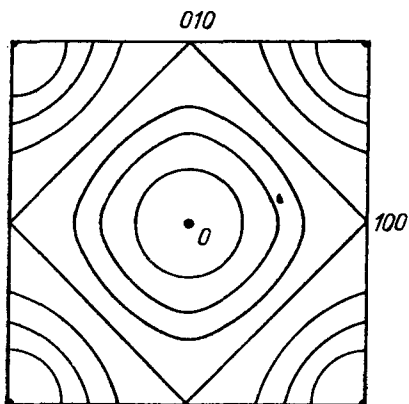


Рис. 2.11. Линии равных энергий для квадратной решетки

Если  $|\mathbf{n}|$  велико, то волновые функции  $\psi_0$  практически не перекрываются и поэтому в (2.5.15) следует учитывать только первые члены сумм по  $\mathbf{n}$ .

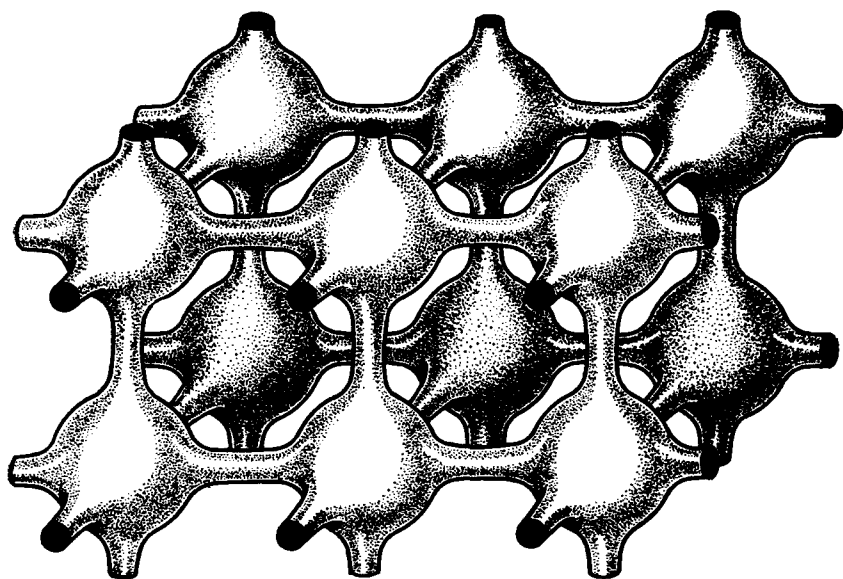
Для  $\mathbf{n}=0$  получаем  $E = E_0 + C$ , где  $C$  не зависит от  $\mathbf{k}$ , т. е. в результате взаимодействия узла с самим собой получается лишь постоянный сдвиг атомных уровней энергии.

Рассмотрим  $\mathbf{n} \neq 0$ . Вблизи ядра соседнего атома  $V(\mathbf{r})$  будет велико, в то время как  $U(\mathbf{r})$  «нулевого» атома в этом месте уже практически равно нулю. Поэтому для так называемого интеграла переноса

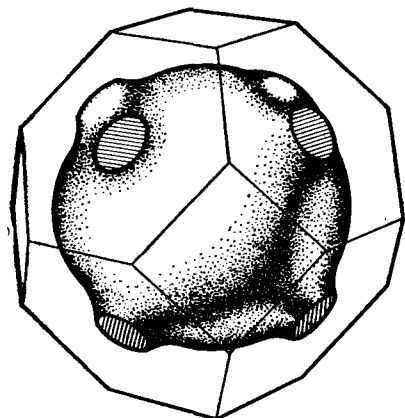
$$A_{\mathbf{n}} = \int \psi_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.5.16)$$

можно получить сравнимое по порядку величины с  $C$  значение, несмотря на уменьшение перекрытия волновых функций. Следовательно,

$$E = E_0 + C + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} A_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}. \quad (2.5.17)$$



a



b

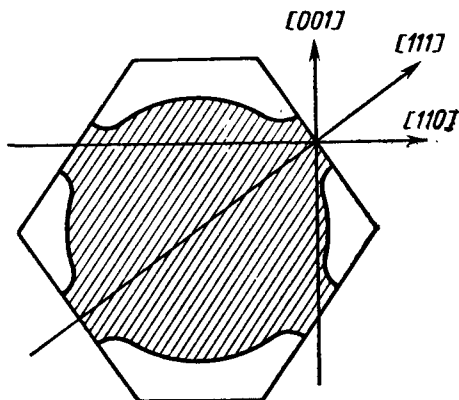


Рис. 2.12. Характерные открытые изоэнергетические поверхности для простой (а) и гранецентрированной (б) кубических решеток

Предполагая далее, что интегралы переноса для ближайших соседей все равны  $A$ , получаем

$$E = E_0 + C + A \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}, \quad (2.5.18)$$

где суммирование ведется по ближайшим соседям.

В конкретном случае простой кубической решетки из (2.5.18) получаем

$$E = E_0 + C + 2A(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta), \quad (2.5.19)$$

где  $\xi = \mathbf{k}\mathbf{a}_1$ ;  $\eta = \mathbf{k}\mathbf{a}_2$ ;  $\zeta = \mathbf{k}\mathbf{a}_3$  представляют собой составляющие волнового вектора в направлении трех осей кристалла. Вблизи дна зоны мы можем разложить косинусы в ряд по составляющим  $\mathbf{k}$  и получим

$$E = E_0 + 3A(\mathbf{k}\mathbf{a})^2, \quad (2.5.20)$$

т. е. формально ту же квадратичную зависимость от  $\mathbf{k}$ , что и для свободных электронов. При возрастании волнового вектора  $\mathbf{k}$  энергия будет уже существенным образом зависеть не только от его величины, но и от направления. Форма получающихся изоэнергетических поверхностей опять будет существенно зависеть от кристаллической структуры металла. На рис. 2.11 показано, как согласно (2.5.19) изменяется вид изоэнергетических поверхностей в простой квадратной решетке по мере возрастания энергии, а на рис. 2.12 продемонстрировано, как из аналогичных построений для трехмерных кристаллов возникают характерные для благородных металлов и никеля открытые Ферми-поверхности с образованием щек на границах зоны Бриллюэна.

## § 2.6. ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕТАЛЛАХ

Мы уже видели, что учет одной трансляционной симметрии в кристалле дал нам много сведений об общем характере энергетического спектра. Но кроме трансляционной симметрии кристалл обладает еще и другими типами симметрии, которые оказывают существенное влияние на его электронный энергетический спектр. Рассмотрим точечную группу симметрии кристалла, т. е. совокупность операций симметрии, каждая из которых преобразует кристалл, а следовательно, и гамильтониан сам в себя. Пусть  $R$  один из элементов этой группы. Будем считать, что мы нашли волновую функцию  $\psi_{\mathbf{k}}$ , соответствующую некоторому волновому вектору  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна. Применим теперь операцию симметрии к волновому вектору  $\mathbf{k}$ , при этом мы получим в обратной решетке новый волновой вектор. Действуя всеми операциями симметрии на вектор  $\mathbf{k}$ , мы получим так называемую «звезду» векторов  $\mathbf{k}$ . При некотором специальном выборе  $\mathbf{k}$ , например вдоль осей высо-

кой симметрии (типа  $[100]$ ,  $[111]$  и т. п.), определенные операции симметрии будут оставлять вектор  $\mathbf{k}$  неизменным или преобразовывать его в эквивалентный вектор, который можно привести к исходному с помощью трансляции на вектор обратной решетки. Совокупность таких операций называется группой вектора  $\mathbf{k}$ .

Так как операции симметрии оставляют гамильтониан неизменным, всем состояниям, возникающим в результате преобразования, должна отвечать одна и та же энергия, т. е. любой элемент из группы вектора  $\mathbf{k}$  оставляет неизменным состояние, описываемое волновой функцией  $\psi_{\mathbf{k}}$ . Поэтому (см. § 1.7) правильные волновые функции должны являться базисными функциями соответствующих неприводимых представлений группы симметрии той точки зоны Бриллюэна, в которую попадает конец вектора  $\mathbf{k}$ . При этом в максимально благоприятном случае группа вектора  $\mathbf{k}$  может совпадать с точечной группой симметрии кристалла (например, для центра зоны Бриллюэна и вершины куба для простой кубической решетки), затем симметрия будет понижаться, вырождения энергетических уровней, соответствующие группе симметрии куба, будут частично сниматься, и, наконец, для векторов  $\mathbf{k}$ , оканчивающихся в произвольной низкосимметричной точке зоны Бриллюэна, вырожденные орбитальных состояний будет снято полностью. В этом смысле приведенная в § 1.7 классификация энергетических уровней парамагнитных ионов в кристаллах годится теперь, строго говоря, только для состояний, соответствующих точке  $\Gamma$ , т. е. центру зоны Бриллюэна. По этой же причине наиболее естественной системой классификации энергетических уровней в металлах является система Баукарта—Смолуховского—Вигнера [15], согласно которой уровень обозначается буквой, соответствующей определенной точке (или линии) в зоне Бриллюэна, а индекс нумерует неприводимые представления группы симметрии данной точки или линии. Например  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{25}$ ,  $L_2$  и т. д.

Таким образом, зная группу волнового вектора, можно указать, какого именно вырождения следует ожидать вследствие симметрии, а также классифицировать волновые функции в соответствии с неприводимыми представлениями, по которым они преобразуются.

Для характеристики неприводимых представлений данной группы задаются таблицы характеров (см. табл. 1.8, 2.3). Размерность данного неприводимого представления определяется числом в первом столбце таблицы характеров (см. § 1.7). Так из таблиц 1.8 и 2.3 следует, что представления  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $X_4$ ,  $L_2$  — одномерные,  $\Gamma_{12}$ ,  $\Gamma'_{12}$ ,  $X_5$ ,  $L_3$  — двумерные,  $\Gamma'_{15}$ ,  $\Gamma'_{25}$ ,  $\Gamma_{15}$ ,  $\Gamma_{25}$  — трехмерные, т. е. энергетические зоны, соответствующие представлениям  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $X_4$ ,  $L_2$ , будут невырожденными,  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma'_{12}$  — дважды вырожденными и т. д.

Рассмотрим, например, зону Бриллюэна простой кубической решетки. Кубическая группа симметрии имеет десять различных неприводимых представлений. Знание вида базисных (см. табл. 1.8)

Характеры неприводимых представлений групп  $X$  и  $L$ Группа  $X$ 

Представление	Базис	Группа $X$									
		$E$	$2C_4 \perp$	$C_2 \parallel$	$2C_4 \parallel$	$2C_2$	$I$	$2JC_4 \perp$	$JC_2 \parallel$	$2JC_4 \parallel$	$2JC_2$
$X_1$	$1, 2x^2 - y^2 - z^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$X_2$	$y^2 - z^2$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$X_3$	$yz$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
$X_4$	$yz(y^2 - z^2)$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$X_5$	$xy, xz$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
$X'_1$	$xyz(y^2 - z^2)$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$X'_2$	$xyz$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$X'_3$	$x(y^2 - z^2)$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$X'_4$	$x$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$X'_5$	$y, z$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	-0

$$X = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$$

Группа  $L$ 

Представление	Базис	Группа $L$					
		$E$	$2C_3$	$3C_2$	$I$	$2JC_3$	$3JC_2$
$L_1$	$1, xy + yz + xz$	1	1	1	1	1	1
$L_2$	$yz(y^2 - z^2) + xy(x^2 - y^2) + xz(z^2 - x^2)$	1	1	-1	1	1	-1
$L_3$	$2x^2 - y^2 - z^2, y^2 - z^2$	2	-1	0	2	-1	0
$L'_1$	$x(y^2 - z^2) + y(z^2 - x^2) + x(x^2 - y^2)$	1	1	1	-1	-1	-1
$L'_2$	$x + y + z$	1	1	-1	-1	-1	1
$L'_3$	$y - z, 2x - y - z$	2	-1	0	-2	1	0

$$L = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

функций позволяет приближенно сопоставить их с волновыми функциями электрона в центрально-симметричном поле атома, которые обычно обозначаются через  $s, p, d$ . Такое сопоставление осо-



бенно полезно в точках высокой симметрии, где функции с малыми  $l$  относятся к различным представлениям, а в произвольной точке зоны Бриллюэна волновая функция будет представлять набор всех сферических гармоник.

В кубе имеются четыре особые точки  $\Gamma$ ,  $R$ ,  $M$ ,  $X$  и пять особых линий симметрии (рис. 2.13). Точка  $\Gamma$ —центр зоны Бриллюэна, точка  $R$  лежит в вершине куба и соединена с другими вершинами векторами обратной решетки. При преобразованиях куба все восемь вершин будут переходить одна в другую, и, следовательно, все они являются эквивалентными и представляются одной точкой.

Точкам  $\Gamma$  и  $R$  будут соответствовать одни и те же представления. Точки  $X$  и  $M$  также обладают одинаковыми элементами симметрии. Точка  $X$  соответствует выходу осей типа  $[001]$  на поверхность зоны Бриллюэна, имеется 6 эквивалентных точек  $X$ .

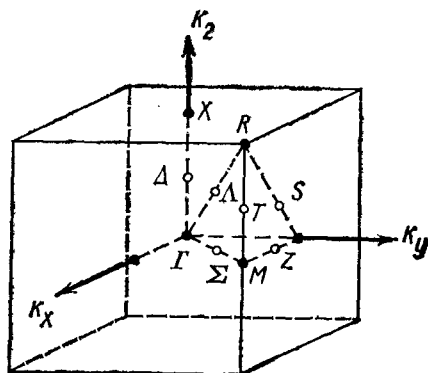


Рис. 2.13. Зона Бриллюэна простой кубической решетки

Обычно, когда приводится энергетический спектр реального кристалла, энергетические зоны в нем задают, указывая неприводимые представления в точках высокой симметрии. В пределах одной энергетической зоны представления в особых точках и линиях не являются полностью независимыми. Эти представления должны быть совместными. Так представления, имеющие нечетные базисные функции, не могут совмещаться с представлениями, имеющими четные базисные функции. Условия, связывающие неприводимые представления в соседних точках, линиях и плоскостях, называют «соотношениями совместности».

Реальные ферромагнетики  $Fe$  и  $Ni$  обладают объемноцентрированной и гранецентрированной решетками соответственно. Обратные решетки для них меняются местами. Зонай Бриллюэна для  $Fe$  является ромбододекаэдр (рис. 2.14), а для  $Ni$  — октаэдр (усеченный) (рис. 2.15).

Точками высокой симметрии в случае объемноцентрированной кубической решетки являются  $\Gamma$ ,  $H$ ,  $P$ ,  $N$ .  $\Gamma$  и  $H$  обладают полной кубической симметрией.  $P$  соответствует выходу осей типа  $[111]$ . Линиями высокой симметрии являются направления  $\Delta$  (оси типа  $[001]$ ),  $\Lambda$  (оси типа  $[111]$ ) и  $\Sigma$  — направление, соединяющее центр  $\Gamma$  с серединой грани. Для всех этих точек и линий симметрии имеются таблицы характеров неприводимых представлений и найдены базисные функции  $[16]$ .

Наиболее интересными точками для гранецентрированной решетки являются центры шестиугольных граней  $L$ , центры квадратных граней  $X$  и вершины  $W$ , представляющие точки соприкосновения двух шестиугольников и одного квадрата. Именно в этих точках поверхность Ферми лежит в  $d$ -зоне, и с поведением энергии

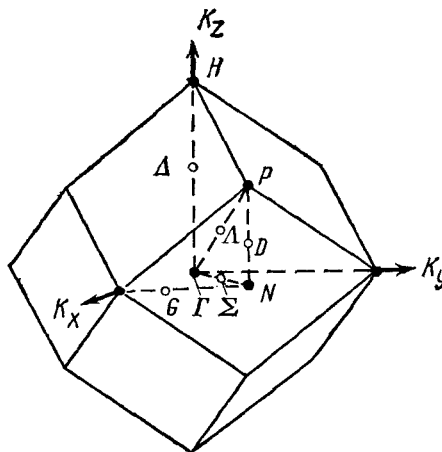


Рис. 2.14. Зона Бриллюэна объемноцентрированной кубической решетки

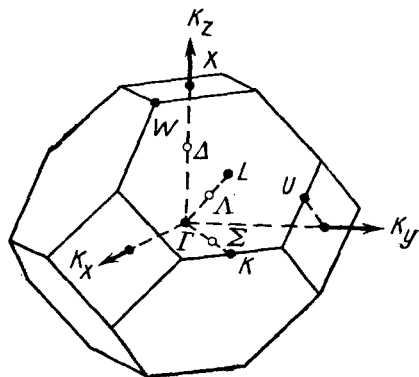


Рис. 2.15. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки

ческих уравнений вблизи этих особых точек связаны многие интересные особенности ферромагнитного никеля. Отметим также линии высокой симметрии  $\Lambda$  (оси типа  $[111]$ ) и  $\Delta$  (оси типа  $[100]$ ).

Следует отметить, что не все неприводимые представления, соответствующие данной пространственной группе, отвечают реальным энергетическим уровням. Большинство из них могут оставаться незаполненными. Конкретный порядок следования уровней, степень их заполнения и расстояние между ними может быть установлено только после задания потенциала взаимодействия.

Обратим внимание еще на одно свойство симметрии энергетических зон.

Рассмотрим уравнение, комплексно сопряженное уравнению Шредингера:

$$(\hat{H}\psi_{\mathbf{k}})^* = E\psi_{\mathbf{k}}^*, \quad \hat{H}\psi_{-\mathbf{k}} = E\psi_{-\mathbf{k}}.$$

Гамильтониан, будучи эрмитовым, переходит при этом сам в себя, но волновой вектор  $\mathbf{k}$  меняется на  $-\mathbf{k}$ . Это справедливо при любой симметрии кристалла. Следовательно, энергетические зоны обладают симметрией по отношению к операции инверсии, даже если группа кристалла инверсии не содержит. Это свойство энергетических зон является следствием симметрии уравнения Шредингера относительно инверсии времени.

В настоящее время детально разработаны многочисленные методы расчета энергетического электронного спектра. Все их можно разбить на две большие группы — вычисления из первых принципов, когда непосредственно решается уравнение Шредингера с соответствующим одноэлектронным потенциалом: метод присоединенных плоских волн (ППВ), метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) и метод функций Грина — метод Корринги—Кона—Ростокера (ККР), а также различные интерполяционные методы расчета, в которых матричные элементы гамильтониана рассматриваются как некоторые подгоночные параметры, определяемые из эксперимента. Интерполяционные методы расчета особое значение приобрели для расчета энергетической структуры переходных металлов. В этом случае  $d$ -зоны строятся в приближении сильной связи (методом атомных орбиталей), а  $(s-p)$ -зоны — в приближении почти свободных электронов (методом ОПВ), кроме того, учитывается гибридизация  $d$ - и  $s$ -зон. Таким способом устанавливается общий вид электронного энергетического спектра с помощью одноэлектронных методов расчета (точность таких расчетов несколько десятых электрон-вольт), а затем на основании имеющихся экспериментальных данных о Ферми-поверхности и определяются различные межзонных интервалов с помощью оптических, магнито-оптических методов проводится корректировка относительного расположения энергетических зон с помощью интерполяционных методов расчета. Знание электронного энергетического спектра необходимо для понимания любых физических процессов в твердом теле.

Первым металлом, для которого была восстановлена Ферми-поверхность, является медь [17]. Никель в некоторых существенных особенностях зонной структуры должен быть аналогичен меди, поскольку они имеют одинаковую кристаллическую структуру и являются соседями в периодической таблице, но медь диамагнитна, а никель ферромагнитен. К настоящему времени можно считать, что основные особенности зонной структуры, обуславливающие такое различие, уже выяснены.

На рис. 2.16 показана зонная структура меди [18]. Энергия наименьшей зоны вблизи точки  $\Gamma$  ведет себя как парабола для свободных электронов. Однако чуть выше она начинает прерываться сложной группой  $d$ -зон. Выше этих  $d$ -зон энергетический спектр опять напоминает зоны свободных электронов.

Медь содержит в элементарной ячейке один атом, но на каждый атом в ней приходится 11 электронов  $3d^{10}4s^1$ . Этих электронов достаточно, чтобы заполнить пять с половиной зон. В результате уровень Ферми в меди проходит выше всех пяти  $d$ -зон, и они вообще не выходят на поверхность Ферми. Структура зон вблизи поверхности Ферми напоминает зонную структуру для свободных

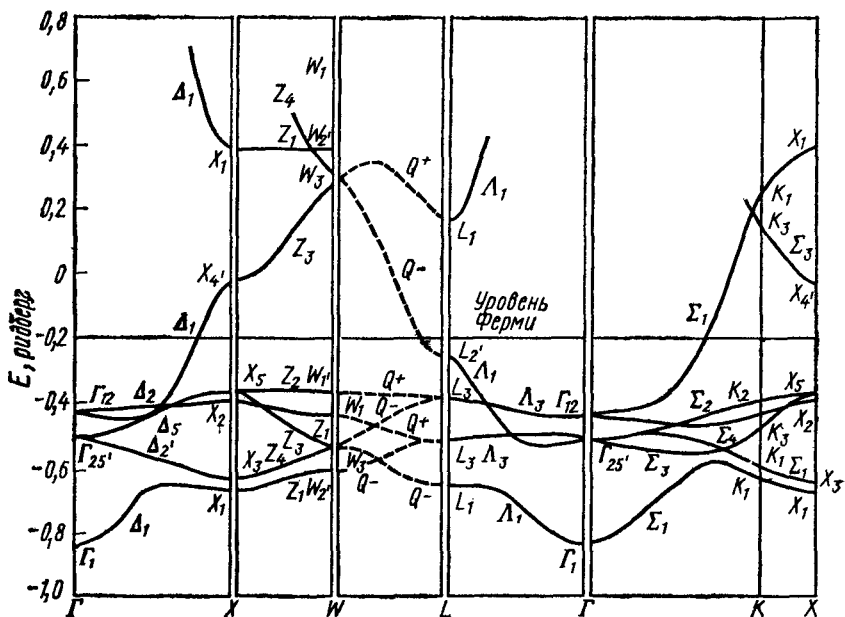


Рис. 2.16. Энергетический спектр меди, рассчитанный Сегалом [8]

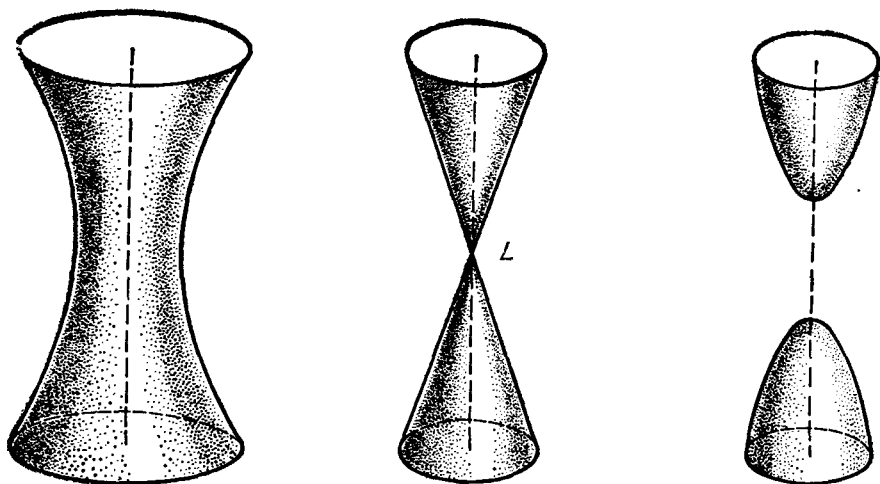


Рис. 2.17. Изоэнергетические поверхности в окрестности точки  $L$

электронов с плотностью, равной одному электрону на элементарную ячейку.

Эксперименты показали, что поверхность Ферми соприкасается с границами зоны Бриллюэна в точках  $L$  ( $L_2$ -зона). На рис. 2.12, б эта поверхность изображена в виде сферы, вытянутой вдоль восьми направлений  $[111]$ , а на рис. 2.17 показаны изоэнергетические поверхности в окрестности  $L$ -точки, которая является особой точкой гиперболического типа [19].

Радиус области соприкосновения, радиус шейки был определен по эффекту де Гааза—ван Альфена, циклотронному резонансу, зависимости поглощения ультразвука от магнитного поля и другими методами [19]. Кривая плотности состояний для меди схематически изображена на рис. 2.18. Плотность состояний на поверхности Ферми мала.

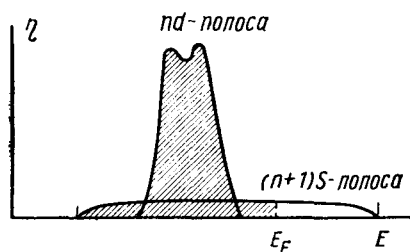


Рис. 2.18. Схематическое изображение кривой плотности состояний для Cu

Переходя от меди к никелю, мы вправе ожидать, что хотя общий вид  $d$ - и  $s$ -зон останется почти без изменений, число электронов, которые могут заполнить те же зоны, уменьшится. Теперь уже уровень Ферми попадает в  $d$ -зону, и поэтому зонная структура вблизи поверхности Ферми очень сложна. Такая ситуация типична для всех переходных металлов. Качественно можно представить себе картину плотности состояний в никеле, основываясь на картине результата расчета для меди (рис. 2.18). Так как Ni ферромагнитен, теперь уже будут две системы  $d$ -полос, смещенных на величину обменного расщепления, и, кроме того, произойдет снижение уровня Ферми, например, так, как изображено на рис. 2.19.

Существенной особенностью зонной структуры никеля по сравнению с зонной структурой меди оказалась смена порядка следования уровней  $d$ - и  $s$ -типа в ряде мест зоны Бриллюэна [20]. Первые модели электронной энергетической структуры Ni были построены по аналогии с Cu (рис. 2.20). За счет опускания Ферми-уровня образуется дырочный карман в  $L$ -точке (уровень  $L_{32}$ ). Кроме того, в окрестности  $L$ -точки располагаются самые низкоэнергетические межзонные переходы, которые должны приводить к особенностям в оптических и магнитооптических спектрах.

Хотя низкоэнергетические особенности были найдены экспериментально, их не удавалось объяснить на основе рассмотренной модели. Для объяснения эксперимента пришлось сменить порядок уровней  $L_2$  ( $(s-p)$ -типа) и  $L_{32}$  ( $d$ -типа) и с учетом гибридизации  $s$ - и  $d$ -уровней была получена картина (рис. 2.21). При этом карман в  $L$ -точке исчез, а шейка оказалась в  $d$ -, а не в  $(s-p)$ -зоне.

В последующих экспериментах было подтверждено отсутствие этих карманов дырочного типа в  $L$ -точке [21], а прямые теоретиче-

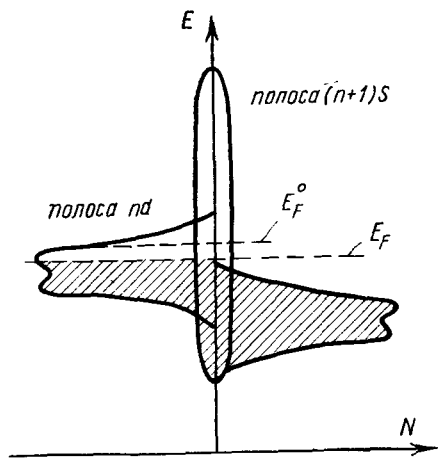


Рис. 2.19. Схематическое изображение кривой плотности состояний для ферромагнитного Ni

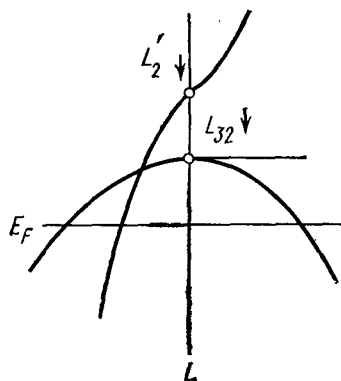


Рис. 2.20. Схема энергетических зон в окрестности  $L$ -точки (прямой порядок)

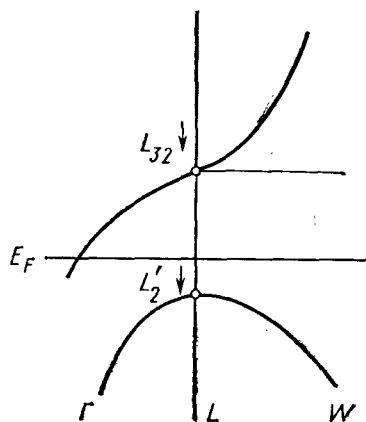
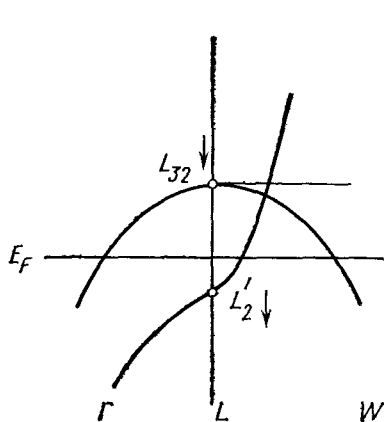


Рис. 2.21. Схема энергетических зон в окрестности  $L$ -точки (обратный порядок)

ские расчеты зонной структуры никеля привели к обоснованию модели с обратным порядком уровней [22], и в настоящее время эта модель является общепринятой.

Другой точкой зоны Бриллюэна, в окрестности которой имеется выход  $d$ -зоны на поверхность Ферми, является  $X$ -точка. При исследовании Ферми-поверхности ферромагнитного никеля [23] обнаружено изменение формы дырочного кармана  $X_5$  в зависимости от направления приложенного магнитного поля, это изменение объяснено влиянием спин-орбитального взаимодействия (рис. 2.22).

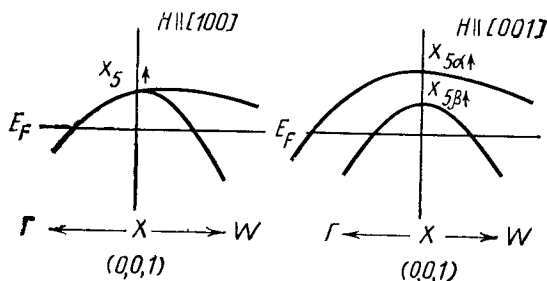


Рис. 2.22. Схема энергетических зон в окрестности точки  $X$  [9]

Спин-орбитальное взаимодействие, снимая вырождение энергетических зон, производит сильное изменение энергетического спектра в некоторых областях зоны Бриллюэна. Эти изменения электронной структуры ферромагнитного металла при повороте вектора намагниченности  $I$  должны наблюдаться оптическими методами для определенных межзонных переходов. Соответствующий магнитооптический эффект был обнаружен на Ni и назван ориентационным магнитооптическим эффектом (ОМЭ) [24].

Рассмотрим два возможных механизма возникновения ориентационных эффектов. Первый механизм — это спин-орбитальное расщепление вырожденной зоны в окрестности некоторой линии симметрии, например линии  $\Lambda$  на рис. 2.23. При этом «задетыми» оказываются переходы  $\Lambda_1 \rightarrow \Lambda_3$  от  $B$  до  $A$ . Второй механизм — спин-орбитальное снятие случайного вырождения в области пересечения зон с противоположным направлением спина для переходов  $E$  и  $G$ .

В первом случае нет непосредственного влияния изменения ориентации  $I$  на оптические свойства металла: зоны смещаются «параллельно», и межзонная плотность состояний в первом приближении не изменяется (за исключением окрестности точки пересечения зоны  $\Lambda_3\downarrow$  с уровнем Ферми и окрестности самой точки  $L_{32}$ ). Во втором случае происходит изменение кривизны зон, эффективных масс, межзонной плотности состояний, что должно непосредственно приводить к появлению оптических и магнитооптических ориентационных эффектов. Поэтому второй механизм является, по-видимому, более сильным. При исследовании спектров ОМЭ никеля наблюдался сильный пик при 0,3 эВ, который был отождествлен с переходом  $\hbar\omega_G = E(L_{32}\downarrow) - E(L_{32}\uparrow)$ . Это отождествление

интересно тем, что мы получаем прямое спектральное измерение обменного расщепления  $3d$ -зон в Ni [25].

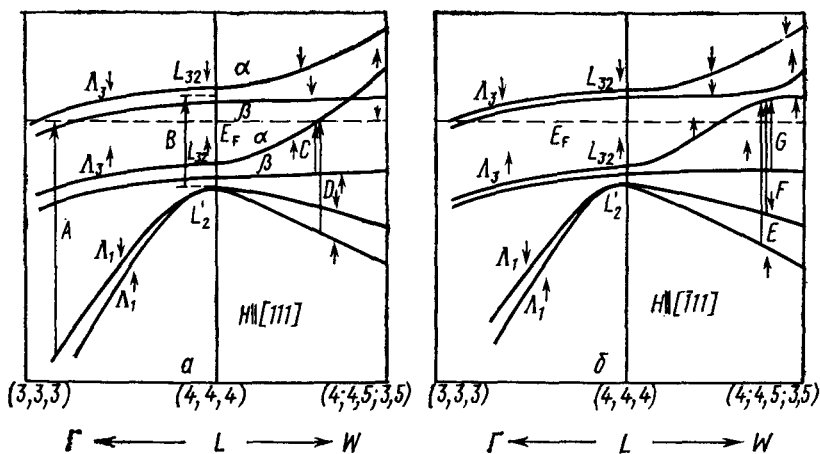


Рис. 2.23. Схема энергетических зон никеля в окрестности  $L$ -точки [10]

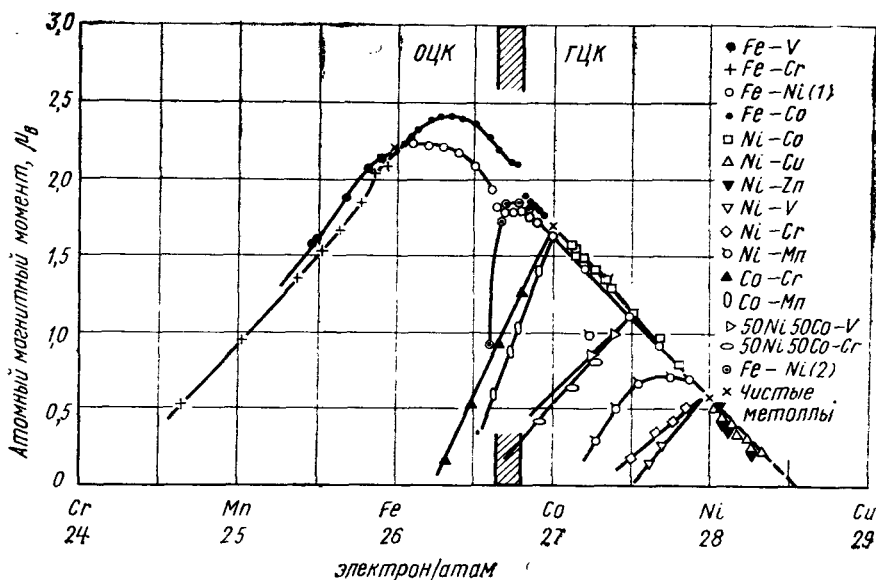


Рис. 2.24. Атомные магнитные моменты ферромагнитных металлов и сплавов как функция числа валентных электронов на атом

Учет аналогичных изменений зонной структуры никеля для различных направлений вектора намагниченности позволил провести



количественный расчет константы анизотропии никеля, а также построить теорию интересного эффекта зависимости атомного магнитного момента  $N_i$  от ориентации  $I$  в кристалле [26].

Расчеты электронного энергетического спектра делались и для других ферромагнитных металлов: железа [27], кобальта [28] и редкоземельных металлов [29]. Но для них пока не проведено столь детального сравнения зонной структуры с экспериментом, как для никеля.

Дробность атомных магнитных моментов чистых ферромагнитных  $d$ -металлов и свойства бинарных сплавов на основе  $Ni$  в свое время удалось очень хорошо объяснить на основе модели ригидных зон [30]. Хотя эта модель с позиций современной теории сплавов является не вполне корректной, изложим кратко идею указанного объяснения, потому что аналогичные простые следствия могут вытекать и из других моделей. Будем рассматривать  $3d$ - и  $4s$ -подзоны правых и левых спинов как сообщающиеся неизменные по форме сосуды, количество электронов в которых определяется положением уровня Ферми и обменным расщеплением подзон. При этом из-за большой ширины  $4s$ -зоны количество электронов в  $4s$ -подзонах остается примерно постоянным при относительно небольших изменениях суммарного числа  $(3d+4s)$ -электронов. Предположим также, что по крайней мере для  $Ni$  и  $Co$  и ряда бинарных сплавов на их основе одна из  $3d$ -подзон находится целиком ниже уровня Ферми. Тогда при одном подгоночном параметре — числе  $4s$ -электронов, равном 0,6 электрона/атом, удастся хорошо объяснить ряд опытных данных. Для  $Ni$  атомный магнитный момент в этой модели равен 0,6  $\mu_B$ , а для  $Co$  1,6  $\mu_B$  (в соответствии с экспериментальным значением 1,7). В никель-медных сплавах ферромагнетизм должен исчезать за счет заполнения  $3d$ -зоны валентными электронами меди при 60% концентрации  $Co$ . При добавлении же к никелю цинка и алюминия средний магнитный момент сплава будет убывать соответственно вдвое и втрое быстрее, чем в никель-медных сплавах за счет удвоенного и утроенного числа валентных электронов. На

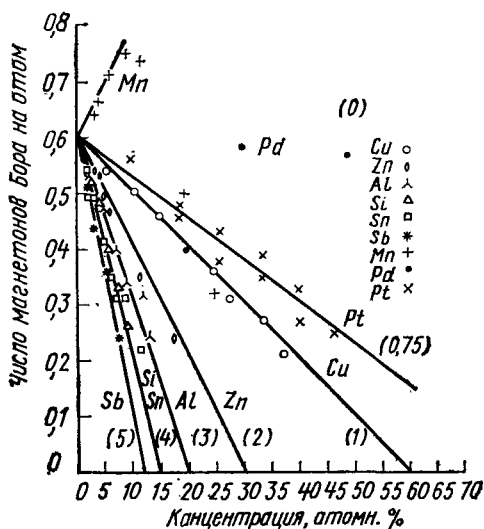


Рис. 2.25. Кривые зависимости атомных магнитных моментов от концентрации бинарных сплавов на основе никеля

рис. 2.24 представлена диаграмма Паулинга, содержащая информацию об атомных магнитных моментах бинарных ферромагнитных сплавов, а на рис. 2.25—зависимость от концентрации для бинарных сплавов на основе никеля. На этих рисунках можно найти ряд дополнительных экспериментальных данных, находящих объяснение в рамках рассмотренной выше модели.

### § 2.8. КРИТЕРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА 3d-МЕТАЛЛОВ

Ферромагнитное состояние в зонной теории характеризуется сдвигом подзон с разными направлениями спина на величину обменного расщепления  $\Delta E$ . Но чем вызвано такое расщепление и почему оно наблюдается только у избранных 3d-металлов группы железа и вообще отсутствует в группах 4d- и 5d-металлов?

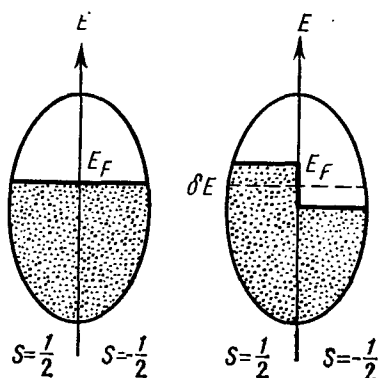


Рис. 2.26

Коллективизированная модель ферромагнетизма развивалась в работах Слетера, Стонера, Мотта [31]. Рассмотрим простейший вариант стонеровской модели коллективизированных электронов в металле и получим необходимое условие существования ферромагнетизма в идеальном Ферми-газе.

Основным недостатком этой простейшей модели является то, что в ней учитывается только один тип элементарных возбуждений — переходы электронов на более высокие энергетические уровни — и совершенно не рассматриваются низкоэнергетические элементарные возбуждения — спиновые волны. Допустим, что в результате обменного взаимодействия произошел сдвиг энергетических спиновых подполос на  $\delta E$  (рис. 2.26). В результате такого сдвига  $\nu$  электронов в расчете на единицу объема перейдут из левой полосы (спин  $\downarrow$ ) в правую (спин  $\uparrow$ ) и тем самым увеличат кинетическую энергию системы на  $2\nu \delta E$ . Обменная энергия системы складывается из взаимодействия всех пар электронов с одинаковыми направлениями спинов (электроны с антипараллельными спинами ничего не дают). Поэтому можно приближенно считать, что обменная энергия каждой подполосы пропорциональна квадрату числа электронов в подполосе ( $n_+$  и  $n_-$  — соответствующие числа для единицы объема металла).

В размагниченном состоянии  $n_+^0 = n_-^0 = N/2$ , в намагниченном состоянии  $n_{\pm} = N/2 \pm \nu$ , следовательно, выигрыш в обменной энергии

$$\Delta \epsilon_{\text{обм}} = -|J| \left[ \left( \frac{N}{2} + \nu \right)^2 + \left( \frac{N}{2} - \nu \right)^2 - 2 \left( \frac{N}{2} \right)^2 \right] = -2|J|\nu^2,$$

$|J|$  — обменный параметр, эквивалентный параметру молекулярного поля.

Ферромагнитное состояние будет устойчивым, если изменение энергии при переходе от парамагнитного состояния к ферромагнитному будет отрицательным, т. е.  $\Delta\varepsilon_{\text{обм}} + \Delta\varepsilon_{\text{кин}} < 0$  или

$$2|J|v^2 > 2v\delta E, \quad \frac{v}{\delta E} |J| > 1.$$

Вводя плотность состояний на уровне Ферми  $\eta_{EF} \sim v/\delta E$ , получим критерий ферромагнетизма в таком виде

$$\eta_{EF} |J| > 1. \quad (2.8.1)$$

Из полученного соотношения видно, что в зонной модели для реализации ферромагнетизма необходимо выполнение двух условий: 1) существование большой отрицательной обменной энергии  $\Delta\varepsilon_{\text{обм}} \sim -|J|$  и 2) наличие высоких плотностей состояния у поверхности Ферми, чего следует ожидать, когда уровень Ферми лежит в узкой  $d$ -полосе.

Естественно возникает вопрос о физической природе обменного взаимодействия в  $d$ -металлах. В настоящее время еще нет окончательного ответа на него.

В числе механизмов, благоприятствующих ферромагнетизму, рассматривают следующие:

- 1) внутриатомный обмен в одной зоне,
- 2) междуатомный обмен в одной зоне,
- 3) внутриатомный обмен между зонами или хундовская связь,
- 4) междуатомный обмен между зонами.

В связи с разнообразием этих механизмов возникают существенные трудности в построении обменного потенциала в зонной теории. Обменное взаимодействие задается или как параметр в интерполяционной схеме и подгоняется по различным экспериментальным результатам, либо используется приближение Слетера [32], который предложил вычислять обменное взаимодействие металла как взаимодействие свободного электронного газа с соответствующей электронной плотностью. В этом случае получаем обменный потенциал, пропорциональный плотности состояний в степени  $1/3$ . Как показали расчеты Коннолли для зонной структуры ферромагнитного никеля [22], лучшее согласие рассчитанной зонной структуры с экспериментом достигается, если использовать обменный потенциал Слетера, уменьшенный на одну треть. Рассматривая обмен свободных электронов, мы игнорируем все корреляционные эффекты (эффекты взаимодействия электронов с антипараллельно ориентированными спинами). Необходимость учета корреляций связана с тем, что в выражении для энергии электронной системы как для атома, так и для кристалла входит величина вида

$$U = \int \psi_n^*(r_1) \psi_{n'}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(r_1) \psi_{n'}(r_2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.8.2)$$

$\psi_n, \psi_{n'}$  — атомные функции (функции Ванье) для двух электронов в одном и том же атоме, находящихся либо на одной и той же  $d$ -орбите ( $n=n'$ ), либо на разных  $d$ -орбитах ( $n \neq n'$ ). В первом случае (2.8.2) дает энергию электростатического отталкивания двух электронов с антипараллельными спинами, а во втором — такую же энергию, но при любом соотношении ориентации спинов. Так

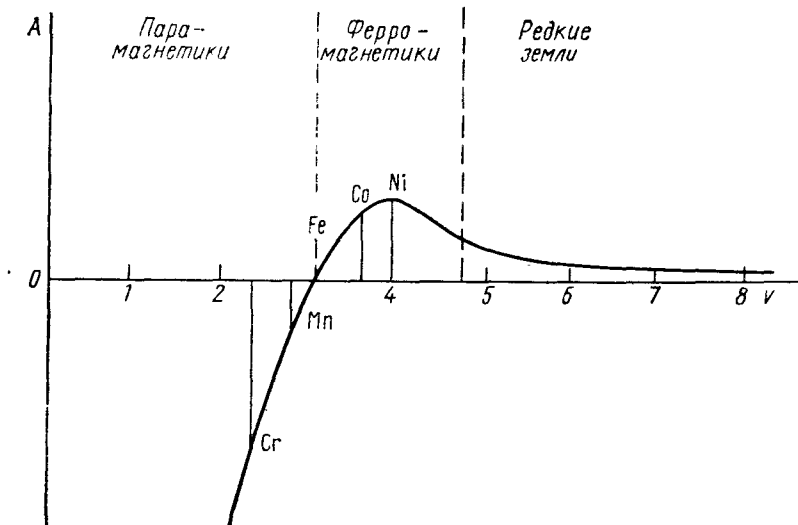


Рис. 2.27. Зависимость обменного интеграла от  $\nu$  — отношения расстояния между соседними атомами в решетке к радиусу незаполненной электронной оболочки

как  $U \sim 10$  эВ, то энергия  $U$  больше «ширины»  $d$ -полосы (около 4 эВ) и заметно превышает внутриатомную обменную энергию

$$J = \int \psi_n^*(r_1) \psi_{n'}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_n(r_2) \psi_{n'}(r_1) d\tau_1 d\tau_2 \sim 1 \text{ эВ} \quad (2.8.3)$$

и дает разность энергии двух электронов в состояниях  $\psi_n$  и  $\psi_{n'}$  в одном и том же атоме, когда их спины параллельны и антипараллельны (по правилу Хунда энергия первого ниже, чем второго). Существуют две точки зрения на причину ферромагнетизма в  $d$ -металлах.

Первая состоит в том, что эффективная энергия корреляции не столь велика, чтобы помешать двум электронам или дыркам попасть в один и тот же атом (узел решетки) и за счет внутриатомной (хундовской) обменной связи создать нескомпенсированный магнитный момент. Согласно второй точке зрения причина фер-

ромагнетизма заключается в существовании большой энергии отталкивания для электронов с антипараллельными спинами. Так как электроны с  $\uparrow\downarrow$  спинами не могут двигаться в одном и том же атоме, то они имеют меньший объем для движения и поэтому их кинетическая энергия возрастает. Для электронов с  $\uparrow\uparrow$  спинами такого роста кинетической энергии нет. Обе эти точки зрения приводят к величине обменного расщепления  $3d$ -зоны  $\Delta E$  для  $Ni \sim 0,5$  эВ, что соответствует по порядку величины наиболее вероятному экспериментальному значению  $\Delta E = 0,3$  эВ, приведенному в предыдущем параграфе.

В заключение этого параграфа упомянем о критерии ферромагнетизма Бете—Слетера [33], сыгравшем существенную роль в развитии теории ферромагнетизма, но оказавшемся некорректным после проведения количественных расчетов на ЭВМ. Из формулы (2.2.20) для обменного интеграла следует, что положительный вклад в  $J$  дает перекрытие электронных оболочек, т. е. межэлектронное взаимодействие, а взаимодействие электронов с ионами приводит к отрицательному вкладу. Поэтому благоприятствовать положительному значению  $J$  будет увеличение отношения расстояния между ионами в кристалле  $d$  к радиусу электронной оболочки  $r_n$ , хотя при этом абсолютное значение  $J$  должно уменьшаться. На рис. 2.27 эта зависимость представлена схематически. На основании такой схемы удавалось «объяснить» ферромагнетизм Fe, Co, Ni, антиферромагнетизм Mn и Cr, ферромагнетизм гейслеровых сплавов, зависимость температуры Кюри от давления и т. д. Однако прямые численные расчеты  $J$  [34] показали, что  $J$  не только значительно меньше по абсолютной величине, чем требовалось, но во многих конкретных случаях имеет отрицательный знак. В результате от критерия Бете—Слетера пришлось отказаться.

### § 2.9. КОСВЕННЫЙ ОБМЕН В ФЕРРОДИЭЛЕКТРИКАХ

В рассмотренных до сих пор задачах мы использовали механизм прямого обмена, когда магнитоактивные ионы являлись ближайшими соседями и имелась область существенного перекрытия волновых функций их электронов. Но механизма прямого обмена недостаточно для описания магнитных явлений в тех диэлектриках (а их подавляющее большинство), в которых катионы переходных металлов разделены расположенными между ними магнитно-нейтральными анионами, а также в случае редкоземельных металлов из-за малого перекрытия волновых функций  $f$ -электронов. Поэтому важным механизмом обменного взаимодействия является косвенное обменное взаимодействие либо через электроны немагнитных ионов (ионные кристаллы), либо через электроны проводимости (редкоземельные металлы).

Для однозначности иногда используют термин косвенное обменное взаимодействие только для обмена через электроны проводимости, а для обмена через электроны немагнитных ионов упот-

ребляют несколько неудачный термин — сверхобмен или суперобмен.

Механизм сверхобмена мы изучим в трехцентровой «молекуле»  $M-O-M$  с четырьмя электронами. Эта задача для теории сверхобмена играет ту же роль, что задача молекулы водорода для прямого обмена в кристалле (рис. 2.28).

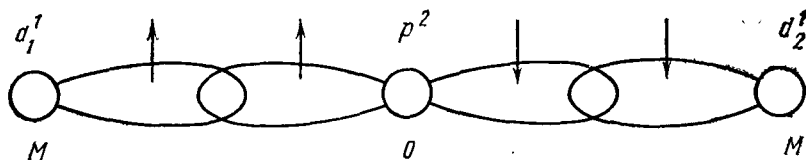


Рис. 2.28. Схема Крамерса—Андерсона

В основном состоянии на магнитных ионах  $M$  находится по одному  $d$ -электрону, а на ионе  $O(O^{2-})$  — два  $p$ -электрона. Поскольку спиновая оболочка иона  $O^{2-}$  нейтральна, то в основном состоянии никакой корреляции между ориентациями спинов ионов  $M$  нет. Кроме такого чисто ионного состояния необходимо учитывать возбужденные состояния, при которых  $p$ -электрон кислорода переходит к одному из ионов  $M$ . Тогда оставшийся на  $O$  электрон может уже участвовать в «обменных» взаимодействиях с другим своим соседом  $M$ , и следует ожидать появления результирующей обменной связи спинов ионов  $M$ .

Таким образом, необходимое условие для возникновения косвенной обменной связи — существование возбужденных состояний промежуточных ионов. Точная волновая функция системы должна быть суперпозицией волновых функций основного и возбужденного состояний. Соответствующая такому состоянию энергия может быть рассчитана только в третьем или более высоком приближении теории возмущений, поскольку полный процесс косвенного обмена включает в себя дважды перенос электрона от одного атома к другому (это взаимодействие описывается гамильтонианом  $\mathcal{H}_{\text{пер}}$ ) и один раз обмен электронов между парой атомов (ему соответствует  $\mathcal{H}_{\text{обм}}$ ).

Если обозначить через  $n$  и  $n'$  совокупности квантовых чисел, характеризующих различные спиновые состояния системы, находящейся в основном орбитальном состоянии, то для матрицы косвенного обмена может быть записано следующее выражение:

$$H_{nn'} = \sum_{mm'} \frac{\langle n | \mathcal{H}_{\text{пер}} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{\text{обм}} | m' \rangle \langle m' | \mathcal{H}_{\text{пер}} | n' \rangle}{(E_m - E_n)(E_{m'} - E_n)}, \quad (2.9.1)$$

где  $m$  и  $m'$  — различные спиновые состояния возбужденной системы,  $E_m$  и  $E_n$  — энергии системы в возбужденном и основном состояниях.

$H_{nn'}$  представляет собой эффективный оператор косвенного обменного взаимодействия, обусловленный возмущением, взятым в третьем приближении. Для явного вычисления величины  $H_{nn'}$  следует учесть, что интеграл переноса не зависит от спина, а  $\mathcal{H}_{обм}$  можно задать в гейзенберговском виде для взаимодействия между  $p$ - и  $d$ -электронами:

$$\mathcal{H}_{обм} = -2I_{pd} \left[ \hat{S}_p \hat{S}_d - \frac{1}{4} \right]. \quad (2.9.2)$$

Тогда, как показал Андерсон [35], эффективная обменная связь «одноэлектронных» магнитных атомов (2.9.1) приводится к виду

$$H_{d_1 d_2} \equiv J_{эфф} = \mp b^2 I_{pd} (\hat{S}_{d_1} \hat{S}_{d_2}), \quad (2.9.3)$$

где коэффициент  $b = \frac{\langle a | H_{пер} | a' \rangle}{(E_m - E_n)_{\min}}$  определяется интегралом переноса и не зависит от спиновых переменных ( $a$  и  $a'$  — орбитальные состояния);  $I_{pd}$  — обменный интеграл между электроном немагнитного иона, находящимся в  $p$ -состоянии, и  $d$ -электроном магнитного иона;  $S_{d_1}$ ,  $S_{d_2}$  — спины магнитных электронов.

Верхний (нижний) знак в (2.9.3) относится к случаю, когда внутриатомная обменная связь электронов в магнитном ионе ферромагнитна (антиферромагнитна). Таким образом, результирующий знак косвенной обменной связи зависит от соотношения значений внутриатомного (в магнитном ионе) и межатомного (магнитный — немагнитный ионы) обменных взаимодействий.

Рассмотрим конкретный расчет по указанной выше общей схеме одного из механизмов косвенного обменного взаимодействия в трехцентровой задаче  $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$  (механизм Крамерса—Андерсона).

Вычислим  $J_{эфф}$  для случая, когда переход осуществляется в незанятое  $d$ -состояние атома  $Mn$ . При этом нужно учитывать три орбитальных состояния:

$$\begin{aligned} d_1 - p^2 - d_2 & \text{— основное состояние,} \\ d_1 d'_1 - p^1 - d_2 & \text{— возбужденное,} \\ d_1 - p^1 - d_2 d'_2 & \text{— возбужденное.} \end{aligned}$$

Выпишем таблицу исходных волновых функций задачи, каждая из которых строится из атомных волновых функций и удовлетворяет принципу Паули, т. е. строятся всевозможные детерминанты Слетера. Если четыре электрона находятся на орбиталях  $\Phi_k$ ,  $\Phi_l$ ,  $\Phi_m$  и  $\Phi_n$ , причем спины «+» на орбиталях  $l$  и  $n$ , а спины «-» на орбиталях  $k$  и  $m$ , то детерминант Слетера имеет вид

$$\psi = \begin{vmatrix} \varphi_k(1) \beta(1) & \varphi_k(2) \beta(2) & \varphi_k(3) \beta(3) & \varphi_k(4) \beta(4) \\ \varphi_l(1) \alpha(1) & \varphi_l(2) \alpha(2) & \varphi_l(3) \alpha(3) & \varphi_l(4) \alpha(4) \\ \varphi_m(1) \beta(1) & \varphi_m(2) \beta(2) & \varphi_m(3) \beta(3) & \varphi_m(4) \beta(4) \\ \varphi_n(1) \alpha(1) & \varphi_n(2) \alpha(2) & \varphi_n(3) \alpha(3) & \varphi_n(4) \alpha(4) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} k\beta \\ la \\ m\beta \\ na \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} k_- \\ l_+ \\ m_- \\ n_+ \end{vmatrix}. \quad (2.9.4)$$

В этом выражении координаты первого электрона обозначены цифрой 1, второго — цифрой 2 и т. д. В каждой строке (2.9.4) стоит одна и та же функция для всех электронов, и эта функция умножается на одну и ту же спиновую функцию. Распределяя всеми возможными способами спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$  по трем наборам четырех орбиталей основного и возбужденных состояний, получаем 36 первоначальных базисных функций, которые записаны в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Исходные базисные функции в теории косвенного обмена Крамерса — Андерсона

*Основное состояние*

$d_1$	+	-	+	-	$U_1 =$	$d_1\alpha$	$d_1+$
$p$	+	+	+	+		$p\alpha$	$p+$
$p$	-	-	-	-		$p\beta$	$p-$
$d_2$	+	+	-	-		$d_2\beta$	$d_2-$
	$V_1$	$U_2$	$U_1$	$V_{10}$			

*Возбужденные состояния*

$d'_1$	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	$d_1$	
$d_1$	+	+	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	$p$	
$p$	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	$d'_2$	
$d_2$	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	$d_2$	
	$W_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$U_5$	$U_3$	$U_7$	$U_4$	$U_6$	$U_8$	$V_{11}$	$V_{12}$	$V_{13}$	$V_{14}$	$W_3$
	$W_2$	$V_9$	$V_8$	$V_3$	$V_7$	$U_{13}$	$U_{12}$	$U_{11}$	$U_{14}$	$U_9$	$U_{10}$	$V_{18}$	$V_{17}$	$V_{15}$	$V_{16}$	$W_4$

Нумерация функций  $U, V, W$  произвольна, но разбиение на классы  $U, V, W$  эквивалентно разбиению волновых функций на классы с определенным значением проекции спина:



$U$  — спины компенсируются ( $S_z=0$ ),

$V$  — среднее значение  $S$  ( $S_z=\pm 1$ ),

$W$  — все электроны имеют одинаковый спин ( $S_z=\pm 2$ ).

Так как оператор энергии не содержит спиновых переменных, то матричные элементы между состояниями с разной мультиплетностью (разным  $S$ ) равны нулю, и матрица энергии разобьется на блоки, соответствующие всем мультиплетностям системы, т. е. уравнения для триплетных и синглетных состояний можно решать отдельно. При данном  $S$  величина энергии не зависит от  $S_z$  — проекции спина на ось  $z$ , поэтому уровень энергии можно вычислять с собственными функциями оператора  $S_z$ , принадлежащими любой проекции  $S_z$ . Это сильно уменьшает количество матричных элементов, которые следует вычислять. Как и в задаче о молекуле водорода, нам необходимо найти энергии синглетного ( $E_s$ ) и триплетного ( $E_t$ ) состояний, и тогда эффективный обменный интеграл будет равен

$$J_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} (E_s - E_t). \quad (2.9.5)$$

Для нахождения энергий  $E_s$  и  $E_t$  требуется построение собственных функций оператора  $\hat{S}^2$  для  $S=1$  и  $S=0$ , при этом можно использовать набор собственных функций  $U$ , соответствующих собственным значениям  $S_z=0$ . Тогда получается 5 правильных линейных комбинаций из функций типа  $U$  для синглета и 7 для триплета:

$$\begin{aligned} {}^0U_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_1 - U_2), \\ {}^0U_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_3 - U_4 - U_6 - U_7), \\ {}^0U_3 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (U_3 + U_4 - 2U_5 + U_6 - U_7 - 2U_8), \\ {}^0U_4 &= \frac{1}{2} (U_9 - U_{10} + U_{12} - U_{13}), \\ {}^0U_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (U_9 - U_{10} - 2U_{11} - U_{12} - U_{13} - 2U_{14}); \\ {}^0V_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_1 + U_2), & {}^0V_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_3 - U_6), \\ {}^0V_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_4 - U_7), & {}^0V_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_5 - U_8), \\ {}^0V_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_9 - U_{12}), & {}^0V_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_{10} - U_{13}), \\ {}^0V_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (U_{11} - U_{14}). \end{aligned} \quad (2.9.6)$$

Полные волновые функции триплета и синглета записываем в виде линейной комбинации базисных функций  ${}^0V_k$  и  ${}^0U_k$ :

$$\Psi_t = \sum_{k=1}^7 a_k {}^0V_k, \quad \Psi_s = \sum_{k=1}^5 C_k {}^0U_k. \quad (2.9.7)$$

Подставляя их в основное волновое уравнение  $H\psi = E\psi$ , получаем

Таблица 2.5  
Значения матричных элементов для синглетного уровня

	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$U_4$	$U_5$
$U_1$	B		$\rho\sqrt{2}$		$\rho\sqrt{2}$
$U_2$		$h_{11}$	$h_{12}$		
$U_3$	$\rho\sqrt{2}$	$h_{12}$	$h_{22}$		
$U_4$				$h_{11}$	$-h_{12}$
$U_5$	$\rho\sqrt{2}$			$-h_{12}$	$h_{22}$

секулярные уравнения 7-го и 5-го порядка. В табл. 2.5 приведены значения матричных элементов для синглета, где

$$h_{11} = E_1 - J' + J + \frac{J_0}{2} - E_s,$$

$$h_{22} = E_1 + J' - J - \frac{J_0}{2} - E_s,$$

$$h_{12} = \frac{\sqrt{3}}{2} J_0; \quad B = E_0 - 2J_0 - E_s;$$

$$E_0 = 2E_0^d - 2E_0^p + C_{pp} + 4C_{pd},$$

$$E_1 = 2E_0^d + E_0^p + E_0^{d'} - C_{dd'} + C_{pd'} + 2C_{pd},$$

$E_0^i$  — собственные энергии электронов,  $C_{ij}$  — кулоновские интегралы,

$$J = J_{pd} = \langle dp | \hat{H} | pd \rangle$$

обменный интеграл между  $p$ - и  $d$ -орбиталями O и Mп,

$$J_0 = J_{dd'} = \langle d'd | H | dd' \rangle$$

обменный интеграл между  $d$ - и  $d'$ -орбиталями в атоме Mп,

$$J' = J_{pd'} = \langle d'p | H | pd' \rangle$$

обменный интеграл между  $p$ - и  $d'$ -орбиталями,

$$\rho = \int \Psi_p^*(r) \hat{H}(r) \Psi_{d'}(r) dr$$

интеграл переноса электрона между  $p$ -орбиталью кислорода и возбужденной  $d$ -орбиталью марганца.

Подобное уравнение 7-го порядка может быть получено для триплетного уровня.

Решение таких уравнений удобно проводить с помощью метода Лёвдина [36], который получил формулу для приближенного вычисления корней

$$\begin{aligned}
 E = & H_{11} + \frac{1}{E_0 - E_1} \sum_{\alpha} H_{1\alpha}^2 + \\
 & + \frac{1}{(E_0 - E_1)^2} \left\{ \sum_{\alpha\beta} H_{1\alpha} H'_{\alpha\beta} H_{\beta 1} - \sum_{\alpha} H_{1\alpha}^2 (\tilde{H}_{11} - \tilde{H}_{\alpha\alpha}) \right\} + \\
 & + \frac{1}{(E_0 - E_1)^3} \left\{ \sum_{\alpha\beta\gamma} H_{1\alpha} H'_{\alpha\beta} H'_{\beta\gamma} H_{\gamma 1} - \sum_{\alpha\beta} H_{1\alpha} H'_{\alpha\beta} H_{\beta 1} [(\tilde{H}_{11} - \tilde{H}_{\alpha\alpha}) + \right. \\
 & \left. + (\tilde{H}_{11} - \tilde{H}_{\beta\beta})] - \sum_{\alpha} H_{1\alpha}^2 \left[ \sum_{\alpha} H_{1\alpha}^2 + (\tilde{H}_{11} - \tilde{H}_{\alpha\alpha})^2 \right] \right\}, \quad (2.9.8)
 \end{aligned}$$

где

$$\tilde{H}_{\alpha\alpha} = H_{\alpha\alpha} - E_1, \quad \tilde{H}_{11} = H_{11} - E_0, \quad H'_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta} - H_{\alpha\alpha}.$$

Суммирование здесь ведется по  ${}^0U_2 - {}^0U_5$  для синглета и по  ${}^0V_2 - {}^0V_7$  для триплета.

Формула (2.9.8) дает поправку к энергии  $E_0$  в виде ряда по обратным степеням  $(E_0 - E_1)$ , т. е. в виде ряда теории возмущений.

Пользуясь формулой (2.9.8), можно вычислить энергии синглетного и триплетного уровней

$$\begin{aligned}
 E_s = & [E_0 - 2J] + \frac{4\rho^2}{E_0 - E_1} + \frac{4\rho^2}{(E_0 - E_1)^2} \left( J' + J - \frac{1}{2} J_0 \right) + \\
 & + \frac{4\rho^2}{(E_0 - E_1)^3} \left[ \frac{3}{4} J_0^2 - 4\rho^2 + \left( J' + J - \frac{1}{2} J_0 \right)^2 \right], \quad (2.9.9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_t = & [E_0 - 2J] + \frac{4\rho^2}{E_0 - E_1} + \frac{4\rho^2}{(E_0 - E_1)^2} \left( J' + J - \frac{1}{2} J_0 \right) + \\
 & + \frac{4\rho^2}{(E_0 - E_1)^3} \left[ \frac{3}{4} J_0^2 - 4\rho^2 + \left( J' + J - \frac{1}{2} J_0 \right)^2 + 2J(J_0 - J) \right]. \quad (2.9.10)
 \end{aligned}$$

Составляя разность  $E_s - E_t$ , находим величину эффективного обменного взаимодействия согласно (2.9.5):

$$J_{\text{эфф}} = - \frac{4\rho^2}{(E_0 - E_1)^3} J_{pd} (J_{dd'} - J_{pd}). \quad (2.9.11)$$

Видно, что обменное взаимодействие проявляется только в 4-м порядке теории возмущений.

Формула Крамерса—Андерсона (2.9.11) была получена в предположении, что внутриатомный обменный интеграл  $J_{dd'}$  много меньше, чем разность уровней  $E_1 - E_0$ , однако в действительности это величины одинакового порядка, так как интеграл, описывающий хундовский обмен, может быть достаточно велик. В этом случае необходимо включить внутриатомный обмен в основное состояние, и вместо одного возбужденного состояния нужно рассматривать два состояния

$$E^+ = E_1 - J_{dd'}, \quad E^- = E_1 - J_{dd'},$$

тогда  $E_{\uparrow\downarrow} = E_0 - E^+$  — увеличение энергии при переходе  $p$ -электрона на пустую орбиту  $d'$  марганца с ориентацией спина антипараллельно спину электрона, находящегося на  $d$ -орбите,  $E_{\uparrow\uparrow} = E_0 - E^-$  — то же, но для  $\uparrow\uparrow$  ориентации спинов  $d$ - и  $d'$ -электронов.

Для эффективного обменного взаимодействия в этом случае можно получить выражение

$$J_{\text{эфф}} = \rho^2 J_{pd} \left( \frac{1}{E_{\uparrow\downarrow}^2} - \frac{1}{E_{\uparrow\uparrow}^2} \right), \quad (2.9.12)$$

из которого вытекают определенные следствия о знаке и величине  $J_{\text{эфф}}$ .

Если  $J_{pd}$  соответствует нормальной химической связи, предполагающей насыщение спинов, так что  $J_{pd} < 0$ , то знак  $J_{\text{эфф}}$  зависит от соотношения энергий  $E_{\uparrow\downarrow}$  и  $E_{\uparrow\uparrow}$ .

Если  $\uparrow\downarrow$  ориентация спина электронов в ионе металла энергетически более выгодна, чем  $\uparrow\uparrow$ , мы получаем  $J_{\text{эфф}} < 0$  и антиферромагнитную связь между ионами металла. Этот случай осуществляется для магнитных ионов с более чем наполовину заполненной  $d$ -оболочкой, так как в этом случае электрон может перейти в незанятое состояние  $d'$  только со спином, антипараллельным спину уже имевшихся  $d$ -электронов.

Если, наоборот,  $d$ -оболочка заполнена менее чем наполовину, то энергия должна быть минимальной при  $\uparrow\uparrow$  ориентации спина переходящего электрона и уже имевшихся электронов (согласно правилу Хунда) и  $J_{\text{эфф}}$  будет положительным. В этом случае должна осуществляться ферромагнитная связь между ионами металла. Поэтому  $J_{\text{эфф}}$  должно менять знак при переходе от  $\text{Cr}^{2+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$ .

Этот вывод подтверждается экспериментально, так как соединения  $\text{CrS}$ ,  $\text{CrTe}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{VCl}_3$  — ферромагнетики, а  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnTe}$ ,  $\text{MnO}$  — антиферромагнетики, но есть и исключения, например  $\text{CrCl}_3$  — антиферромагнетик.

Абсолютная величина  $J_{\text{эфф}}$  зависит от квадрата интеграла переноса  $\rho$ . Поэтому сильные электроотрицательные ионы связи, у которых перекрытие волновых функций с соседями незначительно, дают малое  $\rho$ , а следовательно, и  $J_{\text{эфф}}$ . Поэтому в последователь-

ности халькогенидов марганца  $MnO$ ,  $MnS$ ,  $MnSe$ ,  $MnTe$ , где электроотрицательность иона связи уменьшается,  $J_{эфф}$  должно возрастать, что действительно наблюдается экспериментально. Такое же соотношение наблюдается для халькогенидов Fe. Из этого правила также имеются исключения.

Существенным в теории Крамерса—Андерсона является вывод о направленности косвенного обменного взаимодействия. Так как распределение электронной плотности  $p$ -орбиты промежуточного иона имеет форму гантели (см. § 1.8), то интеграл переноса  $\rho$ , а следовательно, и  $J_{эфф}$  имеют наибольшие значения в случае выстраивания цепочки  $K-A-K$ , т. е. когда все три иона лежат на одной прямой и имеется максимальное перекрытие волновых функций  $p$ - и  $d$ -электронов.

Мы рассмотрели только эффективную обменную связь для механизма Крамерса—Андерсона, в котором возбужденное состояние цепочки из трех ионов образуется путем перехода  $p$ -электрона кислорода на пустую  $d$ -орбиталь иона Mn. Но существуют и другие возможные возбужденные состояния.

Обобщение теории Андерсона продолжалось главным образом по линии уточнения различных возбужденных состояний четырехэлектронной системы. Например, Слетер [37] рассмотрел поляризационный механизм, в котором косвенная антиферромагнитная связь между электронными спинами катионов устанавливается за счет поляризации зарядового облака внешнего слоя электронной оболочки немагнитного иона. Согласно Слетеру, благодаря обменным эффектам потенциальная энергия электрона понижается, когда он расположен в области пространства, где имеется плотность заряда других электронов с таким же направлением спинов. Поэтому когда, например, в группе  $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$  спины электронов у ионов  $Mn^{2+}$  антипараллельны, то каждый из электронов иона  $O^{2-}$  смещается к тому из ионов  $Mn^{2+}$ , у которого  $p$ -электрон имеет ту же ориентацию спина. При этом общая энергия системы понижается, и, таким образом, за счет поляризации иона  $O^{2-}$  стабилизируется антиферромагнитная связь ионов  $Mn^{2+}$ .

Гудинаф [38] указал, что в ряде соединений важнейшим процессом в формировании обменной связи является одновременный переход двух  $p$ -электронов к соседним катионам, т. е. рассматривалось взаимодействие конфигураций  $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$  и  $Mn^+-O-Mn^+$ .

Анализировался также механизм косвенного обменного взаимодействия в обычной зонной теории, т. е. рассматривался перенос электрона между катионами [39, 40] ( $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^+$ ).

При рассмотрении реальных соединений нужно учитывать, что эффективное обменное взаимодействие является результатом одновременного действия многих механизмов. Знак результирующего сверхобмена будет зависеть от характера участвующих в обмене орбиталей.

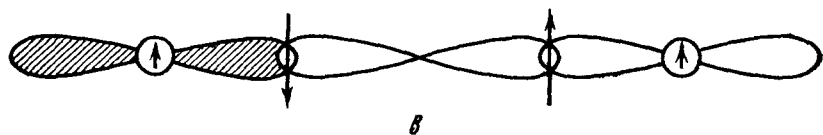
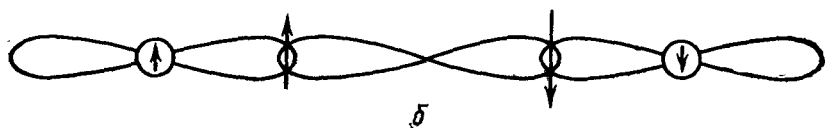
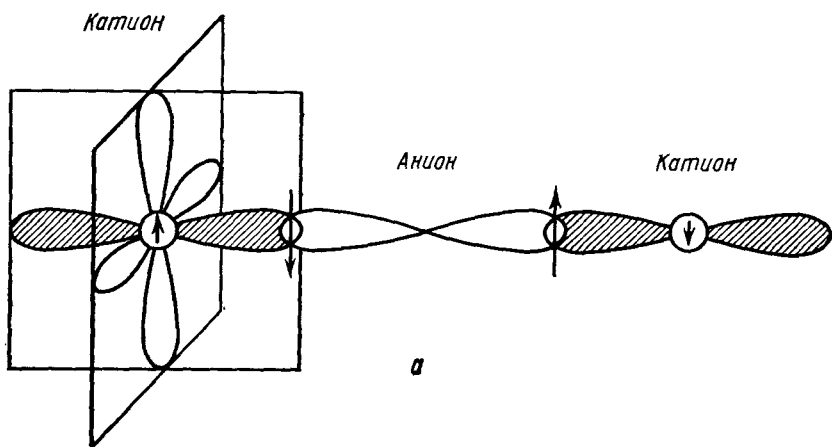


Рис. 2.29. Схематическое изображение механизмов антиферромагнитного (*a* и *б*) и ферромагнитного (*в*) косвенных обменных взаимодействий. 1 — наполовину заполненный уровень, 2 — незаполненный уровень, 3 — спин иона

Например, орбиталь  $p_\sigma$  ортогональна к  $t_{2g}$  (см. § 1.8), но в то же время не ортогональна к  $e_g$ , и поэтому возможен перенос электрона между  $p_\sigma$ -орбиталью и  $e_g$  (но не  $t_{2g}$ )-орбиталью ( $\sigma$ -перенос).

Перенос электрона аналогичным образом может осуществляться между  $p_\pi$ -орбиталью и  $t_{2g}$ -орбиталью ( $\pi$ -перенос).  $\sigma$ -перенос обычно протекает интенсивнее, так как в этом случае больше область перекрытия орбит.

Гудинафом и Канамори [39] были сформулированы полуэмпирические правила определения знака эффективного обменного интеграла, которые верно описывают магнитные структуры большого количества соединений.

1) Связь антиферромагнитна в том случае, когда  $p$ -орбита аниона перекрывает полузаполненные  $d$ -орбиты катионов.

2) Если  $p$ -орбита промежуточного аниона перекрывает своими обоими лепестками две пустые  $d$ -орбиты противоположных катионов, то связь магнитных моментов также антиферромагнитна.

3) Если  $p$ -орбита промежуточного аниона одним своим лепестком перекрывает полузаполненную  $d$ -орбиту катиона, а другим лепестком — пустую  $d$ -орбиту другого катиона, то магнитные моменты катионов связаны ферромагнитно (рис. 2.29).

Простейшими типами соединений, удобными для изучения механизма обменной связи между магнитоактивными ионами, расположенными в октаэдрических узлах, являются соединения типа перовскита, например  $\text{LaMO}_3$  ( $M$  — символ элемента группы железа). Магнитный катин  $M$  расположен в вершинах куба, а магнитно-нейтральные анионы  $\text{O}^{2-}$  лежат приблизительно в центрах ребер куба. Угловые части волновых функций металлического катиона, принадлежащие двукратно вырожденному  $e_g$ -уровню, имеют «лепестки», направленные вдоль ребер куба к соответствующим лепесткам  $p_\sigma$ -функции каждого из шести ближайших к данному иону металла соседних анионов кислорода. Таким образом, орбиты двух ближайших ионов металла перекрываются с двумя противоположными «лепестками» гантелевидной  $p_\sigma$ -орбиты лежащего между ними аниона. Характер косвенного обменного взаимодействия должен зависеть теперь только от степени заполнения  $e_g$ -орбит, которое для различных ионов показано в табл. 2.6.

На рис. 2.30 приведены два типа атомной магнитной структуры, которые возникают в соединениях со структурой типа перовскита и трифторидах. Структура, изображенная на рис. 2.30, *а*, соответствует антиферромагнитной связи между данным ионом металла и всеми его шестью ближайшими соседями. Если принять, что все  $e_g$ -уровни заполнены наполовину, то должна иметь место косвенная связь типа 1, такой тип структуры реализуется для соединений  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$ . С другой стороны, в соединениях  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{CaMO}_3$ ,  $\text{SrF}_3$  все  $e_g$ -уровни оказываются пустыми, и возникает антиферромагнитная связь типа 2.

На рисунке 2.30, *б* приведен пример антиферромагнитной упорядоченной структуры, в которой имеется ферромагнитная связь в

Заполнение  $3d$ -уровней  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -типа электронами с различными направлениями спинов для ионов элементов группы железа, расположенных в октаэдрических и тетраэдрических узлах

Катионы		Ti <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup> Ti <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup> Cr <sup>3+</sup> V <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> Cr <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup> Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>3+</sup> Ni <sup>2+</sup>
Октаэдрические узлы ( $E(e_g) > E(t_{2g})$ )	$e_g$	00	00	00	↑0	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
	$t_{2g}$	↑00	↑↑0	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑	↑↑↓↑	↑↓↑↓↑
Тетраэдрические узлы ( $E(t_2) > E(e)$ )	$t_2$	000	000	↑00	↑↑0	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑
	$e$	↑0	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↓↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓

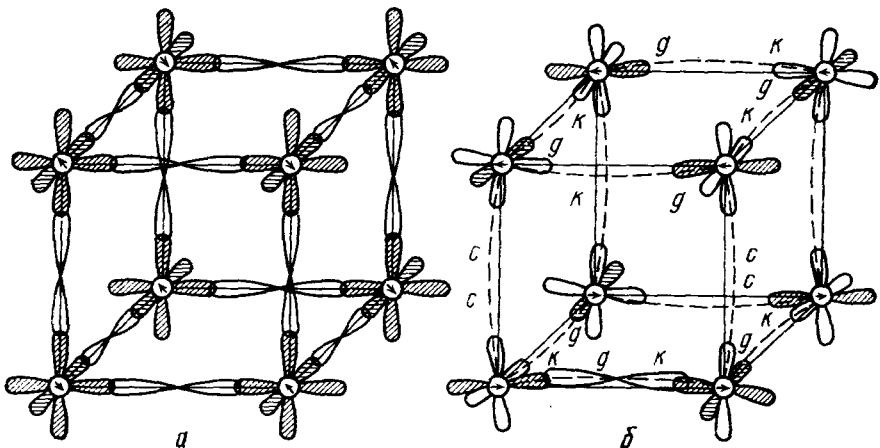


Рис. 2.30. Примеры перекрытия волновых функций  $d$ -состояний в магнитоупорядоченных структурах

горизонтальных плоскостях и антиферромагнитная между плоскостями. Такая структура наблюдается в соединениях  $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$  и  $\text{Mn}^{3+}\text{F}_3$ . В ионе  $\text{Mn}^{3+}$  одно из двух орбитальных состояний  $e_g$  не заполнено, и при полном пространственно упорядоченном распределении волновых функций этих  $e_g$ -уровней возникает ферромагнитная связь в горизонтальных плоскостях, обусловленная косвенной обменной связью типа 3. На рисунке изображена ситуация, когда состояние  $d_{z^2}$  наполовину заполнено, а состояние  $d_{x^2-y^2}$  не заполнено, но такой же результат получается и при обратном предположении. Антиферромагнитная связь между соседними горизонтальными плоскостями при принятых здесь предположениях будет соответствовать механизму косвенной связи типа 2. Предложенное пространственное распределение электронных структур объясняет



рентгенографически обнаруженную неэквивалентность межатомных расстояний  $Mn-F$  в искаженном октаэдре  $MnF_6$ , в котором имеются три пары расстояний  $k=1,8$ ,  $c=1,9$  и  $g=2,1$  Å.

Эти примеры иллюстрируют возможные механизмы косвенного обменного взаимодействия, которые возникают в соединениях с магнитными ионами, расположенными в октаэдрических узлах. Наблюдались также и другие типы антиферро- и ферромагнитного упорядочивания, которые хорошо объясняются с помощью трех типов косвенной связи. Сравнение температур магнитного упорядочивания показывает, что связь, возникающая при участии незаполненных  $e_g$ -состояний, по-видимому, слабее связи, соответствующей случаю наполовину заполненных  $e_g$ -состояний.

Мы рассмотрели примеры, в которых линия  $K-A-K$  является прямой, т. е. случаи  $180^\circ$  соседства катионов. На рис. 2.31 изображено взаимодействие для  $90^\circ$  соседства катионов  $Ni^{2+}$ . К этому типу принадлежат взаимодействия внутри слоя в слоистых антиферромагнетиках  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ , где внутри слоя спины параллельны ( $J_1 > 0$ ), а моменты слоев антиферромагнитны друг относительно друга ( $J_2 < 0$ ). Магнитные свойства их хорошо описываются допущением, что  $J_1 \gg J_2$ .

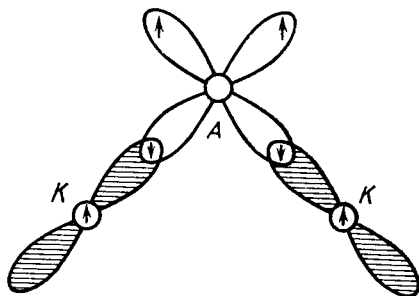


Рис. 2.31

Из сказанного ясно, что рассмотрение пространственного распределения орбиталей, участвующих в косвенной обменной связи, может служить хорошей основой для объяснения причин существования одномерных, линейных и двумерных, слоистых ферромагнетиков.

Приведенные выше полуэмпирические правила Гудинафа—Канамори были переформулированы Андерсоном [41] следующим образом.

1) Когда у двух ионов «лепестки» орбиталей магнитных электронов направлены навстречу друг другу, так что интеграл перекрытия велик, взаимодействие антиферромагнитно.

Здесь можно выделить три случая:

а) для орбиталей  $d_{z^2}$ -ионов в октаэдрическом окружении при  $180^\circ$ -ной ориентации сверхобменное взаимодействие антиферромагнитно и максимально;

б) когда орбиты  $d_{xy}$  находятся в  $180^\circ$ -ной конфигурации относительно друг друга и взаимодействуют через посредство  $p\pi$ -орбиты лиганда, взаимодействие снова антиферромагнитно;

в) антиферромагнитное взаимодействие может возникать и при  $90^\circ$ -ном соседстве, когда один катион имеет заполненную орбиталь

$d_{2z}$ , другой —  $d_{xy}$ , а  $p$ -орбиталь промежуточного аниона является  $p_{\pi}$ -орбиталью для одного и  $p_{\sigma}$ -орбиталью для другого катиона.

2) Когда орбитали катионов ориентированы так, что «соприкасаются» друг с другом, но интеграл перекрытия равен нулю (например, для орбиталей  $d_{2z}$  и  $d_{xy}$  в  $180^\circ$ -ной конфигурации), то взаимодействие ферромагнитно и невелико. Иногда это правило формулируют так: при «контакте» пустой  $d$ -орбиты с заполненной возникает ферромагнитное взаимодействие.

Андерсон [41] рассмотрел те трудности, с которыми сталкивается описанная выше приближенная, модельная теория сверхобмена, и намечил новый подход к решению задачи. Основные трудности теории состоят в следующем.

1) Обмен появляется в довольно высоком (третьем и четвертом) порядке теории возмущения. Его выражение и величина указывают на медленную сходимость ряда теории возмущений.

2) Необходимо учитывать несколько механизмов сверхобмена, которые все сравнимы по величине и могут переходить один в другой при небольших изменениях волновых функций.

3) Не решена проблема ортогональности и правильного выбора волновых функций. Волновые функции иона в твердом теле заметно видоизменяются, и учет этого приносит в теорию много произвольных параметров, например интегралы перекрытия.

Андерсон предложил исходить не из волновых функций свободных ионов, а строить волновую функцию иона, окруженного диамагнитными группами (фактически — ион в диамагнитной решетке).

При построении волновой функции не надо учитывать обменные эффекты со стороны магнитных ионов. То, что эти обменные эффекты не возмущают волновую функцию поля лигандов, следует из анализа экспериментальных данных по сверхтонкому взаимодействию с ядром иона лиганда для разбавленных и концентрированных солей [42] и из других данных. Если волновая функция «одетого» магнитного иона построена, можно перейти к вычислению обменного взаимодействия магнитных ионов, состояния которых определены на первом этапе. Это сложная задача, включающая в себя все «неприятности» вопроса ортогональности. Однако принятое на первом этапе представление о диамагнитной решетке облегчает вычисления.

Расчет взаимодействия ведется теперь уже между самими магнитными ионами без участия промежуточных анионов, влияние которых учтено на первом этапе. Рассмотрение непосредственного перекрытия волновых функций только магнитных ионов снижает различие между тем, что принято называть «прямым» и «косвенным» обменом. В определенном смысле подход Андерсона эквивалентен замене косвенного обмена между магнитными ионами прямым обменом между молекулярными орбиталями, рассмотренными в § 1.9. Можно также сказать, что разделение проблемы обменного взаимодействия на две части аналогично методу эффек-

тивной массы в теории металлов и полупроводников. Там вся проблема взаимодействия электрона с решеткой включается в некоторые параметры, которые определяются экспериментально или вычисляются исходя из фундаментальных принципов, лежащих в основе теории. Здесь также должен появиться ряд аналогичных параметров.

Решение задачи о волновой функции электрона в магнитном ионе приводит к появлению в ее выражении, например, примеси  $p$ -функции аниона, что и является первичной причиной сверхобмена. Физически наиболее важным вопросом является вопрос о том, какие именно функции лиганда смешиваются с  $d$ -функциями катионов.

Для описания магнитного взаимодействия ионов в кристалле Андерсон ввел понятия потенциального и кинетического обмена с тем, чтобы подчеркнуть, что антиферромагнетизм является результатом выигрыша в кинетической энергии, а ферромагнетизм — в потенциальной. Кинетический обмен появляется из-за того, что орбитали, полученные на первом этапе решения задачи, при антипараллельной ориентации спинов не являются ортогональными. Выигрыш энергии при этом можно оценить величиной

$$\Delta E \equiv E(\uparrow\uparrow) - E(\uparrow\downarrow) = -\frac{2b^2(\tau)}{U}, \quad (2.9.13)$$

где  $b(\tau)$  — коэффициент разложения энергии электрона в ряд Фурье,  $\tau$  — вектор решетки,  $U$  — средняя электростатическая энергия отталкивания двух электронов в ионе ( $U \approx 10$  эВ,  $b \sim 0,5 \div 2$  эВ и получаемое расщепление  $\Delta E \approx 100-1000^\circ\text{K}$ ). Энергию (2.9.13) можно записать в форме обменного гамильтониана

$$\Delta E = \sum_{\substack{mm' \\ RR'}} \frac{|b_{R-R'}^{mm'}|^2}{U} \left( -\frac{1}{2} + 2\mathcal{S}_R^m \mathcal{S}_{R'}^{m'} \right), \quad (2.9.14)$$

где  $m, m'$  — номера  $d$ -полос,  $R$  и  $R'$  — узлы решетки.

Из (2.9.14) сразу видно, что если спины в узлах  $R$  и  $R'$  параллельны, то  $\Delta E = 0$ , наоборот, при антипараллельных спинах имеет-ся выигрыш в энергии  $\Delta E \approx -2b^2/U$ .

Поскольку  $|b^2/U| \approx 0,1$ , ряд теории возмущений, приводящий к (2.9.14), сходится быстро. Потенциальный обмен является истинным (гейзенберговским) обменом, содержащим только потенциал межэлектронного взаимодействия, и имеет вид

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{R \neq R' \\ m, m'}} J_{R-R'}^{mm'} \left[ \frac{1}{2} + 2\mathcal{S}_R^{(m)} \mathcal{S}_{R'}^{(m')} \right], \quad (2.9.15)$$

где по аналогии с интегралом внутреннего обмена

$$J_{RR'}^{mm'} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{m'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') \varphi_m(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) d\tau d\tau'. \quad (2.9.16)$$

Обменный интеграл  $J_{RR'}^{mm'}$  всегда положителен, так как его можно записать в виде

$$J_{RR'}^{mm'} = \int \rho_{R-R'}^{*mm'}(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \rho_{R-R'}^{mm'}(r') d\tau d\tau',$$

$$\rho_{R-R'}^{mm'}(r) = \varphi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$$

и рассматривать как собственную кулоновскую энергию распределения «заряда перекрытия»  $\rho$ .

Андерсон считает, что потенциальный обмен в оксидах и флюоридах играет меньшую роль, чем кинетический, и может оказаться главным для орбиталей, ортогональных вследствие симметрии, как, например,  $d_{z^2}$  на одном катионе и  $d_{xy}$  на другом, в силу того, что потенциальный обмен существует даже между орбиталями разной симметрии.

## § 2.10. ОБМЕН ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОНЫ ПРОВОДИМОСТИ.

### ( $s-d$ )-ОБМЕННАЯ МОДЕЛЬ ВОНСОВСКОГО

Обмен через электроны проводимости является одним из основных, известных в настоящее время механизмов обменной связи. Это взаимодействие, безусловно, ответственно за магнитные свойства редкоземельных металлов, их сплавов и соединений, а также за магнетизм сильно разбавленных сплавов металлов, т. е. сплавов, в которых концентрация магнитных ионов очень мала. Покажем, что обмен через электроны проводимости в металлах приводит к дальнедействующей осциллирующей обменной связи.

При рассмотрении ( $s-d$ )-модели или ( $s-f$ )-модели  $d$ - или  $f$ -электроны считают локализованными, а систему  $s$ -электронов коллективизированной. Гамильтониан такой системы может быть записан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{ss} + \hat{H}_{dd} + \hat{H}_{sd}, \quad (2.10.1)$$

где  $\hat{H}_{ss}$  описывает  $s$ -электроны,  $\hat{H}_{dd}$  описывает  $d$ -электроны,  $\hat{H}_{sd}$  описывает взаимодействие между  $s$ - и  $d$ -электронами. Впервые ( $s-d$ )-модель предложили Шубин и Вонсовский [43]. Простейший расчет ( $s-d$ )-модели в рамках приближения молекулярного поля провел Зинер [44]. Энергию прямого  $dd$  (или  $ff$ )-взаимодействия на один узел решетки записывается в виде  $-J_{dd}m_d^2/2$ , где  $J_{dd}$  — энергетический параметр этого взаимодействия,  $m_d$  — среднее значение относительной намагниченности  $d$ -электронов. Энергия ( $s-d$ )-обмена на узел решетки равна  $-J_{sd}m_s m_d$ , где  $m_s$  — средняя относительная намагниченность  $s$ -электронов. Система  $s$ -элек-

тронов сама по себе считается парамагнитной. Подсчитаем добавку к энергии Ферми за счет намагничивания  $s$ -электронов.

Дополнительная энергия намагниченных  $s$ -электронов  $\Delta E = \frac{1}{2} H I_s$ , где  $I_s = \kappa_{\pi} H$  ( $\kappa_{\pi}$  — паулиевская парамагнитная восприимчивость). Тогда энергия на один узел есть

$$\frac{\Delta E}{N} = \frac{1}{2N} \frac{I_s^2}{\kappa_{\pi}} = \frac{N \mu_B^2 m_s^2}{2 \kappa_{\pi}} \equiv \frac{J m_s^2}{2}. \quad (2.10.2)$$

При квадратичном законе дисперсии для энергии  $s$ -электронов

$$\kappa_{\pi} = \frac{3}{2} N \mu_{\text{ат}}^2 / E_F \text{ и } J \sim E_F.$$

Таким образом, полная энергия кристалла на узел, зависящая от  $m_s$  и  $m_d$ ,

$$E(m_s, m_d) = -\frac{1}{2} J_{dd} m_d^2 - J_{sd} m_s m_d + \frac{1}{2} J m_s^2. \quad (2.10.3)$$

Равновесные значения намагниченностей  $m_s$  и  $m_d$  можно искать сразу из условия минимума выражения (2.10.3) и одним из возможных решений будет

$$m_d = m_{d \text{ макс}}, \quad m_s = \frac{J_{sd}}{J} m_d. \quad (2.10.4)$$

В обычных условиях

$$J_{sd}, J_{sf} \sim 10^{-13} \text{ эрг}, \quad J \approx \frac{10^{22} \cdot 10^{-40}}{10^{-7}} \sim 10^{-11} \text{ эрг},$$

и отношение  $J_{sd}/J \sim 0,01$ , поэтому подмагничивание парамагнитной системы электронов составляет  $\sim 1\%$  намагниченности внутренних  $d$ - или  $f$ -электронов.

Подставляя (2.10.4) в (2.10.3), находим равновесное значение спиновой части энергии системы  $(s+d)$ -электронов как функции  $m_d$

$$E_{\text{мин}}(m_d) = -\frac{1}{2} \left( J_{dd} + \frac{J_{sd}^2}{J} \right) m_d^2 = -\frac{1}{2} (J_{dd})_{\text{эфф}} m_d^2. \quad (2.10.5)$$

$(J_{dd})_{\text{эфф}} = J_{dd} + J_{sd}^2/J$  представляет собой эффективный параметр обмена  $d$ -электронов. Таким образом,  $(s-d)$ - или  $(s-f)$ -обменное взаимодействие приводит к эффективной обменной связи между внутренними электронами, определяемой косвенным интегралом обмена.

$$J_{\text{косв}} = \frac{J_{sd}^2}{J}. \quad (2.10.6)$$

Критерий ферромагнетизма в данном случае есть  $(J_{sd})_{\text{эфф}} > 0$ . Если  $J_{sd} \approx 0$ , то  $J_{\text{юсв}}$  целиком определяет магнитный порядок в металле, и тогда из (2.10.6) следует, что  $J_{sd}^2/E_F \sim k\theta$ . Следовательно,  $(s-d)$ - или  $(s-f)$ -обменный параметр по порядку величины равен  $J_{sd} \sim (k\theta E_F)^{1/2}$ .

Для количественного изучения проблемы  $(s-f)$ -обмена требуется рассмотрение микроскопической модели.

Взаимодействие  $s$ - и  $f$ -электронов в кристалле можно описывать гейзенберговским обменным интегралом:

$$\hat{H}_{sf} = - \sum_{in} J_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) (\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_n), \quad (2.10.7)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  и  $\hat{\mathbf{S}}_n$ ,  $\mathbf{R}_n$  — операторы спина и радиус-векторы соответственно электрона проводимости и суммарного спина парамагнитного иона в узле  $n$  кристалла,  $J_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$  — обменный интеграл. Спин  $\mathbf{S}_n$  складывается из  $Z$  спинов неспаренных электронов незаполненного  $f$ -слоя.

Если состояния электронов проводимости, не возмущенные  $(s-f)$ -обменом, описывать плоскими волнами, то в представлении вторичного квантования (см. § 2.11) гамильтониан (2.10.7) запишется в виде

$$\hat{H}_{sf} = -2 \sum_n \sum_{\substack{kk' \\ \sigma\sigma'}} \hat{\mathbf{S}}_n \langle \mathbf{k}\sigma | J_{sf}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{\mathbf{S}} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle \hat{a}_{k\sigma}^+ \hat{a}_{k'\sigma'}, \quad (2.10.8)$$

где  $k$  — квазиимпульс электрона проводимости,  $\sigma$  — его спиновая проекция,  $\hat{a}_{k\sigma}^+$  и  $\hat{a}_{k\sigma}$  — фермиевские операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии  $k\sigma$ .

Матричный элемент в (2.10.8) можно переписать в виде

$$\langle \mathbf{k}\sigma | J_{sf}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{\mathbf{S}} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle = N^{-1} \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}_n\} J_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}') \langle \sigma | \hat{\mathbf{S}} | \sigma' \rangle. \quad (2.10.9)$$

Здесь  $J_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  — Фурье-образ  $(s-f)$ -обменного интеграла,  $N$  — число узлов решетки,  $\langle \sigma | \hat{\mathbf{S}}_\alpha | \sigma' \rangle$  — матрицы Паули ( $\alpha = x, y, z$ ).

В представлении, в котором оператор  $\hat{\mathbf{S}}_z$  диагонален, матрицы Паули имеют (в единицах  $\hbar/2$ ) следующие, отличные от нуля матричные элементы:

$$\left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{\mathbf{S}}_z \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = 1, \quad \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{\mathbf{S}}_z \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = -1;$$

$$\left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{\mathbf{S}}_x \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = 1, \quad \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{\mathbf{S}}_x \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = 1;$$

$$\left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{\mathbf{S}}_y \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = -i, \quad \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{\mathbf{S}}_y \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = i.$$

Подставляя (2.10.9) в (2.10.8) и задавая различные значения  $\sigma$  и  $\sigma'$ , находим

$$\hat{H}_{sf} = -N^{-1} \sum_{kk'n} J_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}') \exp i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n \{ \hat{a}_{k-}^+ \hat{a}_{k+} \hat{S}_n^- + \\ + \hat{a}_{k+}^+ \hat{a}_{k-} \hat{S}_n^+ + (\hat{a}_{k-}^+ \hat{a}_{k-} - \hat{a}_{k+}^+ \hat{a}_{k+}) \hat{S}_n^z \}, \quad (2.10.10)$$

где  $\hat{S}_n^\pm = \hat{S}_n^x \pm i\hat{S}_n^y$ , и вместо индексов  $\sigma = \pm 1/2$  стоят просто индексы  $+$  или  $-$ .

$$J_{sf}(kk') = \frac{1}{V} \int \varphi_f^*(r') e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n} V(r - r') \varphi_f(r) dr dr' = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n} I(\mathbf{k}'\mathbf{k}), \quad (2.10.11)$$

где  $V(r - r')$  — потенциал электростатического взаимодействия пары  $s$ - и  $f$ -электронов,  $\varphi_f(r)$  — атомные волновые функции  $f$ -электрона.

Интеграл  $I(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  называют обычно  $(s-f)$ -обменным интегралом. Он описывает обменное взаимодействие  $s$ -электрона с  $f$ -электроном, находящимся в узле, принимаемом за начало отсчета.

Предположим, что прямой  $(f-f)$ -обмен отсутствует, тогда гамильтониан (2.10.1) можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{ss} + \hat{H}_{sf} \quad (2.10.12)$$

и рассматривать  $\hat{H}_{sf}$  как возмущение.

Первая поправка теории возмущения определяется диагональными членами  $\hat{H}_{sf}$

$$E^{(1)} = \langle k\sigma | \hat{H}_{sf} | k^+\sigma \rangle = -\frac{1}{V} \sum_{kn} I(\mathbf{k}\mathbf{k}) S_n^z (n_k^- - n_k^+), \quad n_k^\sigma = \hat{a}_{k\sigma}^+ \hat{a}_{k\sigma}.$$

Если считать, что в нулевом приближении  $s$ -электроны не подмагничены, т. е. энергия  $s$ -электронов не зависит от ориентации спина, то средние значения  $\langle n_k^+ \rangle$  и  $\langle n_k^- \rangle$  равны и среднее значение  $E^{(1)}$  обращается в нуль. Для определения эффективного обменного интеграла между парамагнитными ионами необходимо вычислить вторую поправку к энергии и матричные элементы типа  $\langle k\sigma | \hat{H}_{sf} | k^+\sigma' \rangle$ . Вычисления во втором порядке теории возмущений показывают, что между магнитными ионами, первоначально невзаимодействующими между собой, появляется эффективная обменная связь через электроны проводимости, и гамильтониан (2.10.1)  $(s-f)$ -модели может быть сведен к виду

$$\hat{H} = \sum_{k\sigma} E_k l_{k\sigma} - 2 \sum_{mn} J_{\Phi\Phi}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \hat{S}_m \hat{S}_n, \quad (2.10.13)$$

где

$$J_{\Phi\Phi}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{V^2} \sum_{kk'} \frac{|I(kk')|^2}{E_k - E_{k'}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{R}} f(E_k), \quad (2.10.14)$$

$f(E_k)$  — функция распределения Ферми.

Как видно из (2.10.14), косвенный обменный интеграл определяется тремя факторами: законом дисперсии электронов проводимости  $E_k$ , степени заполнения зоны и зависимостью  $(s-f)$ -обменного интеграла от изменения волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Если положить приближенно  $I(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \text{const} = I$  и принять квадратичный закон дисперсии для электронов проводимости, то можно вычислить явный вид обменного интеграла. Сделаем замену переменных  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{q}$ , тогда

$$J_{\text{эфф}}(R) = \frac{I^2}{V^2} \sum'_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} f(E_{\mathbf{k}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \quad (2.10.15)$$

(штрих у суммы по  $\mathbf{q}$  означает, что  $\mathbf{q} \neq 0$ ). Примем далее, что  $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ , где  $m$  — эффективная масса  $s$ -электрона. Тогда

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q} (2\mathbf{k} \cos \theta + \mathbf{q}), \quad (2.10.16)$$

$$J_{\text{эфф}}(R) = \frac{I^2}{V^2} \frac{2m}{\hbar^2} \sum'_{\mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R})}{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E_{\mathbf{k}})}{2\mathbf{k} \cos \theta + \mathbf{q}}. \quad (2.10.17)$$

Для вычисления этих сумм перейдем к интегралам и используем сферические координаты  $\alpha = \widehat{\mathbf{R}\mathbf{q}}$ ,  $\theta = \widehat{\mathbf{q}\mathbf{k}}$

$$J_{\text{эфф}}(R) = \frac{2mI^2}{V^2 \hbar^2} \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \right)^2 (2\pi)^2 \int_0^\infty q dq \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha e^{i\mathbf{q}\mathbf{R} \cos \alpha} \times \\ \times \int_0^\infty f(E_k) k^2 dk \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2k \cos \theta + q}. \quad (2.10.18)$$

Проинтегрируем сначала по углам  $\theta$  и  $\alpha$

$$\int_0^\pi \sin \alpha e^{i\mathbf{q}\mathbf{R} \cos \alpha} d\alpha = \frac{2 \sin qR}{qR}, \\ \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{2k \cos \theta - q} = \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{2kx + q} = \frac{1}{2k} \ln \left| \frac{2k + q}{2k - q} \right|, \\ J_{\text{эфф}}(R) = \frac{mI^2}{8\pi^4 \hbar^2 R} \int_0^\infty \sin qR dq \int_0^\infty k dk f(E_k) \ln \left| \frac{2k + q}{2k - q} \right|. \quad (2.10.19)$$

Используя табличный интеграл

$$\int_0^\infty \ln \left| \frac{x+a}{x-a} \right| \sin bxdx = \frac{\pi}{b} \sin ab, \quad (2.10.20)$$



получаем

$$J_{\text{эфф}}(R) = \frac{mI^2}{8\pi^3\hbar^2R^2} \int_0^{\infty} k \sin 2kR f(E_k) dk. \quad (2.10.21)$$

При 0°K функция распределения Ферми  $f(E_k)$  имеет вид ступеньки

$$f(E_k) = \begin{cases} 1 & E < E_F, k < k_F, \\ 0 & E > E_F, k > k_F. \end{cases}$$

$k_F$  — импульс на поверхности Ферми, поэтому интеграл в (2.10.21) переходит в

$$\int_0^{k_F} k \sin 2kR dk = \frac{1}{4R^2} (\sin 2k_FR - 2k_FR \cos 2k_FR),$$

и окончательно получаем

$$J_{\text{эфф}}(R) = \frac{mI^2}{8\pi^3\hbar^2R^2} \frac{1}{4R^2} (\sin 2k_FR - 2k_FR \cos 2k_FR). \quad (2.10.22)$$

Введем функцию Рудермана—Киттеля (рис. 2.32)

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}. \quad (2.10.23)$$

Тогда

$$J_{\text{эфф}}(R) = -\frac{I^2}{E_F} \frac{k_F^6}{\pi^3} F(2k_FR), \quad (2.10.24)$$

где  $E_F$  — энергия Ферми для электронов проводимости. Поскольку  $k_F^3 = 3\pi^2 n_s$ , то можно записать

$$J_{\text{эфф}}(R) = -9\pi \frac{I^2}{E_F} (n_s)^2 F(2k_FR), \quad (2.10.25)$$

где  $n_s$  — концентрация электронов проводимости.

Эффективное обменное взаимодействие в виде (2.10.22, 2.10.24, 2.10.25) было получено в [45] и называется взаимодействием Рудермана—Киттеля—Касуи—Иосида или взаимодействием РККИ.

Взаимодействие РККИ характерно двумя особенностями. Во-первых, оно является дальнодействующим и его амплитуда убывает по степенному закону. Дальнодействие объясняется тем, что взаимодействие РККИ вызвано электронами проводимости, которые движутся по всей решетке. Во-вторых, взаимодействие носит осциллирующий характер, т. е. данный магнитный ион связан со своими соседями попеременно ферро- и антиферромагнитно

(рис. 2.32). Абсолютная величина этого взаимодействия на расстоянии ближайших соседей определяется параметром  $I^2/E_F$ . Обычно  $I \sim 10^{-13}$  эрг,  $E_F \sim 10^{-12}$  эрг, так что параметр косвенного обмена  $I^2/E_F \sim 10^{-14}$  эрг, что соответствует температуре Кюри порядка  $100^\circ\text{K}$ .

Дальнодействующий и осциллирующий характер косвенного обменного взаимодействия между  $4f$ -ионами позволяет понять совокупность специфических магнитных свойств редкоземельных металлов (РЗМ), а также магнитных аномалий их немагнитных характеристик. Первым обобщил теорию РККИ для РЗМ де Жен [46]. В РЗМ интегралом движения является не полный спин атома  $S_n$ , а полный момент  $J_n = S_n + L_n$ .

Поэтому де Жен предложил заменить  $S_n$  в (2.10.7) его проекцией на  $J_n$ , которая равна  $(g-1) J_n$ . Тогда вместо (2.10.7) получаем

$$\hat{H}_{sf} = -2(g-1) \sum_{in} I_{sf} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) (\hat{S}_i \hat{J}_n). \quad (2.10.26)$$

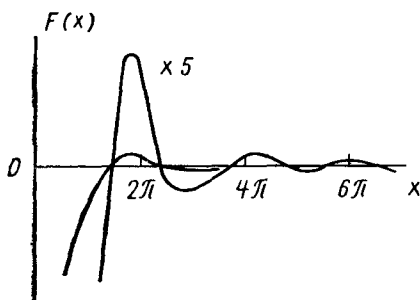


Рис. 2.32

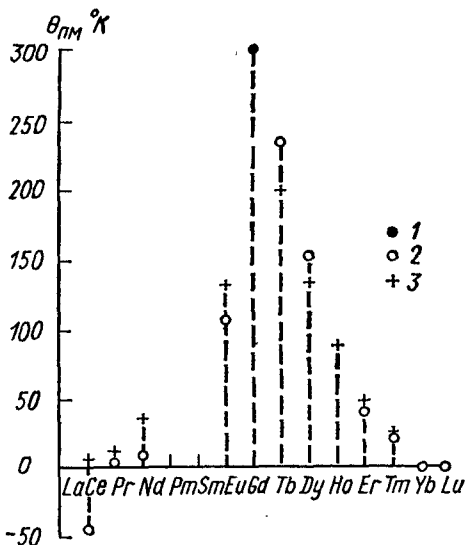


Рис. 2.33. Парамагнитная точка Кюри  $\theta_{PM}$  как функция атомного номера редкоземельного металла. 1 — опорная точка для  $Gd$ , 2 — рассчитанные значения  $\theta_{PM}$  по формуле (2.10.27), 3 — соответствующие экспериментальные значения  $\theta_{PM}$

Используя гамильтониан (2.10.26) в теории молекулярного поля, можно найти точку Кюри для РЗМ:

$$\theta = \frac{3\pi}{4} \left( \frac{n_s}{N} \right)^2 \frac{I^2}{E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_{n=0}^{\infty} F(2k_F R_n). \quad (2.10.27)$$

Явное вычисление суммы дает, как правило,  $\theta > 0$ .

Если считать, что различные РЗМ отличаются друг от друга только значениями  $g$  и  $J$ , а остальные параметры, входящие в (2.10.27), считать постоянными, то можно найти  $\Theta$  для всех редких земель. Де Жен потребовал, чтобы точка Кюри гадолия совпала с экспериментом. При этой нормировке был построен график  $\Theta$  для всех РЗМ (рис. 2.33). Как видно, наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений. Осциллирующий характер косвенного обмена через электроны проводимости в РЗМ приводит к появлению в них спиральных геликоидальных или синусоидальных атомных магнитных структур (см. § 4.6).

### § 2.11. МЕТОД ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

В настоящем параграфе кратко описан математический метод, известный под названием метода вторичного квантования [47]. В методе вторичного квантования совершается переход к новым переменным — числам заполнения, которые определяют число частиц, находящихся в данном квантовом состоянии системы. Этот метод требует введения операторов, действующих на числа заполнения, операторов рождения и уничтожения частиц в данных квантовых состояниях.

Пусть задана система из  $N$  тождественных частиц.

Волновая функция такой системы (в случае статистики Ферми) может быть получена (§ 2.4) в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов, построенных из одночастичных функций электрона в изолированном атоме  $\Psi_{\alpha_i}(q_i)$ , т. е. любая волновая функция может быть представлена в виде

$$\Psi_{эл}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} a(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) \Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}(q_1, \dots, q_N), \quad (2.11.1)$$

где

$$\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}(q_1, \dots, q_N) = (N!)^{-1/2} \sum_p (-1)^p \Psi_{\alpha_1}(q_1) \Psi_{\alpha_2}(q_2) \dots \quad (2.11.2)$$

Суммирование производится по всем  $N!$  перестановкам, и все одночастичные состояния  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$  разные. Множитель  $(-1)^p$  показывает, что нечетные перестановки входят в сумму (2.11.2) со знаком «минус». В силу тождественности частиц не важно, какая частица находится в данном одночастичном состоянии, а важно знать только, занято данное состояние или нет. Поэтому можно

пронумеровать волновые функции с помощью чисел заполнения  $n_\alpha$  при дополнительном условии, что  $\sum n_\alpha = N$ , и представить волновую функцию системы в виде

$$\Psi_{\text{эл}}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{n_\alpha} a(\dots, n_\alpha, \dots) \Psi_{\dots n_\alpha \dots}(q_1, \dots, q_N), \quad (2.11.3)$$

где суммирование производится уже по всем наборам чисел заполнения  $n_\alpha$ , каждое из которых в случае Ферми-частиц может принимать значение 0 или 1.

Представление волновых функций в виде (2.11.3) называется *представлением вторичного квантования*, а функции от чисел заполнения  $a(\dots, n_\alpha, \dots)$  называются волновыми функциями в представлении вторичного квантования.

Аналогичным образом в случае статистики Бозе волновая функция системы  $N$  тождественных частиц может быть представлена в виде

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{n_\alpha} a(\dots, n_\alpha, \dots) \Psi_{\dots n_\alpha \dots}^s(q_1, \dots, q_N), \quad (2.11.4)$$

где

$$\Psi_{n_\alpha}^s(q_1, \dots, q_N) = \left( \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum_p \Psi_{\alpha_1}(q_1) \Psi_{\alpha_2}(q_2) \dots \quad (2.11.5)$$

симметризованное произведение одночастичных функций,  $a(\dots, n_\alpha, \dots)$  — волновые функции в *представлении вторичного квантования*, числа заполнения  $n_\alpha$  могут принимать любые целые положительные значения, а  $\sum n_\alpha = N$ . Если волновые функции в (2.11.2) и (2.11.5) ортонормированы, то

$$\int |\Psi(q_1, \dots, q_N)|^2 dq_1 \dots dq_N = \sum_{n_\alpha} |a(\dots, n_\alpha, \dots)|^2, \quad (2.11.6)$$

следовательно, величину  $|a(\dots, n_\alpha, \dots)|^2$  можно интерпретировать как вероятность пребывания системы в состоянии, характеризующемся данным набором чисел заполнения  $\{\dots, n_\alpha, \dots\}$  одночастичных состояний.

Установим теперь соотношения, по которым операторам в координатном представлении сопоставляются соответствующие операторы в представлении вторичного квантования для Ферми-статистики.

Пусть  $\hat{F}^{(1)}$  есть некоторый симметричный по всем частицам оператор вида

$$\hat{F} = \sum_{\alpha} \hat{f}_{\alpha}^{(1)}, \quad (2.11.7)$$

где  $\hat{f}_\alpha^{(1)}$ —оператор, действующий только на функции от  $q_\alpha$ . Такой оператор, действуя на функцию  $\Psi_{\dots n_\alpha \dots}$ , переводит ее в ту же самую функцию либо в другую, соответствующую изменению состояния одной из частиц. Ввиду этого матричные элементы  $\hat{F}^{(1)}$  по функциям (2.11.2) имеют вид

$$\begin{aligned} \text{диагональные } (\hat{F}^{(1)})_{\dots n_\alpha \dots}^{\dots n_\alpha \dots} &= \sum_\alpha f_{\alpha\alpha}^{(1)} N_\alpha, \\ \text{недиагональные } (\hat{F}^{(1)})_{0_i 1_k}^{1_i 0_k} &= \pm f_{ik}^{(1)}, \end{aligned} \quad (2.11.8)$$

где берется знак плюс или минус в зависимости от четности общего числа частиц в состояниях, находящихся между  $i$ - и  $k$ -состояниями (все одночастичные состояния  $\alpha_1, \dots, \alpha_N$  пронумерованы в фиксированной последовательности), а

$$f_{ik}^{(1)} = \int \Psi_{n_i}^*(q) f^{(1)} \Psi_{n_k}(q) dq. \quad (2.11.9)$$

Введем операторы  $\hat{a}_i$  с матричными элементами

$$\hat{a}_{1_i}^{0_i} = \hat{a}_{0_i}^{+1_i} = (-1)^{\sum_{l=1}^{i-1} n_l}. \quad (2.11.10)$$

С помощью этих операторов можно записать

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ik} f_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k. \quad (2.11.11)$$

Действительно, матричные элементы этого оператора совпадают с (2.11.8). Это и есть представление оператора  $\hat{F}^{(1)}$  в представлении вторичного квантования. Оператор  $\hat{a}_i^+$  ( $\hat{a}_i$ ) носит название оператора рождения (уничтожения) частиц, так как, действуя на функцию от чисел заполнения  $\psi(n_i)$ , он увеличивает (уменьшает) на единицу число частиц в состоянии  $i$ :

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \psi(n_i) &= (-1)^{\sum_{l=1}^{i-1} n_l} \delta(n_i) \psi(n_i - 1), \\ \hat{a}_i^+ \psi(n_i) &= (-1)^{\sum_{l=1}^{i-1} n_l} \delta(1 - n_i) \psi(n_i + 1). \end{aligned} \quad (2.11.12)$$

Из (2.11.12) видно, что действие оператора  $\hat{a}_i$  на функцию с  $n_i=0$  дает нуль, это означает, что нельзя уничтожить частицу в незанятом состоянии. Действие Ферми-оператора  $\hat{a}_i^+$  на функцию с аргументом  $n_i=1$  также равно нулю в соответствии с тем, что в данном состоянии не может находиться более одной Ферми-частицы.

Действуя последовательно операторами  $\hat{a}_i^+$  и  $\hat{a}_i$  на некоторую функцию от чисел заполнения  $\psi(n_i)$ , легко получить перестановочные соотношения:

$$\begin{aligned} \{\hat{a}_i^+, \hat{a}_j\} &\equiv \hat{a}_i^+ \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i^+ = \delta_{ij}, \\ \{\hat{a}_i \hat{a}_j\} &= \{\hat{a}_j^+ \hat{a}_i^+\} = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_i = n_i. \end{aligned} \quad (2.11.13)$$

Таким образом, Ферми-операторы вторичного квантования являются антикоммутирующими.

Аналогичные операторы рождения и уничтожения частиц могут быть введены и в случае частиц, подчиняющихся статистике Бозе.

Матричные элементы  $\hat{F}^{(1)}$  по функциям (2.11.4) в этом случае имеют вид:

$$\begin{aligned} \text{диагональные } (\hat{F}^{(1)})_{\dots n_{\alpha} \dots}^{\dots n_{\alpha} \dots} &= \sum_{\alpha} f_{\alpha\alpha}^{(1)} n_{\alpha}, \\ \text{недиагональные } (\hat{F}^{(1)})_{n_{i-1} n_k}^{n_i n_{k-1}} &= f_{ik}^{(1)} \sqrt{n_i n_k}. \end{aligned} \quad (2.11.14)$$

Оператор  $F^{(1)}$  можно представить в виде (2.11.11), если ввести операторы  $\hat{\beta}_i$ , которые уменьшают на единицу число частиц в состоянии  $i$  и имеют матричные элементы

$$(\hat{\beta}_i)_{n_i}^{n_i-1} = \sqrt{n_i}, \quad (2.11.15)$$

и операторы  $\hat{\beta}_i^+$ , которые увеличивают на единицу число частиц в состоянии  $i$  и обладают следующими матричными элементами:

$$(\hat{\beta}_i^+)_{n_i-1}^{n_i} = [(\hat{\beta}_i)_{n_i}^{n_i-1}]^* = \sqrt{n_i}. \quad (2.11.16)$$

Согласно формулам (2.11.15) и (2.11.16) произведения  $\hat{\beta}_i^+$  и  $\hat{\beta}_i$  представляют собой диагональные операторы

$$\hat{\beta}_i^+ \hat{\beta}_i = n_i, \quad \hat{\beta}_i \hat{\beta}_i^+ = n_i + 1, \quad (2.11.17)$$

и далее можно получить перестановочные соотношения для операторов  $\hat{\beta}_i$ :

$$\begin{aligned} [\hat{\beta}_i \hat{\beta}_j^+] &\equiv \hat{\beta}_i \hat{\beta}_j^+ - \hat{\beta}_j^+ \hat{\beta}_i = \delta_{ij}, \\ [\hat{\beta}_i \hat{\beta}_j] &= [\hat{\beta}_j^+ \hat{\beta}_i^+] = 0. \end{aligned} \quad (2.11.18)$$

Таким образом, Бозе-операторы вторичного квантования коммутируют.

На языке вторичного квантования симметризованный оператор

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{ab} \hat{f}_{ab}^{(2)} \quad (2.11.19)$$

(двухчастичный оператор  $\hat{f}_{ab}^{(2)}$  действует на функции от  $q_a$  и  $q_b$ ) имеет вид

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{iklm} \hat{f}_{iklm}^{(2)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \hat{a}_m \quad (2.11.20)$$

(статистика Ферми),

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{iklm} \hat{f}_{iklm}^{(2)} \hat{\beta}_i^+ \hat{\beta}_k^+ \hat{\beta}_l \hat{\beta}_m \quad (2.11.21)$$

(статистика Бозе), где

$$\hat{f}_{iklm}^{(2)} = \int \psi_i^*(q_1) \psi_k^*(q_2) \hat{f}^{(2)} \psi_l(q_1) \psi_m(q_2) dq_1 dq_2.$$

Гамильтониан, интересующий нас, при учете только парных взаимодействий

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \Delta_j + \sum_{ij} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i) + \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}),$$

$\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор  $j$ -того электрона,  $\mathbf{R}_i$  — фиксированный радиус-вектор  $i$ -того ядра, может быть записан через операторы  $\hat{a}_i$  в виде

$$H = \sum_{ik} H_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \sum_{iklm} V_{iklm}^{(2)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \hat{a}_m, \quad (2.11.22)$$

где

$$H^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + G(r_i).$$

Если в качестве  $\psi_i$  выбраны собственные функции гамильтониана  $H_i$ , то первый член в (2.11.22) равен сумме энергий одночастичных состояний

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_i E_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i = \sum_i E_i \hat{N}_i. \quad (2.11.23)$$

## § 2.12. ТЕОРИЯ СПИНОВЫХ ВОЛН ПО МЕТОДУ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

Рассмотрим кристалл, в узлах (с радиус-вектором  $\mathbf{f}$ ) решетки которого находятся атомы с незамкнутой электронной оболочкой. Пусть между электронами оболочки действует рассел-саундерсовская связь, поэтому атому в целом можно сопоставить спиновое квантовое число  $\sigma$  и орбитальное  $\lambda$ . Тогда в представлении вторичного квантования гамильтониан системы можно записать, учитывая ортогональность спиновых функций, в виде

$$\hat{H} = \Sigma H^{(1)}(f\lambda, f'\lambda') \hat{a}_{f\lambda\sigma}^+ \hat{a}_{f'\lambda'\sigma} + \\ + \frac{1}{2} \sum V(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2; f_1'\lambda_1'; f_2'\lambda_2') \hat{a}_{f_1\lambda_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\lambda_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1'\lambda_1'\sigma_1} \hat{a}_{f_2'\lambda_2'\sigma_2}. \quad (2.12.1)$$

Первое слагаемое в (2.12.1) (бинарная форма операторов второго квантования) легко диагонализуется с помощью преобразования Фурье-операторов  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$  (см. ниже), и мы должны получить результат одноэлектронной теории металлов  $E = \sum_k E_{k\sigma} n_{k\sigma}$ ,

причем собственными функциями гамильтониана  $H^{(1)}$  будут блоховские функции (см. 2.11.23). Нас будет интересовать второе слагаемое, учитывающее взаимодействие электронов и обуславливающее появление ферромагнетизма.

Если пренебречь переходами между различными орбитальными состояниями электронов, а также образованием полярных состояний (когда в состоянии с данным  $\lambda$  находится больше одного электрона с  $\sigma = +1/2$  или  $-1/2$ ), что выражается условием гомеоплярности

$$\sum_{\sigma} \hat{a}_{f\lambda\sigma}^+ \hat{a}_{f\lambda\sigma} = 1,$$

то (2.12.1) упрощается и принимает вид

$$\hat{H} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{f_1\lambda_1 \neq f_2\lambda_2} J(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) \hat{a}_{f_1\lambda_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\lambda_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1\lambda_1\sigma_1} \hat{a}_{f_2\lambda_2\sigma_2}, \quad (2.12.2)$$

где  $J(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) \equiv V(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2; f_1\lambda_1; f_2\lambda_2)$  — обменный интеграл между состояниями  $f_1\lambda_1$  и  $f_2\lambda_2$ . Кулоновское самовзаимодействие мы отсюда исключили:  $f_1 \neq f_2$ .

Поскольку орбитальные переходы считаются запрещенными, то единственными динамическими переменными являются спиновые переменные, поэтому гамильтониан (2.12.2) можно выразить только через операторы спинов. По Боголюбову (см. [48]), эти операторы связаны с операторами  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$  соотношениями

$$\hat{S}_{f\lambda}^x = \frac{1}{2} (\hat{a}_{f\lambda-1/2}^+ \hat{a}_{f\lambda+1/2} + \hat{a}_{f\lambda+1/2}^+ \hat{a}_{f\lambda-1/2}), \\ \hat{S}_{f\lambda}^y = \frac{i}{2} (\hat{a}_{f\lambda+1/2}^+ \hat{a}_{f\lambda-1/2} - \hat{a}_{f\lambda-1/2}^+ \hat{a}_{f\lambda+1/2}), \\ \hat{S}_{f\lambda}^z = \frac{1}{2} (\hat{a}_{f\lambda-1/2}^+ \hat{a}_{f\lambda-1/2} - \hat{a}_{f\lambda+1/2}^+ \hat{a}_{f\lambda+1/2}). \quad (2.12.3)$$



Справедливость (2.12.3) доказывается проверкой соотношений коммутации. Докажем, например, что

$$[\widehat{S}_{f\lambda}^x, \widehat{S}_{f\lambda}^y] = i\widehat{S}_{f\lambda}^z. \quad (2.12.4)$$

Вычислим:

$$\begin{aligned} \widehat{S}_{f\lambda}^x \widehat{S}_{f\lambda}^y &= \frac{i}{4} \left( \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}} - \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}} - \right. \\ &- \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}} \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}} + \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}} \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}} \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}} - \\ &\left. - \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}} \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda+\frac{1}{2}} \right) = \\ &= \frac{i}{4} \left[ n_{f\lambda-\frac{1}{2}} \left( 1 - n_{f\lambda+\frac{1}{2}} \right) - n_{f\lambda+\frac{1}{2}} \left( 1 - n_{f\lambda-\frac{1}{2}} \right) \right] = \frac{i}{2} \widehat{S}_{f\lambda}^z. \end{aligned} \quad (2.12.5)$$

Аналогично получаем, что

$$\widehat{S}_{f\lambda}^y \widehat{S}_{f\lambda}^x = -\frac{i}{2} \widehat{S}_{f\lambda}^z, \quad (2.12.6)$$

т. е. справедливость (2.12.4) доказана. Из (2.12.5) и (2.12.6) следует также, что  $\widehat{S}_{f\lambda}^y \widehat{S}_{f\lambda}^x + \widehat{S}_{f\lambda}^x \widehat{S}_{f\lambda}^y = 0$ . Аналогичным образом можно проверить все соотношения коммутации для операторов спина.

Используя (2.12.4) и условие гомеоплярности, можно получить ряд полезных соотношений, связывающих Ферми-операторы вторичного квантования и спиновые операторы:

$$\begin{aligned} \widehat{a}_{f,\lambda+\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f,\lambda+\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} (1 - \widehat{S}_{f\lambda}^z); & \widehat{a}_{f,\lambda-\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f,\lambda-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} (1 + \widehat{S}_{f\lambda}^z), \\ \widehat{a}_{f,\lambda-\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f,\lambda+\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} (\widehat{S}_{f\lambda}^x - i\widehat{S}_{f\lambda}^y) = \frac{1}{2} \widehat{S}_{f\lambda}^+, \\ \widehat{a}_{f,\lambda+\frac{1}{2}}^+ \widehat{a}_{f\lambda-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} (\widehat{S}_{f\lambda}^x + i\widehat{S}_{f\lambda}^y) = \frac{1}{2} \widehat{S}_{f\lambda}^-, \end{aligned} \quad (2.12.7)$$

где  $\widehat{S}_f^+$  и  $\widehat{S}_f^-$  носят название операторов повышения и понижения спина соответственно.

Заменим теперь произведение Ферми-операторов  $\widehat{a}$  в гамильтониане (2.12.2) на операторы спина. Мы получим четыре члена в  $\widehat{H}$ , придавая  $\sigma$  значения  $(\pm 1/2)$ . Заменяя их на операторы спина из (2.12.7), получаем для  $\widehat{H}$  следующее выражение:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{f_1 \lambda_1 \neq f_2 \lambda_2} J(f_1 \lambda_1; f_2 \lambda_2) \{ (1 + \hat{S}_{f_1 \lambda_1}^z) (1 + \hat{S}_{f_2 \lambda_2}^z) + \\
+ (\hat{S}_{f_1 \lambda_1}^x + i \hat{S}_{f_1 \lambda_1}^y) (\hat{S}_{f_2 \lambda_2}^x - \hat{S}_{f_2 \lambda_2}^y) + (\hat{S}_{f_1 \lambda_1}^y - i \hat{S}_{f_1 \lambda_1}^x) (\hat{S}_{f_2 \lambda_2}^x + i \hat{S}_{f_2 \lambda_2}^y) + \\
+ (1 - \hat{S}_{f_1 \lambda_1}^z) (1 - \hat{S}_{f_2 \lambda_2}^z) \} = U_0 - \sum_{f_1 \lambda_1 \neq f_2 \lambda_2} J(f_1 \lambda_1; f_2 \lambda_2) (\hat{S}_{f_1 \lambda_1} \hat{S}_{f_2 \lambda_2}),
\end{aligned}
\tag{2.12.8}$$

где  $U_0$  не зависит от операторов спина.

Чтобы из (2.12.8) получить обменный гамильтониан, разобьем сумму в (2.12.8) на две части: первая относится к взаимодействиям между атомами  $f_1 \neq f_2$ , а вторая — внутри атомов ( $f_1 = f_2$ ):

$$\hat{H} = U_0 - \sum_{\substack{f_1 \neq f_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} J(f_1 \lambda_1; f_2 \lambda_2) (\hat{S}_{f_1 \lambda_1} \hat{S}_{f_2 \lambda_2}) - \sum_{\substack{f \\ \lambda_1 \neq \lambda_2}} J(f \lambda_1; f \lambda_2) \hat{S}_{f \lambda_1} \hat{S}_{f \lambda_2}.
\tag{2.12.9}$$

Введем еще два предположения. Первое — интегралы обмена между узлами слабо зависят от орбитальных состояний, т. е.

$$J(f_1 \lambda_1, f_2 \lambda_2) \approx J(f_1, f_2) \quad (f_1 \neq f_2),
\tag{2.12.10}$$

и второе — обменная связь электронов внутри атомов (хундовская связь) заметно больше межатомной связи, т. е.

$$|J_0(f \lambda, f \lambda')| \gg J(f_1 \lambda_1; f_2 \lambda_2) \quad (f_1 \neq f_2).
\tag{2.12.11}$$

В силу (2.12.11) можно пренебречь операторным характером последней суммы в (2.12.9) и считать ее постоянной величиной. Считая также обменные интегралы  $J(f_1 \lambda_1; f_2 \lambda_2)$ , не зависящими от орбитальных индексов, можно выразить гамильтониан (2.12.9) через операторы суммарного спина электронных незамкнутых оболочек

$$\hat{S}_f = \sum_{\lambda=1}^z \hat{S}_{f \lambda},
\tag{2.12.12}$$

а именно:

$$\hat{H} = W_0 - \sum_{f_1 \neq f_2} J(f_1 f_2) \hat{S}_{f_1} \hat{S}_{f_2}.
\tag{2.12.13}$$

Это выражение с точностью до обозначений совпадает с гейзенберговским гамильтонианом (2.3.22); этим продемонстрирован приближенный характер его.

Метод решения задачи с гамильтонианом (2.12.13) состоит в том, что после перехода к новым операторам вторичного квантования форма операторов (2.12.2) из физических соображений сводится к бинарной и затем диагонализуется. Используем пре-

образование Холстейна — Примакова и покажем, что в области низких температур обменный гамильтониан можно представить в виде  $\hat{H} = \sum_k E_k \hat{n}_k$ , где  $E_k$  — энергия спиновой волны, а  $n_k$  — чис-

ло возбужденных спиновых волн с данной энергией  $E_k$ . Компоненты векторного оператора спина удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$\begin{aligned} \hat{S}_f^x \hat{S}_f^y - \hat{S}_f^y \hat{S}_f^x &= i \hat{S}_f^z \delta_{ff'}, \\ \hat{S}_f^y \hat{S}_f^z - \hat{S}_f^z \hat{S}_f^y &= i \hat{S}_f^x \delta_{ff'}, \\ \hat{S}_f^z \hat{S}_f^x - \hat{S}_f^x \hat{S}_f^z &= i \hat{S}_f^y \delta_{ff'}, \end{aligned} \quad (2.12.14)$$

где  $f$  — номер узла решетки.

Квадрат оператора спина имеет собственное значение  $S(S+1)$ , а его  $z$ -компонента может принимать только  $2S+1$  значение в представлении, где  $S_z$  диагонален. Это дает следующие соотношения:

$$\hat{S}_f \hat{S}_f = S(S+1), \quad \prod_{r=-S}^S (\hat{S}_f^z - r) = 0. \quad (2.12.15)$$

Вместо операторов  $\hat{S}_f^\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) введем операторы  $\hat{S}_f^\pm = \hat{S}_f^x \pm i \hat{S}_f^y$ ,  $\hat{S}_f^z$ , которые удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\hat{S}_f^+ \hat{S}_f^- - \hat{S}_f^- \hat{S}_f^+ = 2 \hat{S}_f^z \delta_{ff'}, \quad \hat{S}_f^\pm \hat{S}_f^z - \hat{S}_f^z \hat{S}_f^\pm = \mp \hat{S}_f^\pm \delta_{ff'}. \quad (2.12.16)$$

Из (2.12.14) и (2.12.15) следует, что

$$\hat{S}_f^- \hat{S}_f^+ = S(S+1) - \hat{S}_f^z - (\hat{S}_f^z)^2, \quad \hat{S}_f^+ \hat{S}_f^- = S(S+1) + \hat{S}_f^z - (\hat{S}_f^z)^2. \quad (2.12.17)$$

Для случая  $S = 1/2$  из (2.12.17) имеем

$$\hat{S}_f^+ \hat{S}_f^- = \begin{cases} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = 1, & S_z = -\frac{1}{2}; \\ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = 0, & S_z = -\frac{1}{2}; \end{cases}$$

т. е.  $\hat{S}_f^+ \hat{S}_f^- = n_f$ , где  $n_f = 0$  или  $1$ .

Для оператора момента количества движения известны следующие формулы:

$$\hat{S}^+ \psi_S(\sigma) = \sqrt{(S-\sigma)(S+\sigma+1)} \psi_S(\sigma+1), \quad (2.12.18)$$

$$\hat{S}^- \psi_S(\sigma) = \sqrt{(S+\sigma)(S-\sigma+1)} \psi_S(\sigma-1), \quad (2.12.19)$$

$$\hat{S}_z \psi_S(\sigma) = \sigma \psi_S(\sigma), \quad (2.12.20)$$

$\sigma$  — текущая координата  $z$ -компоненты спина,  $S$  — максимальное значение  $z$ -компоненты спина.

Введем оператор спинового отклонения

$$\hat{n}_f = S - \hat{S}_f^z, \quad (2.12.21)$$

собственное значение которого  $S - \sigma \equiv n_f$ . Далее получаем

$$S + \sigma \pm 1 = S \pm (S - n_f) + 1 = 2S(1 - n_f/2S), \quad (2.12.22)$$

$$\hat{S}_f^+ \psi_S(S - n_f) = \{n_f 2S(1 - n_f/2S)\}^{1/2} \psi_S(S - n_f + 1), \quad (2.12.23)$$

обозначим  $\psi_S(S - n_f)$  через  $\psi_S(n_f)$ , так как  $S$  — просто число, а не переменная; тогда

$$\hat{S}_f^+ \psi_S(n_f) = (2S)^{1/2} n_f^{1/2} (1 - n_f/2S)^{1/2} \psi_S(n_f - 1). \quad (2.12.24)$$

Оказывается, что  $n_f$  можно считать Бозе-числами заполнения, которые можно выразить через операторы вторичного квантования рождения и уничтожения одного кванта спинового отклонения. Подставляя  $\hat{b}_f^+ \hat{b}_f = n_f$  в формулу (2.12.24), где  $\hat{b}_f^+$  и  $\hat{b}_f$  удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям (2.11.18), получаем

$$\hat{S}_f^+ = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{\hat{b}_f^+ \hat{b}_f}{2S}\right)^{1/2} \hat{b}_f, \quad (2.12.25)$$

и аналогично для  $\hat{S}_f^-$  можно получить

$$\hat{S}_f^- = (2S)^{1/2} \hat{b}_f^+ \left(1 - \frac{\hat{b}_f^+ \hat{b}_f}{2S}\right)^{1/2}. \quad (2.12.25')$$

Преобразования (2.12.25) были предложены Холстейном и Примаковым [49].

Полный гамильтониан системы в присутствии однородного внешнего поля  $H$  вдоль оси  $z$  и при учете только ближайших соседей может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = W_0 - J \sum_{f,q} \hat{S}_f \hat{S}_{f+q} - 2\mu_0 H \sum_f \hat{S}_f^z, \quad (2.12.26)$$

где  $J$  — обменный интеграл для ближайших соседей, вектор  $q$  соединяет атом  $f$  с его ближайшими соседями,  $\mu_0$  — магнитный момент атома.

В основном ферромагнитном состоянии системы (решетка из  $N$  атомов) имеем

$$\left(\sum_f \hat{S}_f\right)^2 = NS(S+1),$$

$$\sum_f (S_f^z) = NS. \quad (2.12.27)$$

Будем вычислять отклонения от этого основного состояния. Для этого в (2.12.26) заменим спиновые операторы на операторы вторичного квантования с помощью подстановки (2.12.25). При этом мы вводим много нефизических состояний. Оператор числа бозонов  $\hat{n}_f$  имеет произвольно большие собственные значения, в то время как  $S_z = S - n_f$  принимает только  $(2S + 1)$  значений (от  $-S$  до  $+S$ ). Нефизические состояния не будут вносить ошибок в области низких температур, когда число  $\langle n_f \rangle$  мало. Параметром малости является величина  $n_f/2S \ll 1$ .

Перед подстановкой (2.12.25) в (2.12.26) разложим квадратные корни в ряд и перейдем к Фурье-компонентам операторов  $\hat{b}_f^{\pm}$  и  $\hat{b}_f$ , а именно:

$$\begin{aligned}\hat{b}_f^+ &= N^{1/2} \sum_k \exp(ikR_f) \hat{\xi}_k^+, \\ \hat{b}_f &= N^{1/2} \sum_k \exp(-ikR_f) \hat{\xi}_k,\end{aligned}\quad (2.12.28)$$

где  $k$  — волновые векторы в первой зоне Бриллюэна. Перестановочные соотношения для  $\hat{\xi}_k^+$  и  $\hat{\xi}_k$  такие же, как для бозевских операторов рождения и уничтожения

$$\begin{aligned}\hat{\xi}_k \hat{\xi}_{k'}^+ - \hat{\xi}_{k'}^+ \hat{\xi}_k &= \delta_{kk'}, \\ \hat{\xi}_k \hat{\xi}_{k'} - \hat{\xi}_{k'} \hat{\xi}_k &= \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_{k'}^+ - \hat{\xi}_{k'}^+ \hat{\xi}_k^+ = 0.\end{aligned}$$

При получении этих соотношений учитываем, что

$$\sum_f \exp i(k - k') R_f = N \delta_{kk'}.\quad (2.12.29)$$

Для  $\hat{S}_f^z$  имеем после преобразований точную формулу

$$\hat{S}_f^z = S - \hat{b}_f^+ \hat{b}_f = S - N^{-1} \sum_{kk'} \exp [i(k - k') R_f] \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_{k'}.\quad (2.12.30)$$

Можно подсчитать оператор полного отклонения спина решетки

$$\begin{aligned}NS - \sum_f \hat{S}_f^z &= \sum_f \hat{b}_f^+ \hat{b}_f = \sum_{f,k,k'} (N^{-1}) \exp [i(k - k') R_f] \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_{k'} = \\ &= \sum_k \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_k = \sum_k n_k,\end{aligned}\quad (2.12.31)$$

при вычислении используется соотношение (2.12.29). Из (2.12.31) видно, что величину  $\hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_k$  можно рассматривать как оператор числа заполнения состояний  $k$  для ферромагнонов (спиновых волн).

Для  $\widehat{S}^+$  и  $\widehat{S}^-$  получаем приближенные формулы

$$\begin{aligned}\widehat{S}^+ &= (2S)^{1/2} \{ \widehat{b}_f - (\widehat{b}_f^+ \widehat{b}_f \widehat{b}_f) / 4S + \dots \} = \\ &= (2S)^{1/2} \left\{ \sum_k \exp(ikR_f) \widehat{\xi}_k - (4NS)^{-1} \sum_{kk'k''} \exp[i(k-k'-k'')R_f] \widehat{\xi}_k^+ \widehat{\xi}_{k'} \widehat{\xi}_{k''} \right\}, \\ \widehat{S}^- &= (2S)^{1/2} \{ \widehat{b}_f^+ - (\widehat{b}_f^+ \widehat{b}_f^+ \widehat{b}_f) / 4S + \dots \} = (2S)^{1/2} \left\{ \sum_k \exp(-ikR_f) \widehat{\xi}_k^+ - \right. \\ &\quad \left. - (4NS)^{-1} \sum_{kk'k''} \exp[i(k+k'-k'')R_f] \widehat{\xi}_k^+ \widehat{\xi}_{k'}^+ \widehat{\xi}_{k''} \right\}. \quad (2.12.32)\end{aligned}$$

Используя (2.12.30) и (2.12.32), можно выразить гамильтониан (2.12.26) через Бозе-операторы  $\widehat{\xi}_k^+$  и  $\widehat{\xi}_k$ :

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_{\text{обм}} &= -J \sum_{fq} \widehat{S}_f \widehat{S}_{f+q} = -J \left\{ \sum_f \widehat{S}_f^z \widehat{S}_{f+q}^z + \frac{1}{2} (\widehat{S}_f^+ \widehat{S}_{f+q}^- + \widehat{S}_f^- \widehat{S}_{f+q}^+) \right\} = \\ &= -J \sum_{fq} \left\{ (S - n_f)(S - n_{f+q}) + \frac{1}{2} (\widehat{b}_f b_{f+q} + \widehat{b}_f^+ \widehat{b}_{f+q}) \right\} + \dots = \\ &= -NJzS^2 + JS \sum_{fq} [(\widehat{b}_f^+ \widehat{b}_f) + \widehat{b}_{f+q}^+ \widehat{b}_{f+q}] - \frac{J}{2} \sum_{f+q} (\widehat{b}_f \widehat{b}_{f+q}^+ + \widehat{b}_f^+ \widehat{b}_{f+q}) + \mathcal{H}_1, \quad (2.12.33)\end{aligned}$$

де в  $\mathcal{H}_1$  включены все члены более высокого порядка по  $n_f$ . Рассмотрим отдельные члены в (2.12.33):

$$\sum_{fq} (\widehat{b}_f^+ \widehat{b}_f + \widehat{b}_{f+q}^+ \widehat{b}_{f+q}) = 2z \sum_k \widehat{\xi}_k^+ \widehat{\xi}_k, \quad (2.12.34)$$

$$\begin{aligned}\sum_{fq} \widehat{b}_f \widehat{b}_{f+q}^+ &= \frac{1}{N} \sum_{fq} \sum_{kk'} \exp(-ik'R_f) \exp ik(R_f + q) \widehat{\xi}_k \widehat{\xi}_{k'}^+ = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{q, kk'} \sum_f \exp i(k - k') R_f \exp(ikq) \widehat{\xi}_k \widehat{\xi}_{k'}^+ = \sum_q \sum_k \exp(ikq) \widehat{\xi}_k \widehat{\xi}_{k'}^+ \delta_{kk'} = \\ &= \sum_{qk} \exp ikq \widehat{\xi}_k \widehat{\xi}_k^+ = \sum_k \gamma_k \widehat{\xi}_k \widehat{\xi}_k^+. \quad (2.12.35)\end{aligned}$$

Аналогично

$$\sum_{fq} \widehat{b}_f^+ \widehat{b}_{f+q} = \sum_{qk} \exp(-ikq) \widehat{\xi}_k^+ \widehat{\xi}_k = \sum_k \gamma_{-k} \widehat{\xi}_k \widehat{\xi}_k^+, \quad (2.12.36)$$

где

$$\gamma_k = \sum_{q=1}^z \exp(ikq), \quad \sum_k \gamma_k = 0. \quad (2.12.37)$$

Если кристаллическая решетка имеет центр симметрии, то

$$\gamma_k = \gamma_{-k}.$$

Таким образом, для  $\hat{\mathcal{H}}$  получаем выражение

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_k [2JzS(1 + \gamma_k) + 2\mu_0 H] \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_k + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (2.12.38)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_0$  не зависит от операторов спиновых волн, а  $\hat{\mathcal{H}}_1$  включает все высшие порядки этих операторов.

Опуская  $\hat{\mathcal{H}}_0$  и пренебрегая  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , получаем из (2.12.38)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{осм}} = \sum_k E_k \hat{n}_k,$$

где

$$E_k = \hbar\omega_k = 2JzS(1 - \gamma_k) + 2\mu_0 H, \\ \hat{n}_k = \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_k. \quad (2.12.39)$$

Для малых волновых векторов спиновых волн, т. е. при условии  $kq \ll 1$ , величину  $\gamma_k$  можно разложить в ряд и получить

$$2z(1 - \gamma_k) \cong \sum_q (kq)^2, \quad (2.12.40)$$

откуда следует квадратичный закон дисперсии для спиновых волн

$$E_k = 2\mu_0 H + JS \sum_q (kq)^2, \quad (2.12.41)$$

который, как показано в § 2.4, приводит к закону Блоха для температурной зависимости самопроизвольной намагниченности

$$\Delta I(T) \approx \left( \frac{kT}{2SJ} \right)^{3/2}. \quad (2.12.42)$$

Если в разложении (2.12.40) учесть члены более высоких степеней, то в формулах для  $I_s(T)$  появятся члены, содержащие более высокие степени по  $T$ :  $T^{5/2}$ ,  $T^{7/2}$  и т. д.

Мы получили все формулы в спин-волновом приближении, когда учитывались только квадратичные по  $\hat{\xi}_k^+$  и  $\hat{\xi}_k$  члены в гамильтониане и отбрасывались все входящие в  $\hat{\mathcal{H}}_1$  члены, описывающие взаимодействие спиновых волн. Учет этих членов называют учетом динамического взаимодействия спиновых волн.

Еще один род поправок возникает из-за небозевских свойств операторов, из которых построен гамильтониан. Своим происхождением они обязаны особенностям перестановочных соотношений для спиновых операторов — кинематическим свойствам последних. В этом случае говорят о задаче учета кинематического взаимодей-

ствия. Именно с этой задачей связаны специфические трудности квантовой теории магнетизма. В работе Дайсона [50] было показано, что поправки от динамического и кинематического взаимодействия почти точно компенсируются и начинают давать вклад в разложение  $\Delta I(T)$ , только начиная с членов  $\sim T^4$ . Огучи [51] показал, что преобразования Холстейна—Примакова приводят к точному результату лишь при  $S \rightarrow \infty$ , а при конечных  $S$  они не позволяют учесть правильно спиновое взаимодействие. В работе [52] было показано, что все результаты Дайсона можно получить из обменного гамильтониана с помощью введения прямых соотношений между операторами спина и операторами вторичного квантования рождения и уничтожения спиновых волн (преобразования Малеева)

$$\begin{aligned}\hat{S}_f^+ &= (2S)^{1/2} \left( \hat{b}_f - \frac{1}{2S} \hat{b}_f^+ \hat{b}_f \hat{b}_f \right), \\ \hat{S}_f^- &= (2S)^{1/2} \hat{b}_f^+, \quad \hat{S}_f^z = S - \hat{b}_f^+ \hat{b}_f.\end{aligned}\tag{2.12.43}$$



## ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ

### § 3.1. ЭНЕРГИЯ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для магнитоупорядоченных кристаллов характерно то, что магнитные моменты атомов направлены параллельно друг другу внутри хотя и небольших, но макроскопических областей, называемых *доменами*. При этом спины стремятся ориентироваться параллельно друг другу благодаря наличию особой формы кулоновского взаимодействия — обменному взаимодействию (см. § 2.3). Нарушение параллельности спинов вызывается тепловым движением электронов. Кроме того, существуют доменные границы — слои с непараллельными спинами, разделяющие домены с различной ориентацией намагниченности. При образовании доменной структуры и в процессах технического намагничивания определяющую роль играет как раз эта добавка к величине обменной энергии за счет непараллельности спинов, поскольку она сравнима по порядку величины с зеемановской энергией магнетика во внешнем намагничивающем поле.

Вычисление величины обменной энергии в общем случае является чрезвычайно сложной задачей. Ограничимся лишь рассмотрением простейшего случая — парного обменного взаимодействия, т. е. предположим, что наибольший вклад в обменную энергию вносит взаимодействие ближайших соседей и что другими видами взаимодействий можно пренебречь.

Таким образом, мы возвращаемся к двухэлектронной задаче. Ответ нам уже известен. Собственные значения гамильтониана (2.2.1) при  $S \ll 1$  равны

$$\begin{aligned} E_s &= 2E_0 + C + J_{ij}, \\ E_t &= 2E_0 + C - J_{ij}. \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

Нетрудно убедиться, что  $E_s$  и  $E_t$  являются собственными значениями следующего гамильтониана, записанного в форме

$$\hat{H} = 2E_0 + C - \frac{1}{2} J_{ij} - 2J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j. \quad (3.1.2)$$

Преимущество гамильтониана (3.1.2) состоит в том, что с его помощью легко получить выражение для обменной энергии в квазиклассическом приближении. Для этого следует заменить опера-

тор  $\hat{H}$  на энергию  $W_{ij}$  и произведение спиновых операторов  $\hat{S}_i \hat{S}_j$  на скалярное произведение векторов спина. Отбросив независящие от спина постоянные, получим

$$W_{ij} = -2J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j = -2J_{ij} S^2 \cos \varphi_{ij}. \quad (3.1.3)$$

Соответственно полная обменная энергия кристалла при  $J_{ij} = J$  равна

$$W_{\text{обм}} = -2JS^2 \sum_{i>j} \cos \varphi_{ij}. \quad (3.1.4)$$

В ферромагнетиках, как отмечалось выше, векторы спиновых магнитных моментов соседних электронов почти параллельны, т. е. угол  $\varphi$  мал и, следовательно, можно считать  $\cos \varphi_{ij} \cong 1 - \varphi^2/2$ .

Таким образом, добавки к обменной энергии за счет непараллельности спинов в первом приближении равны

$$\Delta W_{ij} = JS^2 \varphi_{ij}^2, \quad (3.1.5)$$

$$\Delta W_{\text{обм}} = JS^2 \sum_{i>j} \varphi_{ij}^2. \quad (3.1.6)$$

При изучении макроскопических свойств ферромагнетиков можно пренебречь дискретностью среды, считая ее непрерывной. В этом случае удобно использовать другое выражение для  $\cos \varphi_{ij}$ .

Пусть  $\mathbf{u}_i$  и  $\mathbf{u}_j$  — единичные векторы, параллельные векторам спиновых моментов, тогда

$$\cos \varphi_{ij} = \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j = \alpha_{1i} \alpha_{1j} + \alpha_{2i} \alpha_{2j} + \alpha_{3i} \alpha_{3j}, \quad (3.1.7)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы векторов спина.  $\mathbf{u}_j$  можно разложить в ряд в окрестности  $\mathbf{u}_i$ , и тогда для слагаемых в (3.1.7) получим

$$\alpha_{li} \alpha_{lj} = \alpha_{li} \left[ \alpha_{li} + \mathbf{r}_{ij} \nabla \alpha_{li} + \frac{1}{2} (\mathbf{r}_{ij} \nabla)^2 \alpha_{li} + \dots \right].$$

При выполнении суммирования в (3.1.4) по ближайшим соседям члены вида  $\sum \mathbf{r}_{ij} \alpha_{ij}$  и  $\sum x_{ij} y_{ij} \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial x_{ij} \partial y_{ij}}$  в кубических кристаллах обращаются в нуль вследствие симметрии, и выражение для этой суммы упрощается ( $\tilde{\Sigma}$  — суммирование по ближайшим соседям):

$$\begin{aligned} \sum_i \cos \varphi_{ij} &= Z + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial x_{ij}^2} \sum_l x_{ij}^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial y_{ij}^2} \sum_l y_{ij}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial z_{ij}^2} \sum_l z_{ij}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{2i} \frac{\partial^2 \alpha_{2i}}{\partial x_{ij}^2} \sum_l x_{ij}^2, \dots \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Так как

$$\sum_i^{\tilde{a}} x_{ij}^2 = \sum_i y_{ij}^2 = \sum_i z_{ij}^2 = \frac{1}{3} \sum_i r_{ij}^2, \quad (3.1.9)$$

то

$$\sum_i \cos \varphi_{ij} = Z + \frac{1}{6} \sum_i r_{ij}^2 u \nabla^2 u. \quad (3.1.10)$$

где  $Z$  — число ближайших соседей.

Второе слагаемое в (3.1.10) как раз и определяет  $\Delta W_{\text{обм}}$ . Полагая  $J_{ij} = J$ , так как суммирование происходит по ближайшим равноудаленным атомам, находим с учетом (3.1.4) и (3.1.10)

$$\Delta W_{\text{обм}} = -\frac{JS^2}{3} \sum_i r_{ij}^2 u \nabla^2 u. \quad (3.1.11)$$

Учитывая, что

$$\nabla^2 (uu) = 2[(\nabla\alpha_1)^2 + (\nabla\alpha_2)^2 + (\nabla\alpha_3)^2] + 2(u\nabla^2 u) = 0,$$

что  $\sum_i r_{ij}^2$  для простой кубической решетки равна  $6a^2$ , и вводя коэффициент  $1/2$ , чтобы не учитывать дважды парные взаимодействия, окончательно получим

$$\Delta W'_{\text{обм}} = JS^2 a^2 [(\nabla\alpha_1)^2 + (\nabla\alpha_2)^2 + (\nabla\alpha_3)^2], \quad (3.1.12)$$

где  $\Delta W'_{\text{обм}}$  — энергия обмена для одной элементарной ячейки.

Разделив (3.1.12) на объем элементарной ячейки  $V = a^3$ , получим плотность обменной энергии

$$F_A = A [(\nabla\alpha_1)^2 + (\nabla\alpha_2)^2 + (\nabla\alpha_3)^2], \quad (3.1.13)$$

где  $A = JS^2/a$ .

Аналогичным образом вычисляются коэффициенты  $A$  для других видов кристаллических решеток:

$$\text{для ОЦК} \quad A = 2JS^2/a, \quad (3.1.14)$$

$$\text{для ГЦК} \quad A = 4JS^2/a. \quad (3.1.15)$$

Оценку порядка величины  $A$ ,  $J$  и молекулярного поля Вейсса  $H_w$  можно сделать по температуре Кюри  $\Theta$ . Вводя молекулярное поле Вейсса с помощью соотношения

$$2S\mu_B H_w = 2ZJS^2,$$

получаем  $H_w = \frac{ZSJ}{\mu_B}$ , где  $Z$  — число ближайших соседей.

С другой стороны, мы можем приравнять в точке Кюри тепловую и обменную энергии:  $\mu_B H_w \cong k\Theta$ , и, следовательно,  $J = k\Theta/ZS$ .

Для железа  $S=1$ ,  $Z=8$  и  $\Theta \cong 1040^\circ\text{K}$ ,  $a=2,86 \cdot 10^{-8}$  см, т. е.  $J \cong 130 k$ ,  $A \cong 1,3 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $H_w \cong 10^7$  Э.

К настоящему времени имеется несколько методов количественного определения обменных констант из данных эксперимента. Первый из них использует закон Блоха (2.4.25), в котором коэффициент при  $T^{3/2}$  равен

$$C = \frac{a}{2S} \left( \frac{k}{2SJ} \right)^{3/2},$$

т. е.

$$J = \frac{k}{2S} \left( \frac{a}{2SC} \right)^{2/3},$$

где для простой кубической решетки  $\alpha=0,1174$ , для ОЦК  $\alpha=0,0587$  и для ГЦК  $\alpha=0,0294$ .

Для железа эксперимент дает  $C=3,5 \cdot 10^{-6}$  и, следовательно,  $J=205 k$  и  $A=2 \cdot 10^{-6}$  эрг/см, для никеля экспериментальные значения  $C=8,6 \cdot 10^{-6}$ ,  $J=230 k$  и  $A=0,34 \cdot 10^{-6}$  эрг/см.

Из других экспериментальных методов можно выделить метод неупругого рассеяния нейтронов [1], который позволяет не только определить величину  $A$ , но также и зависимость энергии спиновых волн от волнового вектора для всей зоны Бриллюэна и температурную зависимость обменных параметров. Следует отметить также метод спин-волнового резонанса, т. е. возбуждение стоячих спиновых волн в тонких пленках электромагнитным СВЧ полем [2], а также метод прямого измерения расщепления спектральных линий магнитоактивных ионов в обменном поле, т. е. наблюдение обменного эффекта Зеемана [3].

Для антиферромагнетиков и слабых ферромагнетиков хорошим методом определения эффективного обменного поля является измерение поперечной магнитной восприимчивости  $\chi_{\perp}$ , поскольку в этом случае коэффициент молекулярного поля  $\omega$  в выражении  $H_w = \omega I$  является параметром, однозначно определяющим величину  $\chi_{\perp}$  (см. § 4.1 и 4.2).

### § 3.2. МАГНИТНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Если в ферромагнетике учитывать только изотропное обменное взаимодействие, то его энергия окажется вырожденной по направлению, т. е. не будет зависеть от ориентации вектора намагниченности относительно кристаллографических осей. В то же время из опыта хорошо известно, что такая зависимость существует, т. е. намагниченность ферромагнитного кристалла стремится ориентироваться вдоль некоторых кристаллографических направлений, называемых легкими осями намагничивания. Для намагничивания кристалла вдоль других направлений приходится прилагать значительные магнитные поля. Существуют направления, вдоль кото-

рых труднее всего намагнитить кристалл, такие направления обычно называют трудными осями намагничивания.

В качестве двух основных причин, приводящих к появлению магнитной кристаллографической анизотропии, следует назвать спин-орбитальное взаимодействие и магнитное дипольное взаимодействие. Если магнитный момент кристалла имеет спиновое происхождение, то его энергия будет зависеть от ориентации вектора намагниченности относительно кристаллографических осей благодаря спин-орбитальному взаимодействию, поскольку орбитальный магнитный момент иона непосредственно связан с решеткой (см. § 1.8 и 2.7). С магнитодипольным вкладом в энергию дело обстоит еще проще. Если рассматривать атомные магнитные моменты кристалла локализованными в узлах решетки и ориентированными параллельно, то полная энергия магнитного дипольного взаимодействия этих моментов будет, вообще говоря, зависеть от ориентации суммарного момента  $I$  относительно кристаллографических осей.

Феноменологические выражения для энергии магнитной кристаллографической анизотропии как функции направляющих косинусов вектора  $I$  можно получить из соображений симметрии. Например, для одноосных кристаллов плотность энергии анизотропии можно представить в виде ряда

$$F_K = \sum_n K_n \alpha^{2n}, \quad (3.2.1)$$

где  $\alpha$  — направляющий косинус  $I$  относительно выделенной оси, а нечетные степени по  $\alpha$  не включаются, так как направления  $\alpha$  и  $-\alpha$  эквивалентны,  $K_n$  — константы кристаллографической анизотропии, не зависящие от  $\alpha$  и определяемые из опыта.

В большинстве случаев хорошее совпадение с опытными данными дает учет первых двух членов ряда

$$F_K = K_0 + K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta. \quad (3.2.2)$$

При  $K_1 < 0$  и  $K_2 = 0$  мы имеем ферромагнетик с легкой осью анизотропии, поскольку минимум энергии при этом соответствует  $\theta = 0$ , т. е. случаю, когда направление вектора намагниченности совпадает с выделенной осью.

При  $K_1 > 0$  и  $K_2 = 0$  мы имеем ферромагнетик с плоскостью осей легкой анизотропии, перпендикулярной выделенной оси кристалла, или, как иногда говорят, легкоплоскостной ферромагнетик, или ферромагнетик типа «легкая плоскость».

Возможны и более сложные случаи. Например, при  $K_1 < 0$ ,  $1 > -K_1/2K_2 > 0$  получается ферромагнетик типа «легкий конус». Для учета анизотропии в «легкой плоскости» или «легком конусе» необходимо введение в (3.2.2) дополнительных членов.

Для кубических кристаллов мы должны учесть эквивалентность направляющих косинусов  $\alpha_i$  относительно трех кристаллографических осей. Комбинация четных степеней направляющих

косинусов наименьшего порядка  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 \equiv 1$  и поэтому опускается. Следующие допустимые комбинации четных степеней направляющих косинусов будут уже четвертого и шестого порядков. Выражение для энергии анизотропии кубического кристалла примет вид

$$F_K = K_0 - K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 - \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2). \quad (3.2.3)$$

Сумму  $\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4$  можно не учитывать, так как ее можно выразить через  $(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)$ , используя тождество  $(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)^2 \equiv 1$ .

В зависимости от соотношений величин и знаков  $K_1$  и  $K_2$  получаются различные частные случаи распределения легких и трудных осей (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Направления легкого, среднего и трудного намагничивания

$K_1$	>0	>0	>0	<0	<0	<0
$K_2$	от $+\infty$ до $-\frac{9}{4}K_1$	от $-\frac{9}{4}K_1$ до $-9K_1$	от $-9K_1$ до $-\infty$	от $-\infty$ до $\frac{9}{4} K_1 $	от $\frac{9}{4} K_1 $ до $9 K_1 $	от $9 K_1 $ до $+\infty$
Легкое	[100]	[100]	[111]	[111]	[110]	[110]
Среднее	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]	[110]
Трудное	[111]	[110]	[110]	[100]	[100]	[111]

В таблице 3.2 приведены значения констант анизотропии для различных ферромагнитных материалов, при этом особое внимание уделено материалам с рекордно большими значениями констант анизотропии. Для типичных ферромагнетиков приведены усредненные значения констант с использованием результатов различных авторов.

На рисунке 3.1 показаны кривые температурной зависимости констант анизотропии для различных материалов.

Вид кривых намагничивания при направлении поля вдоль различных кристаллографических осей монокристалла в основном определяется кристаллографической анизотропией. Наоборот, из формы этих кривых можно определить константы анизотропии.

На рисунках 3.2—3.4 представлены кривые намагничивания для монокристаллов Fe, Ni и Co в различных кристаллографических направлениях. Форму кривых  $I(H)$  можно качественно объяснить с помощью несложных рассуждений.

## Константы магнитной анизотропии

Состав	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>
Fe	$4,6 \cdot 10^5$
Ni	$(K_2 = 1,5 \cdot 10^5)$ $-5 \cdot 10^4$
Co	$(K_2 = 2,3 \cdot 10^4)$ $4,1 \cdot 10^6$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$(K_2 = 1,0 \cdot 10^6)$ $-1,1 \cdot 10^5$
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$(K_2 = -2,8 \cdot 10^5)$ $-6,2 \cdot 10^4$
Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub>	$+2,9 \cdot 10^6$ (363°K)
Co <sub>1,1</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>	$+1,8 \cdot 10^6$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$-2,8 \cdot 10^4$
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^5$ (78°K)
Tb	$5,5 \cdot 10^8$ (4,2°K)
Dy	$5,5 \cdot 10^8$ (4,2°K)
YFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	$6,5 \cdot 10^3$
TbFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	$6,5 \cdot 10^3$
EuO	$4,4 \cdot 10^5$

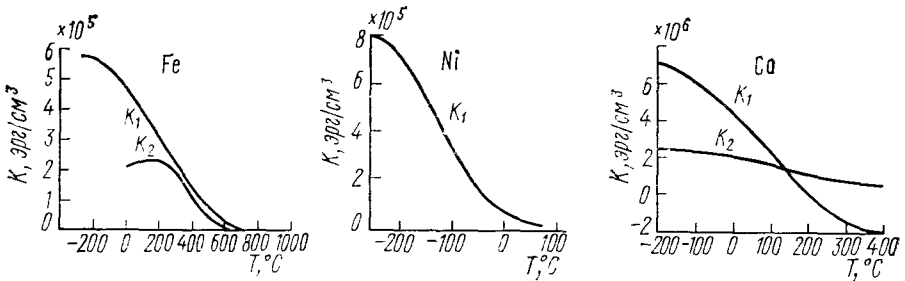


Рис. 3.1. Кривые температурной зависимости констант анизотропии [13]

Рассмотрим, например, кристалл Fe. Если напряженность внешнего магнитного поля равна нулю, векторы намагниченности доменов будут направлены вдоль шести легких направлений  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[00\bar{1}]$ , и полная намагниченность кристалла будет равна нулю. Поскольку все легкие оси эквивалентны, то для того, чтобы ориентировать векторы намагниченности вдоль одной из этих осей, достаточно приложить очень небольшое магнитное поле, так как процессы смещения границ между доменами заканчиваются, как правило, в слабых магнитных полях.

Теперь рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле прилагается вдоль направления  $[110]$ . В слабых магнитных полях за счет процессов смещения векторы  $\mathbf{I}$  будут ориентированы вдоль

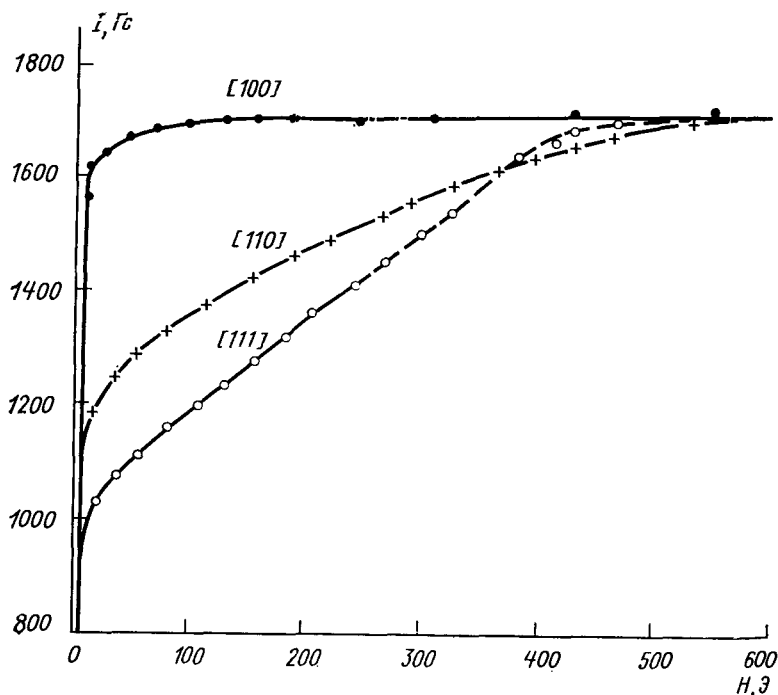


Рис. 3.2. Кривые намагничивания монокристалла Fe в направлениях [100], [110] и [111]

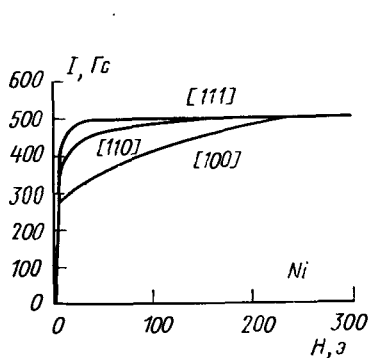


Рис. 3.3. Кривые намагничивания монокристалла Ni в направлениях [100], [110] и [111]

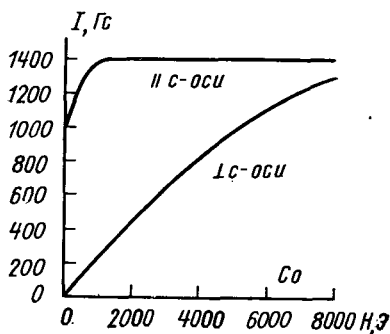


Рис. 3.4. Кривые намагничивания монокристалла Co в направлениях, параллельном и перпендикулярном гексагональной оси



направлений [100] и [010]. Дальнейшее увеличение намагниченности возможно лишь за счет поворота векторов  $I$  доменов к оси [110]. Однако такой поворот требует дополнительной энергии, поэтому насыщение достигается при значительно более сильных полях, зависящих от величины констант анизотропии.

Из сравнения кривых намагничивания кристалла вдоль различных осей можно определить константы анизотропии  $K_1$  и  $K_2$ . Работа обратимого намагничивания кристалла до насыщения вдоль направления  $\alpha_i$  равна  $A_{\alpha_i} = \int_0^{I_s} H dI$ , т. е. площади, ограниченной кривой намагничивания и осью  $I$ . С другой стороны,  $A_{\alpha_i} - A_{\alpha'_i} = \Delta F$ . Поэтому, например, используя (3.2.3), получаем

$$A_{[110]} - A_{[100]} = F_K^{[110]} - F_K^{[100]} = K_1/4. \quad (3.2.4)$$

Отсюда  $K_1 = 4(A_{[110]} - A_{[100]})$  и, зная разность площадей, ограничиваемых кривыми намагничивания вдоль осей [110] и [100], можно определить первую константу анизотропии. Кривая намагничивания для направления [111] позволяет определить вторую константу анизотропии  $K_2$ , так как для направлений [111]

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3} \quad \text{и} \quad A_{[111]} - A_{[100]} = K_1/3 + K_2/27. \quad (3.2.5)$$

Из (3.2.4) и (3.2.5) следует

$$K_2 = 9[3(A_{[111]} - A_{[100]}) - 4(A_{[110]} - A_{[100]})].$$

Для одноосных кристаллов  $A_{[001]} = K_0$ ,  $A_{[100]} = A_{[010]} = K_0 + K_1 + K_2$  и, следовательно,  $K_1 + K_2 = A_{[100]} - A_{[001]}$ .

Другим и, пожалуй, наиболее часто используемым методом измерения констант анизотропии является метод вращающих моментов. Диск, вырезанный из кристалла, помещают в магнитное поле и намагничивают до насыщения в плоскости диска. Диск будет стремиться повернуться таким образом, чтобы направление легкой оси совпало с направлением поля. Вращающий момент в расчете на единицу объема намагниченного диска равен  $L = -\partial F_k / \partial \theta$ .

Зная  $L$ , можно определить константы анизотропии. Пусть, например, диск вырезан из кубического кристалла в плоскости [100], а магнитное поле составляет угол  $\theta$  с направлением [010]. Тогда

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0, \quad \alpha_2 = \cos \theta, \quad \alpha_3 = \sin \theta; \\ F_k &= K_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta = \frac{K_1}{4} \sin^2 2\theta, \\ L_{(100)} &= -\frac{\partial F}{\partial \theta} = -\frac{K_1}{2} \sin 4\theta. \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Зная  $L$  и  $\theta$ , можно легко найти величину  $K_1$ . Для надежности, как правило, измеряют кривую зависимости вращающего момента в широком диапазоне углов  $\theta$ . Как следует из (3.2.6),  $K_1$  равно максимальному изменению момента  $L$  (рис. 3.5).

Кривые  $L(\theta)$  имеют более сложную форму для дисков, вырезанных в других плоскостях. Например,

$$L_{(110)} = -\frac{K_1}{8}(2\sin 2\theta + 3\sin 4\theta) + \frac{K_2}{64}(\sin 2\theta + 4\sin 4\theta - 3\sin 6\theta),$$

где  $\theta$  отсчитывается от оси  $[001]$ , а  $L_{(111)} = K_2 \sin 6\theta / 18$ , где  $\theta$  отсчитывается от оси  $[110]$ . Используя эти формулы, можно определить константу  $K_2$ .

Метод определения констант анизотропии на поликристаллических образцах из закона приближения к насыщению будет рассмотрен в § 3.9, а метод определения констант анизотропии по резонансным частотам ферромагнитного резонанса — в § 5.1.

В заключение этого параграфа рассмотрим некоторые виды анизотропии, возникающие при отклонении от классической ситуации идеального, бездефектного монокристалла.

**Наведенная, или ориентационная, анизотропия.** Магнитную анизотропию можно создать искусственно с помощью особой технологии обработки исходного материала, например при холодной прокатке, отжиге в магнитном поле или внешних упругих напряжениях, перекристаллизации в магнитном поле, напылении пленок в присутствии магнитного поля, напылении пленок под углом и т. д.

Наиболее распространенным и важным механизмом возникновения наведенной анизотропии является направленное упорядочение примесных центров. Роль примесных центров могут играть атомы замещения или внедрения в сплаве, вакансии, дислокации и другие дефекты. Суть явления сводится к тому, что примесные центры стремятся за счет процессов диффузии упорядочиться так, расположиться вдоль таких направлений в кристалле, чтобы возникшая анизотропия стабилизировала имеющуюся ориентацию вектора намагниченности. Например, при отжиге в магнитном поле примесные атомы располагаются таким образом, чтобы возникла наведенная одноосная анизотропия с направлением легкой оси, совпадающей с направлением магнитного поля. Если затем при охлаждении ситуация «замораживается», то, например, вместо изотропного поликристалла получается одноосный ферромагнетик. Если же процессы направленного диффузионного упорядочения

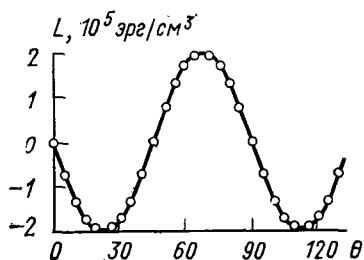


Рис. 3.5. Кривая зависимости вращающего момента в плоскости  $[001]$  кристалла кремнистого железа [14]

идут достаточно активно и при комнатной температуре, то создается еще более интересная ситуация: образец с вращающейся анизотропией. При переориентации достаточно сильного магнитного поля возникает ось легкой анизотропии в новом направлении и при выключении этого поля образец ведет себя по отношению к слабым полям как одноосный ферромагнетик.

Наиболее эффективно влияние наведенной анизотропии сказывается в монокристаллах и даже поликристаллических образцах ферромагнитных материалов с малой величиной естественной константы кристаллографической анизотропии. В этом случае роль наведенной анизотропии может стать определяющей и материал из трехосного, описываемого формулой (3.2.3), может превратиться в одноосный, подчиняющийся закону анизотропии (3.2.1). Такими объектами являются, например, тонкие пермаллоевые пленки напыленные или электроосажденные в присутствии магнитного поля, свойства которых будут рассматриваться в § 3.10.

Помимо рассмотренного ориентационного механизма в создании наведенной анизотропии существенную роль могут играть магнитоупругие эффекты, а также эффекты формы отдельных частиц, например, при направленной кристаллизации или при косом напылении пленок.

**Обменная, или однонаправленная, анизотропия.** Рассмотренная выше наведенная анизотропия может возникать и за счет обменных сил на границе двух магнитных фаз: ферромагнитной и антиферромагнитной; в этом случае из-за своей специфики она получила специальное название — обменной, или однонаправленной, анизотропии. Мейклджен и Бин обнаружили [4], что мелкие частицы кобальта диаметром 100—1000 Å, покрытые пленкой окисла  $\text{CoO}$  и охлажденные в сильном магнитном поле, обладают значительной однонаправленной (в отличие от одноосной) анизотропией, т. е.  $F_h = -K_{\text{обм}} \cos \theta$ . На сегодняшний день известно довольно большое количество подобных систем, в том числе не только порошковые образцы, но и гетерогенные металлические и диэлектрические материалы (даже монокристаллы), в которых при термообработке происходит образование мелкодисперсной фазы с антиферро-, ферромагнитными соседствами.

Объяснение результатов Мейклджона и Бина состоит в том, при охлаждении в магнитном поле тонкий слой окисла на поверхности кобальта становится антиферромагнитным. Между электронами кобальта и окисла существует обменное взаимодействие, которое приводит к тому, что спины электронов кобальта и близлежащего слоя кобальта в окисле ориентированы в одном направлении.

При изменении направления магнитного поля вектор намагниченности кобальта стремится повернуться по полю, в то время как спины электронов антиферромагнитного слоя окисла не меняют своего направления в силу того, что переориентация спиновой системы антиферромагнетика происходит только в очень сильных магнит-

ных полях (§ 4.1). Таким образом, для того чтобы повернуть вектор намагниченности, необходимо совершить работу против обменных сил, и в данном случае роль энергии анизотропии играет обменная энергия, хотя в  $K_{обм}$  она входит в ослабленном виде, поскольку взаимодействие осуществляется только через одну атомную плоскость.

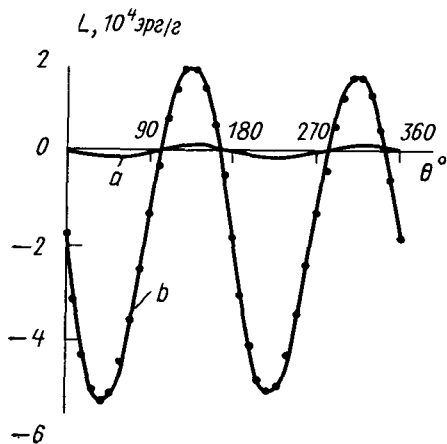


Рис. 3.6. Кривые вращающих моментов для случая однонаправленной анизотропии, полученные для порошка  $Fe_3O_4$ : *a* — без термообработки в присутствии поля, *b* — после охлаждения от  $500^\circ C$  в поле  $15 \text{ кЭ}$  [15]

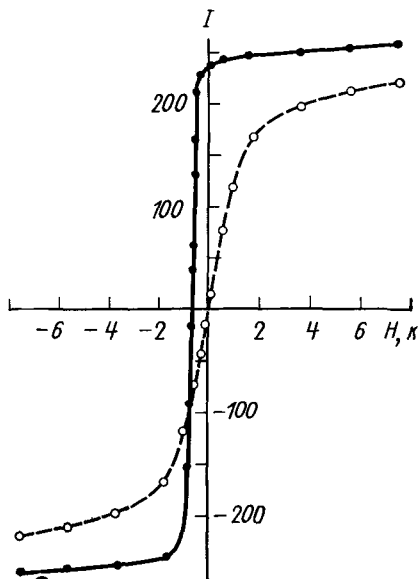


Рис. 3.7. Смещенная петля гистерезиса в случае однонаправленной анизотропии [15]. Пунктирная кривая получена на образце  $(Ni, Fe)_3Mn$  ( $Fe - 18,9$  атомных  $\%$ ), охлажденном в отсутствие магнитного поля. Сплошная кривая получена после охлаждения в магнитном поле  $5 \text{ кЭ}$ .

Однонаправленность обменной анизотропии приводит к ряду характерных особенностей (которые позволяют сравнительно легко обнаруживать ее экспериментально): к своеобразному виду кривой вращающих моментов (рис. 3.6), к смещению петли гистерезиса вдоль оси  $H$  (рис. 3.7) и др.

**Поверхностная анизотропия.** Энергия взаимодействия между двумя магнитными ионами должна быть функцией угла  $\varphi$  между вектором спонтанной намагниченности и линией, соединяющей центры этих ионов. Эту энергию можно разложить в ряд по полиномам Лежандра

$$W = g_1 P_2(\cos \varphi) + g_2 P_4(\cos \varphi) + \dots, \quad (3.2.7)$$

где  $g_1, g_2, \dots$  — коэффициенты разложения, зависящие от расстояния между ионами  $r$  и не зависящие от  $\varphi$ .

Так как каждый из ионов обладает магнитным моментом  $\mu$ , то в выражение для коэффициента  $g_1$  обязательно войдет член  $(-3\mu^2/r^3)$ , соответствующий магнитодипольному взаимодействию. Оценки показывают, что дипольная магнитная связь слишком слаба для объяснения экспериментальных значений констант анизотропии. Поэтому Неель предположил [5], что в  $g_1$  должны входить другие члены (псевдодипольные), которые, по-видимому, обусловлены спин-орбитальным взаимодействием и должны убывать с расстоянием быстрее, чем  $r^{-3}$ , так что в первом приближении достаточно учесть взаимодействие лишь между ближайшими соседями. Таким образом, энергию  $W$  можно записать в виде

$$W = (-3\mu^2/r^3 + l) \left( \cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right), \quad (3.2.8)$$

где  $l$  — коэффициент, учитывающий псевдодипольное взаимодействие.

Для нахождения энергии анизотропии, приходящейся на один магнитный ион, нужно усреднить (3.2.8) по всем ближайшим соседям. Ограничимся рассмотрением кристаллов с кубической симметрией. Во всех кубических решетках (простой, ОЦК и ГЦК) среднее значение  $\cos^2 \theta$  при суммировании по ближайшим соседям равно  $1/3$ . Отсюда следует, что член, содержащий  $g_1$ , подобно (3.2.3) не входит в среднее значение объемной энергии анизотропии. Однако это условие нарушается, когда рассматриваемый ион находится на поверхности кристалла. В этом случае средние значе-

Таблица 3.3

Плотность энергии поверхностной анизотропии

Тип решетки	Тип грани	$W_{\text{пов}}$
Гранецентрированная кубическая	(111)	$-L \cos^2 \theta / \sqrt{3} r_0^2$
	(100)	$-L \cos^2 \theta / 2 r_0^2$
	(011)	$L (\alpha_2 - \alpha_3)^2 / 4 \sqrt{2} r_0^2$
Объемноцентрированная кубическая	(111)	0
	(100)	0
	(011)	$-L \alpha_2 \alpha_3 / \sqrt{2} r_0^2$
Простая кубическая	(111)	0
	(100)	$-L \cos^2 \theta / 2 r_0^2$
	(011)	$L \alpha_1^2 / 2 \sqrt{2} r_0^2$

ния  $P_2(\cos \theta)$  обычно отличны от нуля. Дипольный член в (3.2.8) с учетом далеких взаимодействий описывает влияние размагничивающего поля.

Учет псевдодипольного взаимодействия поверхностных ионов приводит к появлению поверхностной энергии анизотропии. В табл. 3.3 приведены значения плотности энергии поверхностной анизотропии для некоторых типов граней кубических структур. Как видно, в большинстве случаев  $W_{\text{пов}}$  можно выразить в простой форме

$$W_{\text{пов}} = K_{\text{пов}} \cos^2 \theta, \quad (3.2.9)$$

где  $K_{\text{пов}}$  — константа плотности энергии поверхностной анизотропии, а  $\theta$  — угол между спонтанной намагниченностью и нормалью к поверхности.

Неель показал, что  $K_{\text{пов}}$  для Fe и Ni имеют порядок 0,1—1 эрг/см<sup>2</sup>.

### § 3.3. МАГНИТОУПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ

Изучение эффекта магнитной анизотропии позволило нам установить, что благодаря спин-орбитальному взаимодействию спины «чувствуют» кристаллическое поле и кристаллическую решетку. Естественно ожидать, что изменение ориентации вектора намагниченности в кристалле вызовет изменение параметров кристаллической решетки и анизотропии, т. е. в ферромагнетиках будет наблюдаться довольно сильное магнитоупругое взаимодействие. Кристаллическое поле зависит от взаимного расположения ионов металла. При механической деформации решетки происходит смещение ионов из положения равновесия и, как следствие этого, изменяется внутреннее электрическое поле. Работа, затрачиваемая на деформацию кристалла, равна изменению энергии кристаллического поля и изменению энергии взаимодействия спин—орбитальный момент — кристаллическое поле, т. е. в конечном счете изменению энергии анизотропии, зависящей, таким образом, от деформаций. Если энергия анизотропии при деформации убывает быстрее, чем увеличивается упругая энергия, то при изменении магнитного порядка или ориентации  $I$  происходит самопроизвольная деформация кристалла. Это явление было открыто Джоулем в 1842 г. и получило название магнитострикции.

Деформация кристалла описывается с помощью тензора деформаций

$$\begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.3.1)$$

Если  $(x, y, z)$  — координаты точки кристалла до деформации, то новые координаты будут равны

$$\begin{aligned}
 x' &= x + e_{xx}x + e_{xy}y - e_{xz}z, \\
 y' &= y + e_{yx}x + e_{yy}y + e_{yz}z, \\
 z' &= z + e_{zx}x + e_{zy}y + e_{zz}z.
 \end{aligned}
 \tag{3.3.2}$$

Пусть  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, соединяющий начало координат с произвольной точкой недеформированного кристалла. Тогда

$$\beta_1 = x/r; \quad \beta_2 = y/r; \quad \beta_3 = z/r
 \tag{3.3.3}$$

будут направляющими косинусами радиус-вектора  $\mathbf{r}$  относительно осей  $x, y, z$ . Соответственно новые координаты точки  $x', y', z'$  можно записать, используя (3.3.3), следующим образом:

$$\begin{aligned}
 x' &= r \left( \beta_1 + \sum_j e_{xj} \beta_j \right), \\
 y' &= r \left( \beta_2 + \sum_j e_{yj} \beta_j \right), \\
 z' &= r \left( \beta_3 + \sum_j e_{zj} \beta_j \right),
 \end{aligned}$$

а

$$r' = r \left( 1 + \sum_{ij} 2e_{ij} \beta_i \beta_j \right)^{1/2},$$

где

$$i, j = x, y, z.
 \tag{3.3.4}$$

Отсюда найдем относительное удлинение для малых деформаций, т. е., когда  $\sum_{ij} 2e_{ij} \beta_i \beta_j \ll 1$ ,

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{r' - r}{r} = \sum_{ij} e_{ij} \beta_i \beta_j.
 \tag{3.3.5}$$

Разложим теперь выражение для плотности энергии анизотропии кристалла, намагниченного в направлении  $\alpha (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ , по малым составляющим тензора деформаций:

$$F_k = F_K^0 + \sum_{i,j} \left( \frac{\partial F_K}{\partial e_{ij}} \right) e_{ij}
 \tag{3.3.6}$$

плюс члены, содержащие производные более высокого порядка,  $F_K^0$  — часть энергии анизотропии, не зависящая от деформаций.

Из соображений симметрии следует, что

$$\frac{\partial F_k}{\partial e_{xx}} = B_1 \alpha_1^2; \quad \frac{\partial F_k}{\partial e_{yy}} = B_1 \alpha_2^2; \quad \frac{\partial F_k}{\partial e_{zz}} = B_1 \alpha_3^2,
 \tag{3.3.7}$$

а также

$$\frac{\partial F_k}{\partial e_{xy}} = B_2 \alpha_1 \alpha_2; \quad \frac{\partial F_k}{\partial e_{yz}} = B_2 \alpha_2 \alpha_3; \quad \frac{\partial F_k}{\partial e_{xz}} = B_2 \alpha_1 \alpha_3,
 \tag{3.3.8}$$

где  $B_1$  и  $B_2$  — константы магнитоупругой связи.

Для железа  $B_1 = -2,9 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>;  $B_2 = 3,2 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>.

Используя полученные соотношения, а также известное выражение для упругой энергии немагнитного кристалла, получим плотность свободной энергии

$$F = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + B_1 (\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + \alpha_3^2 e_{zz}) + B_2 (\alpha_1 \alpha_2 e_{xy} + \alpha_2 \alpha_3 e_{yz} + \alpha_3 \alpha_1 e_{zx}) + \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} c_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + c_{12} (e_{yy} e_{xx} + e_{xx} e_{zz} + e_{yy} e_{zz}), \quad (3.3.9)$$

где  $c_{11}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{12}$  — упругие модули.

В равновесном состоянии

$$\frac{\partial F}{\partial e_{ij}} = 0. \quad (3.3.10)$$

Отсюда получаем следующие выражения для равновесных деформаций:

$$e_{ii} = \frac{B_i [c_{12} - \alpha_i^2 (c_{11} + 2c_{12})]}{(c_{11} - c_{12}) (c_{11} + 2c_{12})}; \quad i = x, y, z, \quad (3.3.11)$$

$$e_{ij} = -\frac{B_2 \alpha_i \alpha_j}{c_{44}}; \quad i, j = x, y, z, \quad i \neq j. \quad (3.3.12)$$

Пусть теперь измерение магнитострикции производится в направлении  $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ . Подставляя (3.3.11) в (3.3.5) и опустив независимые от  $\alpha$  члены, находим

$$\frac{\Delta l}{l} \equiv \lambda_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \lambda_{100} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3}) + 3\lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3), \quad (3.3.13)$$

где

$$\lambda_{100} = -\frac{2}{3} \frac{B_1}{c_{11} - c_{12}}, \quad \lambda_{111} = -\frac{1}{3} \frac{B_2}{c_{44}}.$$

Выражение (3.3.13) впервые было получено Акуловым [6] и называется законом анизотропии Акулова для четных эффектов, поскольку его легко обобщить на случай любого эффекта, квадратично зависящего от намагниченности.

Легко видеть, что коэффициенты  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  представляют собой константы продольной линейной магнитострикции при намагничивании монокристалла вдоль осей [100] и [111] соответственно.

В случае изотропной магнитострикции, когда  $\lambda_{100} = \lambda_{111} \equiv \lambda_s$ , формула (3.3.13) принимает простой вид

$$\lambda_\theta = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right), \quad (3.3.14)$$



где  $\theta$  — угол между вектором намагниченности и направлением измерения удлинения.

Подставив теперь в выражение для плотности свободной энергии (3.3.9) значения равновесных деформаций (3.3.11) и выразив  $B_1$  и  $B_2$  через  $\lambda_{100}$ ,  $\lambda_{111}$ , получим

$$F_K := (K_1 + K'_1)(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2),$$

где

$$K'_1 = \frac{9}{4}[(c_{11} - c_{12})\lambda_{100}^2 - 2c_{44}\lambda_{111}^2]. \quad (3.3.15)$$

Таким образом, магнитоэлектрические деформации не приводят к изменению симметрии кубического кристалла, а только изменяют его константу анизотропии. Эксперимент показывает, что  $K'_1$  составляет несколько процентов от  $K_1$ .

Пусть теперь к кристаллу приложены внешние упругие напряжения, определяемые тензором  $\sigma_{ij}$ , тогда

$$F = F_K + F_{\text{мэ}}^{(\lambda)} + F_{\text{мэ}}^{(\sigma)} + F_Y. \quad (3.3.16)$$

Путем минимизации  $F$  получаем

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_{100}(\sigma_{11}\alpha_1^2 + \sigma_{22}\alpha_2^2 + \sigma_{33}\alpha_3^2) - 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\sigma_{12} + \alpha_2\alpha_3\sigma_{23} + \alpha_1\alpha_3\sigma_{13}). \quad (3.3.17)$$

В случае однородного напряжения  $\sigma$ , приложенного в направлении  $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$ , компоненты тензора  $\sigma_{ij}$  можно записать в виде

$$\sigma_{ij} = \sigma\gamma_i\gamma_j. \quad (3.3.18)$$

Подставляя (3.3.18) в (3.3.17), получим выражение для изменения свободной энергии кристалла под действием внешнего однородного напряжения

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\sigma[\lambda_{100}(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) + 2\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_1\alpha_3\gamma_1\gamma_3)]. \quad (3.3.19)$$

В изотропном случае, когда  $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$ , выражение (3.3.19) приводится к более простому виду

$$F_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\varphi, \quad (3.3.20)$$

где  $\varphi$  — угол между векторами  $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$  и  $\mathbf{I}$ .

Формула (3.3.20) совпадает по форме с (3.2.2), но роль константы анизотропии в данном случае играет член  $3\lambda_s\sigma/2$ . Отсюда следует, что, растягивая или сжимая кубический кристалл, можно превратить его в одноосный, если выполнить условие  $3\lambda_s\sigma/2 \gg K_1$ .

Эта идея используется при создании материалов с прямоугольной петлей гистерезиса.

Для объемной магнитострикции  $\Delta V/V$  из формулы (3.3.13) следует, что

$$\Delta V/V = \lambda_{xx} + \lambda_{yy} + \lambda_{zz} = 0^1,$$

т. е. в рассмотренном первом приближении объемная магнитострикция равна нулю. При учете в разложении (3.3.6) членов более высокого порядка получается, что анизотропия объемной магнитострикции в области технического намагничивания задается комбинацией направляющих косинусов  $\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$ .

Особый интерес представляет изучение объемной магнитострикции за счет парапроцесса или истинного намагничивания (подавление спиновых волн магнитным полем), поскольку в данном случае открывается возможность исследования обменного взаимодействия в магнитном кристалле.

### § 3.4. МАГНИТОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ

Образование доменной структуры, т. е. разбиение ограниченного в пространстве ферромагнетика на области с различным направлением вектора намагниченности, обусловлено стремлением к уменьшению магнитоэстетической энергии. Поэтому существенный интерес представляет зависимость магнитоэстетической энергии от размера этих областей — доменов — в первую очередь для простейших периодических доменных структур.

Рассмотрим магнитную структуру, изображенную на рис. 3.8. Пусть поверхность лежит в плоскости  $xy$  при  $z=0$ . Кристалл разделен на множество доменов плоскостями, параллельными плоскостям  $zy$ . Вектор намагниченности доменов либо параллелен, либо антипараллелен оси  $Z$ .

Кроме того, предположим, что кристалл имеет бесконечные размеры в направлениях  $\pm x$ ,  $\pm y$  и  $-z$ . Поверхностную плотность магнитных зарядов (см. § 1.2) в этом случае можно выразить следующим образом:

$$\omega = \begin{cases} I_s, & 2kd < x < (2k+1)d, \\ -I_s, & (2k+1)d < x < 2(k+1)d, \end{cases} \quad (3.4.1)$$

где  $k=0, 1, 2, \dots$  и  $d$  — толщина доменов.

Магнитоэстетический потенциал  $\phi$  этой системы должен удовлетворять уравнению Лапласа

<sup>1</sup> Это частный случай одного из правил четных эффектов Акулова [6], которое гласит, что в области технического намагничивания сумма результатов измерений любого четного эффекта по трем взаимно перпендикулярным направлениям равна нулю.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0, \quad (3.4.2)$$

поскольку в данной модели потенциал не должен изменяться вдоль оси  $y$ . Граничным условием при  $z=0$  будет

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=+0} - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=-0} = 4 \pi \omega. \quad (3.4.3)$$

Полагая, что магнитное поле создается только теми зарядами, которые лежат в плоскости  $z=0$ , можно считать поле симметричным относительно этой плоскости. Таким образом,

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=+0} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=-0}. \quad (3.4.4)$$

Подставляя (3.4.4) в (3.4.3), окончательно получаем граничное условие

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{z=+0} = 2 \pi \omega. \quad (3.4.5)$$

Решение уравнения Лапласа будем искать в виде

$$\Phi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x e^{n(\pi/d)z}, \quad (3.4.6)$$

где  $n=1, 3, \dots$ .

Подставляя (3.4.6) в (3.4.2), нетрудно убедиться, что (3.4.6) является решением уравнения Лапласа. Коэффициенты  $A_n$  можно определить с помощью граничного условия. Используя (3.4.5) и (3.4.1), получим

$$\frac{\pi}{d} \sum_{n=1}^{\infty} n A_n \sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x = \begin{cases} 2 \pi I_s, & 2kd < x < (2k+1)d, \\ -2 \pi I_s, & (2k+1)d < x < 2(k+1)d. \end{cases}$$

Умножим обе части уравнения на  $\sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x$  и проинтегрируем в интервале  $[2kd; 2(k+1)d]$ . Учитывая, что

$$\int_{2kd}^{2(k+1)d} \sin^2 n \left( \frac{\pi}{d} \right) x dx = \frac{d}{2\pi},$$

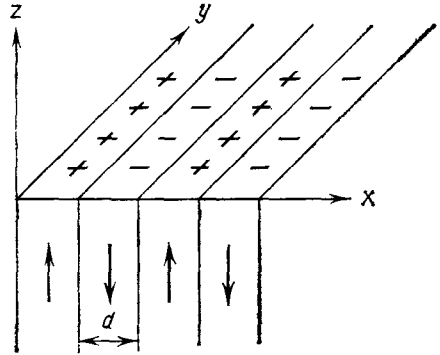


Рис. 3.8

получим

$$A_n = \frac{2I_s}{n} \left\{ \int_{2kd}^{(2k+1)d} \sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x dx - \int_{(2k+1)d}^{2(k+1)d} \sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x dx \right\} = \frac{8I_s d}{\pi n^2}. \quad (3.4.7)$$

Для того чтобы найти магнитостатический потенциал при  $z=0$ , подставим (3.4.7) в (3.4.6). В результате получим

$$\varphi_{z=0} = \frac{8I_s d}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x. \quad (3.4.6)$$

Зная  $\varphi$ , легко найти магнитостатическую энергию

$$\begin{aligned} W_I &= \frac{4I_s^2 d}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 d} \int_0^d \sin n \left( \frac{\pi}{d} \right) x dx = \frac{8I_s^2 d}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \cong \\ &\cong \frac{8I_s^2 d}{\pi^2} 1,0518 \cong 0,8525 I_s^2 d. \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

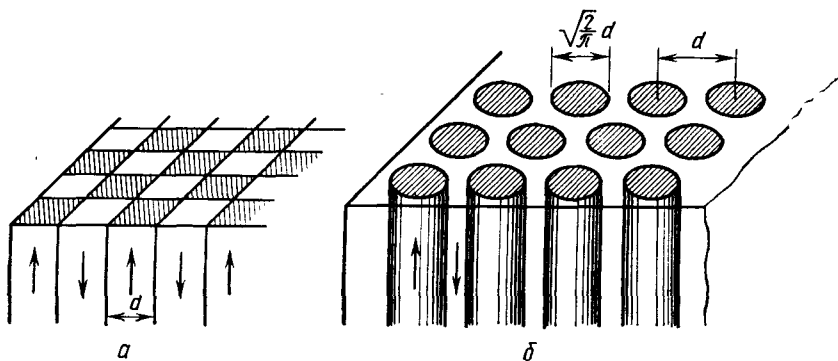


Рис. 3.9

Аналогичным образом можно вычислить энергию и других периодических магнитных структур. Например, для структур, изображенных на рис. 3.9 (а, б) Киттелем [7], были получены следующие значения:

$$W_I = 0,53 I_s^2 d, \quad (3.4.10)$$

где  $d$  — сторона квадрата;

$$W_I = 0,374 I_s^2 d, \quad (3.4.11)$$

где  $d$  — сторона квадрата, в который вписана окружность радиуса  $d\sqrt{2}/\pi$ .

Во всех рассмотренных случаях магнитостатическая энергия пропорциональна квадрату намагниченности насыщения и линейно падает с уменьшением размера доменов. Численный коэффициент зависит от типа магнитной структуры.

В заключение рассмотрим одну нелинейную задачу, которая приобрела за последнее время большое значение в связи с проблемой цилиндрических магнитных доменов (bubbles) (см. § 3.6). Если на рис. 3.9, б перейти к пластинке толщиной  $h$  и оставить только один цилиндрический магнитный домен с радиусом  $r$ , намагниченный антипараллельно основному объему, то, как показал Тиль [8], производная магнитостатической энергии по приведенному радиусу  $x = r/h$

$$\frac{\partial W_I}{\partial x} = \frac{4x^2}{\pi} \left[ \left( \frac{4x^2}{1+4x^2} \right)^{-1/2} E \left( \frac{4x^2}{1+4x^2} \right)^{-1} \right], \quad (3.4.12)$$

где  $E(m)$  — полный эллиптический интеграл второго рода. В работе [9] была подобрана рациональная функция, дающая для практически используемых величин  $x$  очень близкие значения с (3.4.12), но значительно более удобная для расчетов, а именно:

$$\frac{\partial W_I}{\partial x} = x / \left( 1 + \frac{3}{2} x \right). \quad (3.4.13)$$

Итак, мы рассмотрели основные виды энергетических взаимодействий в ферромагнитном кристалле, которые определяют формирование его магнитной структуры и изменение этой структуры под влиянием внешнего магнитного поля, т. е. процессы намагничивания ферромагнетика. Для оценки порядков величин различных видов энергетических взаимодействий сравним их численные значения для некоторых конкретных ситуаций с использованием параметров ферромагнитного железа.

Наиболее существенным, естественно, должен оказаться вклад энергии обменного взаимодействия. Например, для ситуации сильно закрученного геликоида, когда поворот вектора спина на  $\pi$  в плоскости  $xy$  происходил бы при продвижении вдоль оси  $Z$  на расстояние  $\sim 10^{-7}$  см, величина  $\Delta F_A$  согласно (3.1.13) составила бы примерно  $2 \cdot 10^8$  эрг/см<sup>3</sup> ( $A = 2 \cdot 10^{-6}$  эрг/см<sup>-1</sup>). Затем следует обратиться к магнитостатической энергии. Для того чтобы перевести вектор  $I_s$  из плоскости тонкой пластинки в направлении, перпендикулярное этой плоскости, требуется энергия

$$\Delta F_I = \frac{1}{2} I_s^2 (N_b - N_a) = 2\pi I_s^2 \cong 1,8 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3 \quad (I_s = 1700 \text{ Гс}).$$

Для того чтобы перевести вектор  $I_s$  из легкого направления [100] в трудное направление [111], требуется энергия

$$\Delta F_k = \frac{K_1}{3} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3 \quad (K_1 = 4,5 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3).$$

И наконец, соответствующее изменение магнитоупругой энергии при наличии внешнего упругого напряжения

$$\Delta F_\sigma = \frac{3}{2} \lambda \sigma = 3 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3 \quad (\lambda_{100} = 2 \cdot 10^{-5}, \\ \sigma = 10^9 \text{ дин/см}^2 \cong 10 \text{ кг/см}^2).$$

Таким образом, энергии убывают в порядке перечисления: обменная, магнитостатическая, кристаллическая и магнитоупругая. Однако это не более чем оценка, причем для одного конкретного материала. Для некоторых редкоземельных металлов энергия кристаллографической анизотропии становится сравнимой с обменной, а для некоторых магнитно-мягких материалов, наоборот, резко уменьшается. Для слабых ферромагнетиков (см. § 4.2) из-за уменьшения  $I_s$  очень сильно падает величина магнитостатической энергии. Вклад энергии обменного взаимодействия в большинстве реальных случаев также не настолько велик, как это следует из приведенной выше оценки. При не столь сильном отклонении спинов от параллельной ориентации во всем объеме образца, как рассматривалось выше, величина  $\Delta F_A$  может значительно уменьшиться и стать сравнимой по величине с вкладами других энергий. К рассмотрению одного из таких конкретных случаев — образованию доменной границы — мы и перейдем.

### § 3.5. ДОМЕННЫЕ ГРАНИЦЫ

В отсутствие внешнего поля ферромагнитный кристалл разбивается на ряд областей (доменов), каждая из которых намагничена до насыщения, но направления векторов намагниченности которых различны и, вообще говоря, устанавливаются вдоль осей легкого намагничивания. Между соседними доменами существует переходный слой (доменная граница), в котором вектор  $I_s$  постепенно изменяет свое направление.

Рассмотрим одноосный кристалл, плоская доменная граница в котором расположена параллельно оси легкого намагничивания  $Z$  в плоскости  $zy$ . Граница разделяет домены, намагниченные в противоположных направлениях вдоль легкой оси ( $180^\circ$ -ная граница). Пусть граница содержит  $N$  атомных плоскостей, расстояние между которыми равно  $a$ , где  $a$  — постоянная решетки. Тогда, если полный поворот вектора намагниченности на  $180^\circ$  осуществляется с помощью  $N$  равных углов  $\varphi = \pi/N$  (без выхода из плоскости)  $zy$ , чтобы избавиться от вклада магнитостатической энергии), обменная энергия между атомом одной плоскости и ближайшим к нему атомом соседней плоскости будет равна (см. 3.1.5)  $W_{ij} = JS^2(\pi/N)^2$ , а полная энергия в ряду  $N$  атомов

$$W = JS^2\pi^2/N. \quad (3.5.1)$$

Мы подсчитали обменную энергию одной цепочки атомов перпендикулярной поверхности граничного слоя. Всего на единицу площади приходится  $1/a^2$  таких цепочек. Таким образом, плотность обменной энергии граничного слоя равна

$$\sigma_A = \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2}, \quad (3.5.2)$$

плотность энергии анизотропии  $\sigma_K \cong NaK$ . Отсюда

$$\sigma \cong \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2} + NaK, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial N} = -\frac{\pi^2 JS^2}{N^2 a^2} + Ka. \quad (3.5.3)$$

Число слоев  $N$ , соответствующее минимуму граничной энергии, равно

$$N = \left( \frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3} \right)^{1/2} \quad (3.5.4)$$

и, следовательно, толщина границы (см. (3.1.13))

$$\delta = Na = \left( \frac{\pi^2 JS^2}{Ka} \right)^{1/2} = \pi \left( \frac{A}{K} \right)^{1/2} = \pi \delta_0, \quad (3.5.5)$$

а плотность энергии

$$\sigma = 2\pi \left( \frac{JKS}{a} \right)^{1/2} = 2\pi \sqrt{AK} = 2\pi \sigma_0. \quad (3.5.6)$$

Точная теория доменной границы с точностью до поправок в численных коэффициентах подтверждает соотношения (3.5.5) и (3.5.6). Численные значения  $\delta$  и  $\sigma$  для различных типов доменных границ в разных материалах будут приведены в § 3.7 после получения уточненных формул (для  $180^\circ$ -ной границы в одноосном кристалле  $\delta = \pi \sqrt{A/K}$  и  $\sigma = 4 \sqrt{AK}$ ).

При построении рассмотренной выше модели  $180^\circ$ -ной границы поворот вектора намагниченности осуществлялся без выхода из плоскости  $yz$  (блоховская доменная граница) для того, чтобы исключить вклад магнитостатической энергии в объеме образца, а влияние магнитных полюсов на поверхности ферромагнетика исключалось из-за рассмотрения бесконечного образца. Однако в очень тонких образцах влиянием поверхности уже пренебрегать нельзя. Впервые на значение магнитостатической энергии в тонких пленках указал Неель [10]. Он, в частности, предсказал, что поворот вектора намагниченности может осуществляться в плоскости пленки (рис. 3.10, б), поэтому доменные границы такого типа называют обычно неелевскими.

Рассмотрим, при каких условиях неелевские стенки становятся энергетически более выгодными, чем блоховские. Аппроксимируем граничную область цилиндром эллиптического сечения. Учет маг-

нитостатической энергии в случае кубического кристалла, когда и ось  $Z$  и ось  $X$  являются осями легкого намагничивания, сводится к добавлению к плотности энергии стенки плотности магнитостатической энергии цилиндра, намагниченного в направлении  $Z$  или  $X$ . Например, для блоховской границы (рис. 3.10, а)

$$F_I = \frac{1}{2} N I_{\text{эфф}}^2,$$

где  $N$  — размагничивающий фактор, а  $I_{\text{эфф}}$  — эффективная намагниченность.

Выражение для размагничивающего фактора цилиндра эллиптического сечения известно. Для случая блоховской границы (рис. 3.10, а)  $N = 4\pi\delta/(\delta + D)$ . Для случая, изображенного на рис. 3.10, б (неелевская граница),  $N = 4\pi D/(D + \delta)$ .

В обоих случаях  $I_{\text{эфф}}^2$  приблизительно одинаково и равно квадрату среднего значения проекции вектора намагниченности на главную ось эллипсоида  $\cong I_s/\sqrt{2}$ .

Вклад магнитостатической энергии в поверхностную плотность граничной энергии  $\sigma_I \cong F_I \delta$ , и, следовательно,

$$\sigma_I^b = \frac{\pi\delta}{D + \delta} I_s^2 \quad (3.5.7)$$

и

$$\sigma_I^n = \frac{\pi D}{D + \delta} I_s^2. \quad (3.5.8)$$

Сравнивая эти выражения, мы видим, что при  $D < \delta$  плотность энергии неелевской границы меньше блоховской. Следовательно, появления неелевских границ в тонких пленках железа, никеля, пермаллоя можно ожидать при толщинах порядка  $10^3 \text{ \AA}$ , что качественно согласуется с экспериментальными данными. Опыт показал также, что существует переходная область толщин пленок, в которой энергетически выгодно образование границ со смешанной блоховско-неелевской структурой (так называемые границы типа ключей проволоки или границы с поперечными связями, см. рис. 3.11). На рис. 3.12 приведены расчетные кривые зависимости энергии границ различного типа от толщины пленки [11].



То обстоятельство, что в результате данного расчета неелевские границы не оказываются энергетически выгодными даже при самых малых толщинах пленок, является следствием модельных приближений. Можно на этот вопрос взглянуть также и с другой

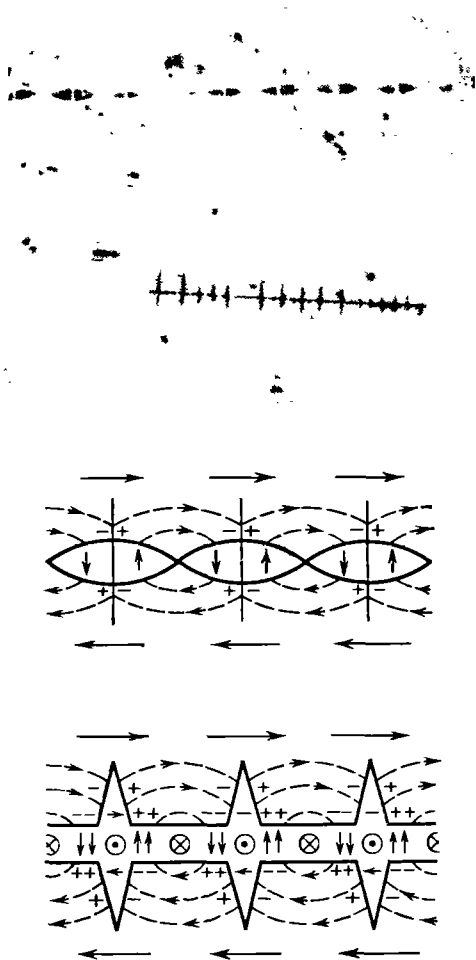


Рис. 3.11. Доменные границы типа «цепи» и «колючей проволоки» [16], полученные методом порошковых фигур

стороны. Чисто блоховское состояние доменной границы удалось получить потому, что мы рассматривали бесконечный образец и, следовательно, отсутствие влияния магнитостатической энергии самой доменной границы (а для неелевской границы это в принципе невозможно). При ограничении размеров образца даже чисто бло-

ховская граница станет энергетически невыгодной, поскольку с той же необходимостью, с какой происходит образование доменов в образце, в самой доменной границе должны образоваться субдомены с граничными переходными слоями между ними, имеющими неелевский характер. Далее можно говорить о движении этих граничных слоев, изменении размеров субдоменов, короче говоря, о процессах намагничивания самой доменной границы. Такие явления для блоховских  $180^\circ$ -ных границ наблюдались магнитооптическим методом даже в массивных итевидных кристаллах железа, вискерах [12]. В тонких же пленках образование субструктуры доменных границ и ее изменение оказывает решающее влияние на многие физические процессы. Например, образование так называемых «жестких» цилиндрических магнитных доменов и их аномальное поведение в магнитном поле (см. § 3.6) целиком обусловлено формированием субдоменной структуры доменных границ и в осо-

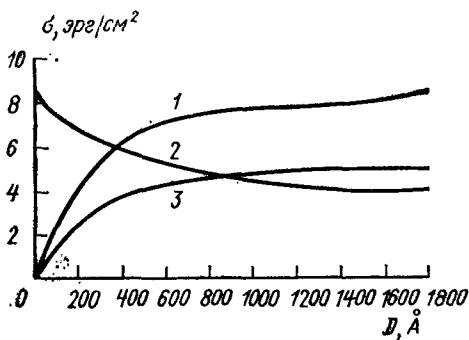


Рис. 3.12. Теоретические кривые зависимостей плотности граничной энергии от толщины пленки: 1 — неелевская граница, 2 — блоховская граница, 3 — граница с поперечными связями

бенности границ раздела между субдоменами (вертикальных блоховских линий). Динамика движения доменной границы, и в частности, наличие предельной скорости ее движения, главным образом определяется образованием и поведением так называемых горизонтальных блоховских линий в границе (см. § 5.4).

### § 3.6. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА

В предыдущем параграфе отмечалось, что образование доменов приводит к уменьшению магнитостатической энергии, причем магнитостатическая энергия тем меньше, чем меньше размеры доменов. Но, с другой стороны, уменьшение размеров доменов означает увеличение их количества в кристалле, что в свою очередь приводит к увеличению общей площади доменных границ. Оптимальные размеры доменов соответствуют минимуму свободной энергии. Это и есть один из возможных механизмов формирования доменной структуры в ферромагнитном образце конечных размеров.

Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных моделей доменных структур, остановимся коротко на экспериментальных методах их наблюдения. Первым из использованных и успешно применяемых до настоящего времени методов является метод порош-

ковых фигур, или метод Акулова — Биттера. Метод чрезвычайно прост, надежен, основан на затягивании магнитных частиц суспензии полями рассеяния доменных границ. Наибольшее распространение в настоящее время получили магнитооптические методы, основанные на том, что различные домены ферромагнетика по-разному вращают плоскость поляризации или изменяют интенсивность линейно-поляризованного света, проходящего сквозь образец или отраженного поверхностью образца. Наконец, аналогичное влияние доменов на траектории электронов послужило основой разработки электронно-микроскопических методов наблюдения доменных структур, обладающих максимальной разрешающей способностью. Все три указанных метода доведены до большого совершенства и позволяют не только проводить надежные визуальные наблюдения, но и осуществлять фотографирование, снимать кинофильмы, проводить стробоскопические наблюдения быстропротекающих процессов и т. д.

Вернемся к простейшей модели доменной структуры, изображенной на рис. 3.8. В отличие от предыдущего рассмотрения предположим, что толщина пластины  $h$  конечна, но в то же время настолько велика по сравнению с шириной доменов  $d$ , что образование магнитных зарядов на верхней и нижней поверхностях пластины можно рассматривать независимо. Тогда магнитостатическая энергия (в расчете на  $1 \text{ см}^2$ ) пластины будет равна удвоенной энергии магнитных полей рассеяния, создаваемых зарядами одной грани (3.4.9)

$$W_I = 1,75 I_s^2 d. \quad (3.6.1)$$

Энергия граничных слоев в этом же объеме равна

$$W_\sigma = \sigma h/d. \quad (3.6.2)$$

Таким образом, полная энергия

$$W = W_I + W_\sigma = 1,75 I_s^2 d + \sigma h/d. \quad (3.6.3)$$

Минимизируя это выражение по  $d$ , найдем равновесное значение

$$d = \left( \sigma \frac{h}{1,75 I_s^2} \right)^{1/2}. \quad (3.6.4)$$

Выражение (3.6.4) позволяет оценить размеры доменов. Для кристалла с  $\sigma = 2 \text{ эрг/см}^2$  и  $I_s = 10^2 \text{ Гс}$ , при  $h \cong 1 \text{ см}$ ,  $d \cong 10^{-2} \text{ см}$ , а при  $h \cong 10^{-4} \text{ см}$ ,  $d \cong 10^{-4} \text{ см}$ . Полученная оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Теперь вычислим энергию, соответствующую равновесному значению  $d$ . Подставляя (3.6.4) в (3.6.3), получим энергию для  $1 \text{ см}^2$  пластины

$$W = 2 [1,75 I_s^2 \sigma h]^{1/2}$$

или объемную плотность энергии при  $h = 1 \text{ см}$

$$F = 2 [1,75 I_s^2 \sigma]^{1/2}. \quad (3.6.5)$$

Подставляя численные значения  $I_s=1700$  Гс,  $\sigma=2$  эрг/см<sup>2</sup>, получим для железа  $F \cong 6 \cdot 10^3$  эрг/см<sup>3</sup>, т. е.  $F_I \cong 3 \cdot 10^3$  эрг/см<sup>3</sup>.

В конце § 3.4 мы получили для оценки магнитостатической энергии в аналогичном случае, но без образования доменной структуры значение  $F_I \cong 2 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>. Видно, что образование доменов уменьшило вклад магнитостатической энергии и соответственно

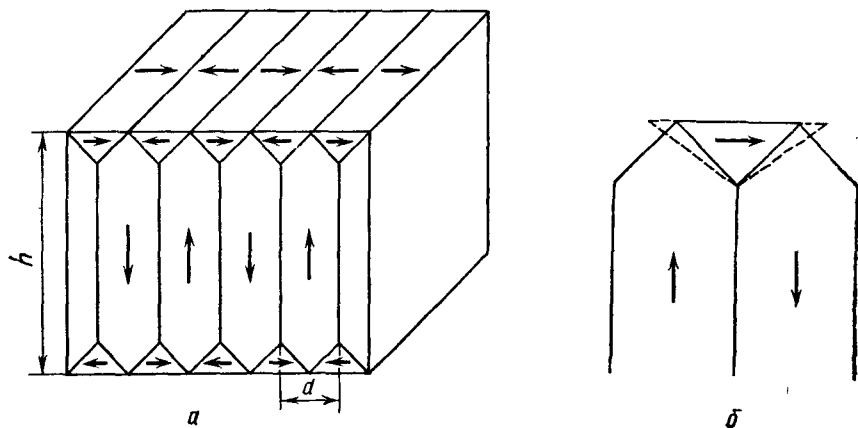


Рис. 3.13. Модель замкнутой доменной структуры Ландау — Лифшица

полную энергию образца на три-четыре порядка. Однако рассмотренная доменная структура, относящаяся к классу структур с незамкнутым потоком (в него входят структуры, изображенные на рис. 3.9, а также лабиринтные, серпантинные и другие структуры), не всегда является энергетически наиболее выгодной. Оказывается, что зачастую более выгодными являются доменные структуры с замкнутым магнитным потоком, первая из которых была рассмотрена для одноосного кристалла Ландау и Лифшицем [13].

Модель Ландау и Лифшица отличается от рассмотренной нами наличием треугольных замыкающих призматических областей (рис. 3.13, а). В результате магнитный поток оказывается замкнутым внутри кристалла. Магнитные полюсы на поверхности при этом исчезают, и вместе с этим обращается в нуль вклад магнитостатической энергии. Но в то же время увеличивается энергия анизотропии (помимо той, которая входит в  $\sigma$ ), так как в замыкающих областях вектор намагниченности перпендикулярен легкой оси.

Энергия анизотропии призматических областей на 1 см<sup>2</sup> пластинки

$$W_K = KV_{\text{пр}} = Kdj/2. \quad (3.6.6)$$

А энергия доменных границ, если считать  $d \ll h$ , по-прежнему  $W_\sigma = \sigma \frac{h}{d}$ . Приравнявая нулю производную по  $d$  от полной энергии, находим равновесное значение

$$d = \left( 2\sigma \frac{h}{K} \right)^{1/2}, \quad (3.6.7)$$

$$W = (2\sigma h K)^{1/2}. \quad (3.6.8)$$

Отсюда объемная плотность энергии

$$F = (2\sigma K/h)^{1/2}. \quad (3.6.9)$$

Подставляя значения  $\sigma = 2$  эрг/см<sup>2</sup> и  $K = 4 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> в (3.6.7) и (3.6.9) и полагая по-прежнему  $h = 1$  см, находим  $d \cong 3 \cdot 10^{-3}$  см и  $F = 1,3 \cdot 10^3$  эрг/см, т. е. меньшее значение энергии, чем в случае незамкнутой структуры, и, следовательно, замкнутая доменная структура в данном случае является более выгодной, чем незамкнутая. Заметим, что в работах Привороцкого [14] обращено внимание на термодинамическую некорректность рассмотренной замкнутой модели доменной структуры Ландау — Лифшица в том отношении, что состояние замыкающих доменов с вектором  $I_s$ , ориентированным вдоль трудной оси, соответствует положению неустойчивого равновесия. Для корректного теоретического рассмотрения задачи требуется введение стабилизирующих факторов, например магнитных зарядов на границах или упругих напряжений.

В кубических кристаллах с положительной константой анизотропии, к которым относится и железо, имеются три взаимоперпендикулярных оси легкого намагничивания, совпадающих с ребрами куба. В таких кристаллах вектор намагниченности замыкающих доменов также может быть направлен вдоль легкой оси. Фактором, ограничивающим увеличение толщины доменов, в данном случае является рост магнитоупругой энергии.

Замыкающий домен стремится растянуться в направлении намагниченности (рис. 3.13, б). В то же время основные домены стремятся сжать замыкающий домен. Таким образом, для того чтобы увеличить объем замыкающего домена, необходимо совершить работу против упругих сил.

Деформация замыкающего домена в отсутствие внешних сил составила бы  $e_{xx} = \lambda_{100}$ . Следовательно, для того чтобы сжать все замыкающие домены, приходящиеся на 1 см<sup>2</sup> пластинки, до прежних размеров, необходимо затратить энергию

$$f_{\text{упр}} = \frac{1}{2} c_{11} e_{xx}^2 \frac{d}{2} = \frac{1}{2} c_{11} \lambda_{100}^2 \frac{d}{2}. \quad (3.6.10)$$

Минимизируя полную энергию с учетом (3.6.2), получаем

$$d = \left( \frac{4\sigma h}{c_{11} \lambda_{100}^2} \right)^{1/2}, \quad (3.6.11)$$

$$F = \left( \frac{\sigma_{сн} \lambda_{100}^2}{h} \right)^{1/2}. \quad (3.6.12)$$

Если подставить численные значения констант для железа, при  $h=1$  см получим  $d \cong 0,1$  см и  $F \cong 50$  эрг/см<sup>3</sup>, т. е. наиболее низкоэнергетическую структуру из всех рассмотренных. На рис. 3.14 и 3.15 представлены экспериментально наблюдавшиеся на монокристалльных пластинках замкнутые доменные структуры, а также их изменение под влиянием магнитного поля.

Все рассмотренные выше доменные структуры имеют ту общую черту, что при наблюдении их сверху домены выглядят параллельными полосками равной толщины. Доменные структуры такого типа принято называть полосовыми доменными структурами, или страйп-структурами. Рассмотрим теперь более узкий класс страйп-структур, характеризующийся, во-первых, наличием одноосной анизотропии с легкой осью, перпендикулярной поверхности пластинки, и, во-вторых, наличием остаточной намагниченности  $I_R$ , направленной вдоль страйпов. Для таких структур появляется привлекательная возможность управления ориентацией страйпов с помощью внешнего магнитного поля. Как правило, ориентация страйпов определяется направлением предварительно приложенного достаточно сильного магнитного поля. Благодаря стабилизирующему действию наведенной анизотропии (§ 3.2) ориентация страйпов фиксируется в такой степени, что в сравнительно слабых полях пленку можно перемагничивать от  $+I_s$  до  $-I_s$ , не изменяя ориентации страйпов, а в достаточно сильном поле можно переориентировать страйпы. Таким образом, мы имеем образец с вращающейся внешней полем анизотропией, т. е. для многих практических применений — управляемую дифракционную решетку (рис. 3.16). В связи со сказанным страйп-структуры подвергались широкому теоретическому и экспериментальному исследованию, некоторые результаты которого мы изложим.

1. При  $K_{\perp}/2\pi I_s^2 > 1$  ориентация  $I_s$  в отдельных доменах не зависит от толщины пленки и вектор  $I_s$  направлен вдоль оси легкого намагничивания, т. е. перпендикулярно поверхности пленки.

2. При  $K_{\perp}/2\pi I_s^2 \leq 1$ , если  $h \leq h_{кр}$ , вектор  $I_s$  лежит в плоскости пленки и домены разделены границами Нееля или границами типа колючей проволоки.

3. При  $K_{\perp}/2\pi I_s^2 \leq 1$ , если  $h > h_{кр}$ , возникает полосовая доменная структура, причем при  $h \sim h_{кр}$  выход вектора  $I_s$  из плоскости пленки в страйп-доменах очень мал.

Поскольку нормальная составляющая  $I_s$  на поверхности пленки мала, то соответственно мал и проигрыш в магнитостатической энергии, который при  $h > h_{кр}$  удается скомпенсировать выигрышем в энергии анизотропии. Возникшую страйп-структуру можно рассматривать как результат осцилляции вектора  $I_s$  относительно плоскости пленки с непрерывным изменением  $\alpha(x)$ , где  $\alpha$  — угол

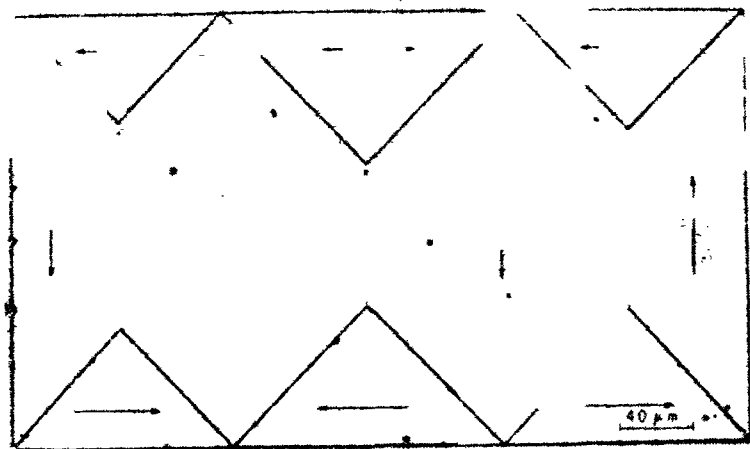


Рис. 3.14. Порошковые фигуры на тонкой монокристаллической пластинке Ni—Co в отсутствие внешнего магнитного поля [17]

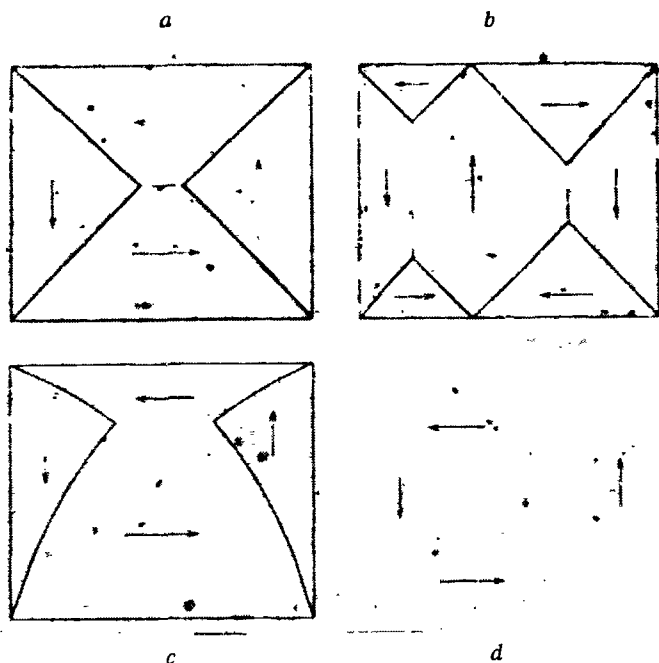


Рис. 3.15. Изменение порошковых фигур во внешнем магнитном поле [17]: *a* и *b* — различные доменные структуры в отсутствие поля, *c* показывает изменение структуры *a* в поле 3,6 Э, направленном слева направо, *d* показывает изменение структуры в поле 3,9 Э, направленном на рисунке снизу вверх

(a)



(b)

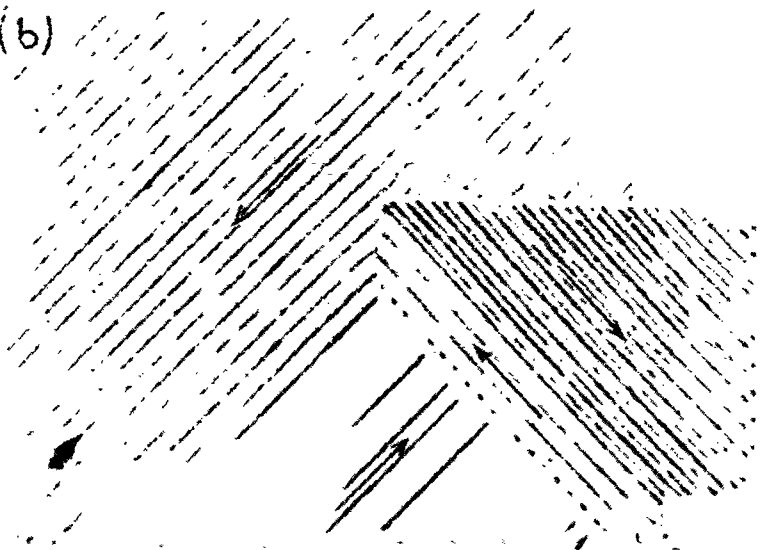


Рис. 3.16. Страйп-структура, экспериментально наблюдаемая в монокристаллических пленках 95% Ni—5% Fe ( $d=1,45$  мкм) [17],  $a$ —внешнее поле отсутствует, ширина домена 1 мкм;  $b$ — $H=12,8$  Э и направлено справа налево



отклонения  $I_s$  от плоскости пленки, а  $x$  — координата в направлении, перпендикулярном страйпам. Переход от одного страйп-домена к другому происходит при изменении знака  $\alpha$ . Величина  $\alpha_{\max}$  определяет выход нормальной составляющей  $I$  и зависит от толщины пленки. Можно этот же результат описать с иных позиций.

Страйп-домены как таковые вообще отсутствуют, а страйп-структура пленки образуется в результате непрерывного перехода от одной доменной границы к другой. Ширина страйп-домена при таком описании совпадает с шириной доменной границы. При увеличении толщины пленки начинают образовываться домены, и для описания структуры станет целесообразным использовать модель чередующихся страйп-доменов, в каждом из которых  $\alpha = \pm \text{const}$ , разделенных между собой доменными границами блоховского типа, причем  $\delta < d$ , где  $\delta$  — ширина доменной границы, а  $d$  — ширина страйп-домена.

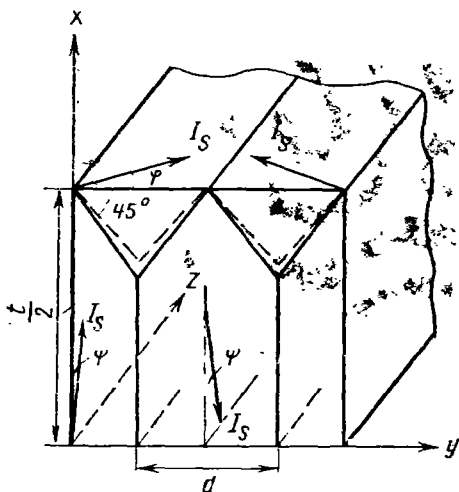


Рис. 3.17. Замкнутая доменная структура в пермалловых страйп-пленках

4. При  $K_{\perp} / 2\pi I_s^2 \ll 1$  расчет  $h_{\text{кр}}$  удастся провести точно [15] и

$$h_{\text{кр}} = 2\pi \sqrt{A_i K_{\perp}}. \quad (3.6.13)$$

Влияние магнитного поля на  $h_{\text{кр}}$  дается формулой [16]

$$h_{\text{кр}} = \frac{2\pi}{1-h} \sqrt{A_i K_{\perp}}, \quad \text{где } h = H I_s / 2K_{\perp}. \quad (3.6.14)$$

Таким образом, появление страйп-структуры как фазовый переход второго рода можно наблюдать, либо изменяя толщину образца, либо изменяя магнитное поле при фиксированной толщине образца.

5. Равновесная ширина домена страйп-структуры  $d$  примерно равна толщине пленки  $h$ , причем обычно и теоретические расчеты и эксперимент дают зависимость  $d \sim \sqrt{h}$ .

6. При дальнейшем увеличении толщины пленки наблюдается тенденция к переходу к доменным структурам замкнутого типа. Промежуточным этапом при переходе к доменной структуре Ландау — Лифшица является структура, изображенная на рис. 3.17

[17]. Физически появление такой структуры в пластинке с основной перпендикулярной анизотропией можно объяснить следующим образом. При отличии углов  $\varphi$  и  $\psi$  от нуля увеличивается энергия анизотропии ( $\psi \neq 0$  непосредственно увеличивает энергию анизотропии внутренних доменов, а при увеличении  $\varphi$  энергия анизотропии возрастает благодаря увеличению объема замыкающих доменов). Рост энергии анизотропии может быть скомпенсирован уменьшением плотности энергии доменных границ. При этом, для того чтобы границы замыкающих доменов давали заметный вклад в свободную энергию, толщина пластинки должна быть достаточно малой. При  $\varphi \rightarrow 0$  и  $\psi \rightarrow 0$  рассматриваемая структура Ландау переходит в структуру Ландау — Лифшица. При  $\varphi \rightarrow \pi/2$  и  $\psi \rightarrow \pi/2$  имеется возможность перехода к страйп-структуре с незамкнутым магнитным потоком.

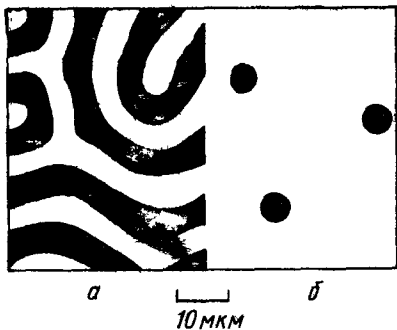


Рис. 3.18. Цилиндрические магнитные домены

Описанные доменные страйп-структуры различных типов наблюдались экспериментально как на металлических, так и на диэлектрических ферромагнитных пленках или пластинках в интервале толщин от 0,1 мкм до нескольких десятков микрон.

Перейдем теперь к рассмотрению структур с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД). Как уже отмечалось выше, в пластинке с перпендикулярной легкой осью анизотропии при  $K_{\perp}/2\pi I_s^2 > 1$  намагниченность в отдельных доменах ориентирована перпендикулярно поверхностям пластинки, вдоль легкой оси. Возникающая при этом доменная структура с незамкнутым магнитным потоком относится к типу рассмотренных в начале параграфа, ширина доменов определяется примерно формулой (3.6.4), но полосовые домены сильно изгибаются, закручиваются, и образуется структура серпантинного вида (рис. 3.18, а). При наложении внешнего магнитного поля, перпендикулярного поверхности пластинки, образец должен намагнититься до насыщения в одном направлении. Однако при некотором значении поля  $H_{\min}$  «исчезающие» полосовые домены преобразуются в систему цилиндрических доменов — бабблов (рис. 3.18, б). При дальнейшем повышении величины поля существует область устойчивости ЦМД, в которой радиус сравнительно слабо зависит от величины поля, и, наконец, при достижении некоторого критического значения поля  $H_k$  домены необратимо коллапсируют за очень малый промежуток времени, определяемый подвижностью границы, и пластинка намагничивается до насыщения.

Рассмотрим теперь задачу об одном цилиндрическом домене радиуса  $r=d/2$ , находящемся в бесконечной магнитной пластинке толщины  $h$  по упрощенной схеме [9] с эмпирически подобранной зависимостью (3.4.13) для учета магнитостатической энергии. Энергия одного ЦМД в пластинке равна:

$$W = W_{\sigma} + W_H + W_I, \quad (3.6.15)$$

где  $W_{\sigma} = 2\pi r h \sigma$  — энергия доменной границы,  $W_H = 2\pi r^2 h \mathbf{H}$  — энергия взаимодействия домена с внешним магнитным полем и  $W_I$  — магнитостатическая энергия.

Вычисление последнего члена представляет наибольшую трудность. В то же время учет этого вида энергии необычайно важен для определения условий, при которых структура с ЦМД является устойчивой. Нетрудно видеть, что появление внутри однородно намагниченной пластинки цилиндрического домена с намагниченностью антипараллельной полю, приводит к увеличению  $W_H$ , а также  $W_{\sigma}$ . Поэтому интересующая нас структура может быть устойчивой лишь в том случае, когда это увеличение энергии компенсируется уменьшением магнитостатической энергии. Ради упрощения записи введем следующие безразмерные переменные:

$$\text{энергию } \varepsilon \equiv W/16\pi^2 I_s^2 h^3, \quad (3.6.16)$$

$$\text{поле } \mathcal{H} \equiv H/4\pi I_s, \quad (3.6.17)$$

$$\text{радиус } x \equiv r/h \quad (3.6.18)$$

$$\text{и характеристическую длину } \lambda \equiv l/h = \sigma/h4\pi I_s^2. \quad (3.6.19)$$

В безразмерных переменных

$$\begin{aligned} \delta W = \delta W_{\sigma} + \delta W_H - \delta W_I = & \left[ \left( \frac{\lambda}{2x} \right) - x^{-1} \left( \frac{\partial W_I}{\partial x} \right) + \mathcal{H} \right] x \delta x + \\ & + \frac{1}{2} \left[ \mathcal{H} - \left( \frac{\partial^2 W_I}{\partial x^2} \right) \right] (\delta x)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.6.20)$$

Подставив выражение (3.4.13) в (3.6.20), получим

$$\begin{aligned} \delta W = & \left[ \left( \frac{\lambda}{2x} \right) + \mathcal{H} - \left( 1 + \frac{3}{2} x \right)^{-1} \right] x \delta x + \\ & + \left[ \mathcal{H} - \left( 1 + \frac{3}{2} x \right)^{-2} \right] (\delta x)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.6.21)$$

Равновесное значение для радиуса ЦМД найдем из условия равенства нулю первого члена в (3.6.21)

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} x \equiv \frac{1}{2} \lambda + \mathcal{H} x - \frac{x}{1 + \frac{3}{2} x} = 0. \quad (3.6.22)$$

Это уравнение имеет два решения

$$x = \left[ \left( 1 - \frac{3}{4} \lambda - \mathcal{H} \right) / 3\mathcal{H} \right] \pm \frac{1}{3\mathcal{H}} \sqrt{\left( 1 - \frac{3}{4} \lambda - \mathcal{H} \right)^2 - 3\lambda\mathcal{H}}, \quad (3.6.23)$$

из которых только одно устойчиво. Устойчивость решения определяется знаком второй производной  $\partial^2 W / \partial x^2$ , т. е. второго члена в (3.6.21).

Устойчивое решение можно найти также графическим путем из условия  $\mathcal{H}_{\text{эфф}} x = 0$ . На рис. 3.19 приведено графическое решение уравнения (3.6.22) при  $\lambda = 0,5, H = 0,1$ ; корням уравнения  $x_1$  и  $x_2$  соответствуют две точки пересечения на рисунке.

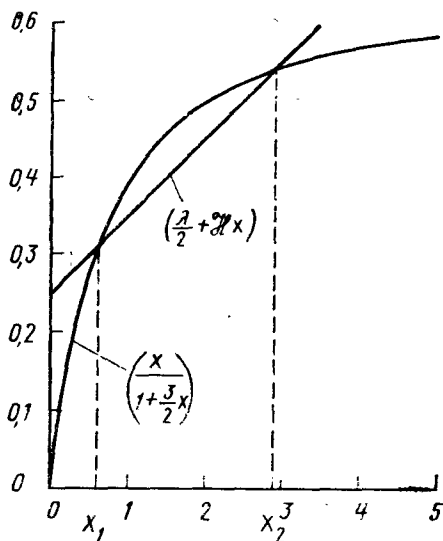


Рис. 3.19

Из равенства  $\delta W = \mathcal{H}_{\text{эфф}} x \delta x$  следует, что для уменьшения энергии ( $\delta W < 0$ ) при положительном  $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$  радиус цилиндрического домена должен уменьшаться ( $\delta x < 0$ ). Следовательно, радиус ЦМД уменьшается при  $x < x_1$  и  $x > x_2$  и увеличивается при  $x_1 < x < x_2$ , так как здесь  $\mathcal{H}_{\text{эфф}} < 0$ . Отсюда следует, что устойчивым является больший радиус ЦМД  $x_2$ .

Определим теперь критическое значение поля  $\mathcal{H}_k$ , при достижении которого существование ЦМД оказывается невозможным (поле коллапса  $\mathcal{H}_k$ ). Очевидно, что это произойдет тогда, когда наклонная линия на рис. 3.19 станет касательной к кривой и, следовательно, корни уравнения (3.6.22) сольются в один.

Таким образом,  $\left( 1 - \frac{3}{4} \lambda - \mathcal{H}_k \right)^2 = 3\lambda\mathcal{H}_k$ , откуда

$$\mathcal{H}_k = 1 + \frac{3}{4} \lambda - (3\lambda)^{1/2}. \quad (3.6.24)$$

Соответствующий критический радиус коллапса

$$x_k = \left[ \left( \frac{3}{\lambda} \right)^{1/2} - \frac{3}{2} \right]^{-1}. \quad (3.6.25)$$

Анализ устойчивости формы ЦМД [8] позволил получить выражения для  $H_{\min}$  и  $d_{\max}$ , т. е. для критического поля и диаметра ЦМД, при которых цилиндрические домены превращаются в страйпы. На рис. 3.20 представлены результаты количественных расчетов значений  $H_k$ ,  $d_k$ ,  $H_{\min}$  и  $d_{\max}$  в зависимости от параметров материала и толщины пластинки. Из этих графиков, в частности, следует, что ЦМД минимального размера с  $d_k \cong 4l$  реализуются в пластинках с толщиной  $h \cong 3,3l$ . Напомним еще раз, что характеристическая длина материала  $l = \sigma/4\pi I_s^2$  (3.6.19).

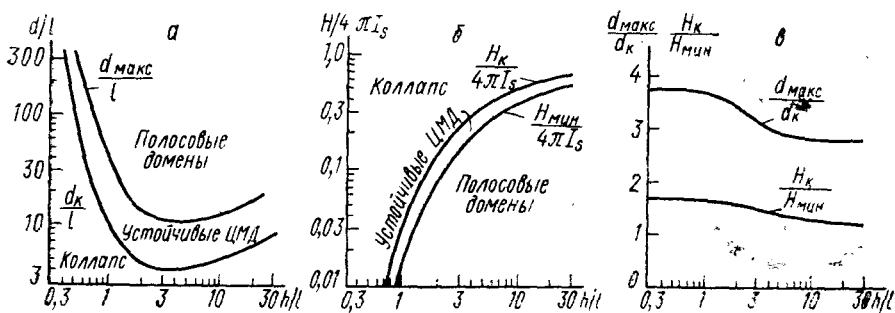


Рис. 3.20. Теоретические кривые зависимости  $H_k$ ,  $d_k$ ,  $H_{\min}$  и  $d_{\max}$  от параметров материала и толщины пластинки

Перспективы применения ЦМД основаны на возможности создания быстродействующих элементов, в которых с использованием генераторов ЦМД и доменопродвигающих устройств осуществляется создание, передвижение и хранение системы закодированных ЦМД. Магнитоэстатическое взаимодействие между различными ЦМД позволяет создавать логические элементы самых разнообразных типов. Магнитоэстатическое взаимодействие также используется и в доменопродвигающих схемах. На рис. 3.21 изображена типичная схема Т-типа с управляющей пермаллоевой аппликацией, принцип действия которой понятен без пояснений. При повороте управляющего магнитного поля в плоскости пластинки и аппликации на  $2\pi$  по часовой стрелке все существующие ЦМД сдвигаются на один период аппликации вправо, при повороте поля на  $2\pi$  против часовой стрелки — на один период влево.

Серьезной трудностью на первом этапе разработки элементов с ЦМД явилось экспериментальное обнаружение в феррит-гранатовых пластинках так называемых жестких ЦМД, которые имели аномально малую подвижность и, кроме того, «ненормальное» направление скорости продвижения — помимо продольной компоненты скорости вдоль градиента магнитного поля наблюдалась также значительная поперечная компонента скорости. Были проведены теоретические расчеты и поставлены эксперименты, кото-

рые показали, что за аномальное поведение ЦМД ответственно наличие большого количества вертикальных блоховских линий в блоховской доменной границе цилиндрического домена. К настоящему времени уже разработано несколько эффективных, простых

и технологически удобных методов борьбы с появлением жестких ЦМД.

Из всего сказанного выше ясно, что одним из важнейших параметров материалов, используемых для конструирования схемных элементов с ЦМД, является подвижность доменных границ. Некоторые аспекты этой проблемы мы рассмотрим в § 5.4. Здесь отметим только, что при достигнутых на ортоферритных и гранатовых пленках подвижностях порядка  $10^3$  см/сек·Э и размещении в пленке с размерами  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>  $10^3 \times 10^3$  управляющих элементов Т-типа можно работать с управляющим вращающимся магнитным полем порядка нескольких эрстед на частотах порядка 1 МГц и осуществлять продвижение ЦМД по всей схеме за время, меньшее, чем 1 с.

В заключение этого параграфа, посвященного до-

менным структурам, остановимся на вопросе о предельном размере образца, при котором существование доменной структуры становится вообще энергетически невыгодным, т. е. на вопросе об однодоменности ферромагнитных частиц.

Сравним энергию магнитной сферической частицы в двух состояниях, показанных на рис. 3.22.

Энергия однодоменной частицы  $\alpha$  равна магнитостатической энергии. Плотность магнитостатической энергии для сферы

$$F_I = \frac{1}{2} N I_s^2 = \frac{2\pi I_s^2}{3},$$

и, следовательно, магнитостатическая энергия частицы радиуса  $R$

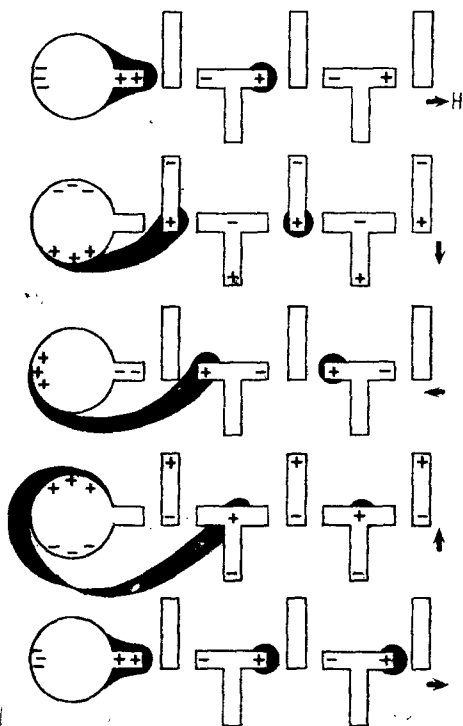


Рис. 3.21. Генератор ЦМД и Т-схема продвижения

$$W_I = \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^2 I_s^2 R^3. \quad (3.6.26)$$

Появление магнитной структуры  $\delta$  приводит к уменьшению магнитостатической энергии. Энергия частицы в этом случае определяется главным образом величиной энергии доменных границ

$$W_\sigma = S\sigma_{90^\circ} = 2\pi R^2 \sigma_{90^\circ}. \quad (3.6.27)$$

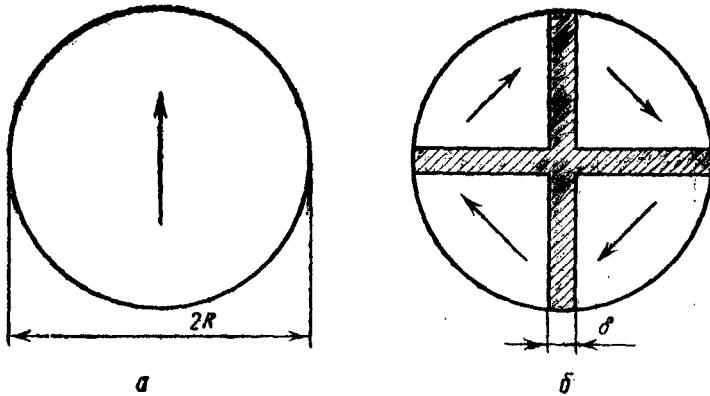


Рис. 3.22

Сравнивая (3.6.26) и (3.6.27), найдем критический радиус  $R_{кр}$ , при котором существование доменной структуры становится энергетически невыгодным:

$$R_{кр} = 9\sigma_{90^\circ}/4\pi I_s^2. \quad (3.6.28)$$

Подставляя в (3.6.28) численные значения  $\sigma_{90^\circ} = 1 \text{ эрг/см}^2$ ,  $I_s = 1700 \text{ Гс}$  получаем  $R_{кр} \cong 25 \text{ \AA}$ .

Величина  $R_{кр}$  оказывается меньше ширины границы  $\delta$  (табл. 3.4). Таким образом, наш расчет оказывается некорректным, хотя следует отметить, что последовательный теоретический расчет приводит к близким значениям  $R_{кр}$ . Кроме того, для другой комбинации параметров материала ситуация может оказаться более благоприятной. Например, для материала с большой константой одноосной анизотропии  $\text{MnBi}$   $\sigma \cong 12 \text{ эрг/см}^2$ ,  $I_s = 600 \text{ Гс}$  и, следовательно, ширина границы  $\delta \cong 10^{-6} \text{ см}$ , а  $R_{кр} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ , т. е.  $R_{кр} \gg \delta$ .

Возвращаясь к случаю  $R_{кр} < \delta$ , мы видим, что однодоменная частица «вырезает» часть доменной границы, и, следовательно, в данном случае необходимо теоретическое рассмотрение распределения с неоднородной намагниченностью во всем объеме образца. Это типичный пример теоретического подхода к решению статиче-

ских и динамических задач о магнитных структурах, который получил название микромагнетизм. При микромагнитном подходе рассматриваются не домены и доменные границы, а векторное поле

намагниченности  $\mathbf{I} = I_s \mathbf{v}$ , где  $\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$  — непрерывная функция координат. Полная энергия образца минимизируется путем вариации направляющих косинусов  $\mathbf{v}$  при условии  $\mathbf{v}^2 = 1$  и граничных условиях на поверхности образца  $\mathbf{v} \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{n}} = 0$ .

Впервые микромагнитный подход был использован при решении задачи о  $180^\circ$ -ной доменной границе (см. § 3.7). Приведенные выше формулы для стрейп-структур были получены также этим методом [14, 15]. Наиболее точные результаты для ЦМД дает также микромагнитный подход. Для решения задачи о распределении намагниченности в малых ферромагнитных частицах микромагнитный метод был впервые предложен Кондорским [18].

На рис. 3.23 представлено распределение намагниченности в эллипсоидальной однодоменной частице, которое минимизировалось в [18]. При таком распределении ( $\theta = \text{const}$ )

$$F_A = \frac{A}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \sin^2 \theta, \quad (3.6.29)$$

а магнитостатическая энергия в некотором приближении

$$F_I = \frac{N_I I_z^2}{2} + \frac{N_d}{2} (I_x)^2, \quad (3.6.30)$$

где  $N_I$  и  $N_d$  — размагничивающие факторы вдоль большой оси и диаметра эллипсоида.

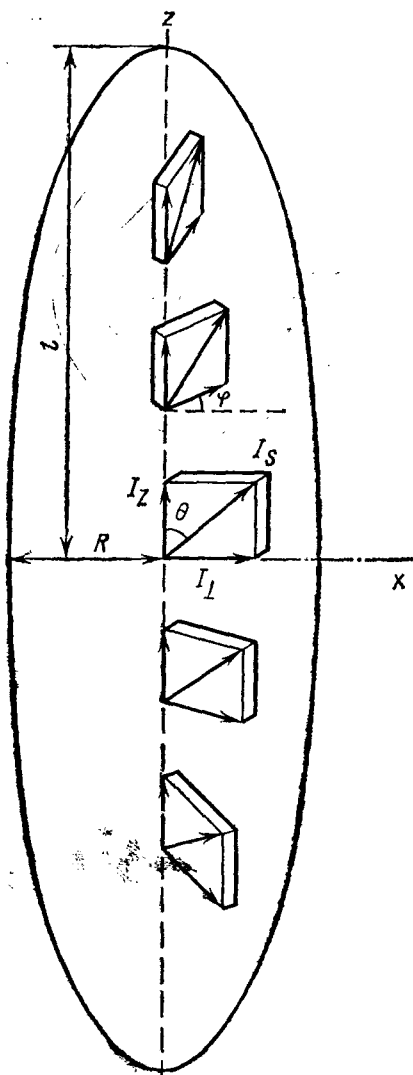


Рис. 3.23



Полагая для упрощения  $\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\varphi_0}{l}$ , где  $l$  — длина большой оси эллипсоида, получим следующее выражение для

$$F = \frac{NlI_s}{2} \cos^2 \theta + \frac{NdI_s^2}{2} \sin^2 \theta [B(\varphi_0)]^2 - K \sin^2 \theta + \frac{A}{2} \frac{\varphi_0^2}{l^2} \sin^2 \theta - HI_s \cos \theta \equiv F_I + F_K + F_A + F_H, \quad (3.6.31)$$

где

$$B(\varphi_0) = \frac{3}{\varphi_0^2} \left( \frac{\sin \varphi_0}{\varphi_0} - \cos \varphi_0 \right).$$

Определяя значение  $\varphi_0$ , соответствующее минимуму энергии, из соотношения

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_0} = \frac{NdI_s^2}{2} \sin^2 \theta ([B(\varphi_0)]^2)' + A \frac{\varphi_0}{l^2} \sin^2 \theta = 0$$

получаем, полагая  $\varphi_0 = 0$ , следующий критерий абсолютной однодоменности:

$$R_{кр} = \frac{1}{I_s} \sqrt{\frac{5A}{2Nd}}. \quad (3.6.32)$$

Для сферической частицы

$$Fe \left( A = 2 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} \cdot \text{см}, I_s = 1700 \text{ Гс}, N_d = \frac{4\pi}{3} \right)$$

получаем  $R_{кр} = 6 \cdot 10^{-7}$  см.

Мы проанализировали одно из возможных неоднородных распределений намагниченности в малой ферромагнитной частице. Аналогичным образом рассматривались различные неоднородные распределения — изгибные, завихренные, спиральные, веерообразные — и получены выражения, подобные (3.6.32). Наиболее интересным вопросом в данном случае является влияние внешнего магнитного поля на распределение намагниченности в малых частицах, поскольку эта проблема является определяющей для рассмотрения процессов перемагничивания путем некогерентного вращения, для построения теории коэрцитивной силы некоторых материалов для постоянных магнитов, для анализа процессов намагничивания лент для магнитной записи и т. д. Полезно указать на физическую аналогию между процессами возникновения неоднородных магнитных структур в малых частицах и их перемагничивания во внешнем поле с процессами возникновения страйп-структур в тонких ферромагнитных пленках, которые рассматривались в этом же параграфе.

### § 3.7. УРАВНЕНИЕ ЛАНДАУ — ЛИФШИЦА

Впервые задачу о движении доменной границы решили Ландау и Лифшиц [13]. Учет различных видов энергетических взаимодействий в кристалле был сделан путем введения эффективного магнитного поля  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . Для одного магнитного иона было получено простое уравнение движения ларморовского типа

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = [\mathbf{H}_{\text{эфф}} \boldsymbol{\mu}], \quad (3.7.1)$$

где  $\boldsymbol{\mu}$  — магнитный момент иона,  $\mathbf{J}$  — его механический момент;  $\mathbf{J}$  и  $\boldsymbol{\mu}$  связаны известным соотношением  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$ , где  $\gamma = eg/2mc$ .

Для объема с намагниченностью  $\mathbf{I}$  имеем уравнение

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial t} = [\mathbf{H}_{\text{эфф}} \mathbf{I}]. \quad (3.7.2)$$

$\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  определяется следующим образом. Для одноосного кристалла, если ограничиться учетом обменной энергии, энергии анизотропии и зеemanовской энергии, свободная энергия

$$F = \int_V \{ A[(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2] + K \alpha_s^2 - \mathbf{H}_s \cdot \mathbf{I}_s \} dV. \quad (3.7.3)$$

Состоянию равновесия системы соответствует минимум  $F$ , следовательно, вариация  $F$  по  $\mathbf{I}_s$  должна равняться нулю:

$$\int \left( \frac{2A}{I_s^2} \mathbf{I}_s'' + \frac{2K}{I_s^2} I_{sz} \mathbf{n} + \mathbf{H} \right) \delta \mathbf{I}_s dV = 0. \quad (3.7.4)$$

При этом  $\mathbf{I}_s$  изменяется только по направлению, поскольку предполагается, что  $I_s = \text{const}$ .

Условие (3.7.4) выполняется, если вектор  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ , равный выражению, стоящему в круглых скобках, перпендикулярен  $\delta \mathbf{I}_s$ . Но  $\delta \mathbf{I}_s$  всегда перпендикулярен  $\mathbf{I}_s$  в силу  $I_s = \text{const}$ . Следовательно, равновесное состояние соответствует тому случаю, когда вектор  $\mathbf{I}_s$  направлен параллельно  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ , т. е.  $[\mathbf{H}_{\text{эфф}} \mathbf{I}_s] = 0$ , что и дает основание интерпретировать  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  как эффективное магнитное поле, действующее на  $\mathbf{I}_s$ .

Развитый подход дает, в частности, возможность решения статических задач о равновесном распределении намагниченности, в том числе и микромагнитных задач.

Получим, например, в соответствии с [13] точное выражение для распределения намагниченности в  $180^\circ$ -ной блоховской доменной границе в одноосном кристалле при  $H=0$ . В этом случае

$$I_{sy} = I_s \sin \theta, \quad I_{sz} = I_s \cos \theta, \quad I_{sx} = 0.$$

Подставляя эти выражения в (3.7.3), найдем функцию  $\theta(x)$ , минимизирующую  $F$ , из уравнения Эйлера

$$A\theta'' - K \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (3.7.5)$$

Интегрируя это выражение, получим

$$\frac{A}{K} \theta'^2 + \cos^2 \theta = C. \quad (3.7.6)$$

Определим теперь граничные условия. Поскольку ширина домена значительно больше толщины доменной границы, можно считать  $\theta=0$  при  $x=-\infty$ ,  $\theta=\pi$  при  $x=+\infty$ . Кроме того,  $\theta'=0$  при  $x=\pm\infty$  ( $\theta=0, \pi$ ). Подставив граничные условия в уравнение (3.7.6), найдем, что  $C=1$  или

$$\theta'^2 = \frac{K}{A} \sin^2 \theta. \quad (3.7.7)$$

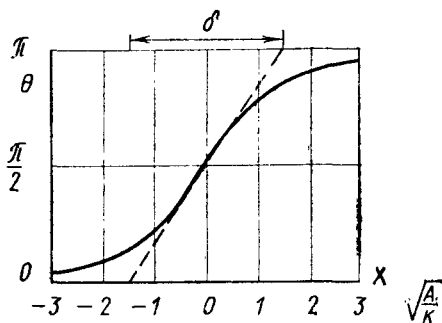


Рис. 3.24

Интегрируя это выражение, получим

$$\cos \theta = -\text{th} \sqrt{\frac{K}{A}} x = -\text{th} \frac{x}{\delta_0}, \quad \text{где } \delta_0 = \sqrt{\frac{A}{K}}. \quad (3.7.8)$$

Эта зависимость представлена на рис. 3.24. Найдем теперь энергию доменной границы

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^{+\infty} [A\theta'^2 + K \sin^2 \theta] dx = 2K \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \theta dx = \\ &= 2K \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\text{ch}^2 \sqrt{K/A} x} = 4\sqrt{KA}. \end{aligned} \quad (3.7.9)$$

Обычно принято определять ширину доменной границы из (3.7.8) по производной в начале координат (как это показано на рис. 3.24), тогда

$$\delta = \pi \sqrt{A/K} = \pi \delta_0. \quad (3.7.10)$$

В таблице 3.4 представлены значения  $\delta$  и  $\sigma$  для различных типов доменных границ в Fe, Ni, Co, полученные в работе [19], с заменой величины  $A$  для Fe на  $2 \cdot 10^{-6}$  эрг/см.

Возвращаясь к решению динамических задач, т. е. к уравнению (3.7.2), заметим, что в нем не учтены силы взаимодействия, ответственные за эффекты затухания прелессии. Ландау и Лифшиц ввели в уравнение движения (3.7.2) дополнительный релаксационный член с учетом того обстоятельства, что силы трения стремятся повернуть вектор  $\mathbf{I}_s$  к эффективному полю  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ :

Энергия и ширина доменных границ в монокристаллах Ni, Fe, Co

Элемент	$A, 10^{-7} \frac{\text{эрг}}{\text{см}}$	$K_1, 10^6 \frac{\text{эрг}}{\text{см}}$	$\sigma_0 = \sqrt{AK_1} \cdot \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	$\delta_0 = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \cdot 10^{-8} \text{ см}$	Плоскости	Тип границ	$\sigma/\delta_0$ для нормалей к границе					
							[001]	[110]	[111]			
Fe	20,0	4,6	0,96	208	(100)	90°	1,00	1,73	1,18	3,14	3,97	3,14
							2,00	2,76	—	∞	5,60	—
							2,02	2,77	—	10,87	5,59	—
Ni	3,4	0,5	0,13	260	(111)	70°53	0,54	0,46	—	3,85	4,26	—
							1,09	1,37	1,29	∞	3,3	3,85
							—	1,83	—	—	∞	—
Co	10,3	43	2,1	50	(001)	180°	—	2,19	—	—	7,91	—
							4,00	4,00	4,00	3,14	3,14	

Примечание. \* — с учетом магнитоупругой энергии.

$$\frac{\partial \mathbf{I}_s}{\partial t} = \gamma [\mathbf{H}_{\text{эфф}} \mathbf{I}_s] + \varepsilon \left( \mathbf{H}_{\text{эфф}} - \frac{(\mathbf{H}_{\text{эфф}} \mathbf{I}_s) \mathbf{I}_s}{I_s^2} \right). \quad (3.7.11)$$

Вектор, стоящий в круглых скобках, перпендикулярен вектору  $\mathbf{I}_s$  и направлен к  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ ,  $\varepsilon$  — параметр релаксации, определяемый эмпирическим образом, причем предполагается, что  $\varepsilon/I_s \ll 1$ . Существуют и другие способы введения диссипативного члена. Так, например, часто используется уравнение Ландау — Лифшица с записью диссипативного члена в форме Гильберта [20]:

$$\frac{\partial \mathbf{I}_s}{\partial t} = \gamma [\mathbf{H}_{\text{эфф}} \mathbf{I}_s] + \frac{\alpha}{I_s} \left[ \mathbf{I}_s \frac{\partial \mathbf{I}_s}{\partial t} \right]. \quad (3.7.12)$$

Здесь, очевидно, условием малости затухания будет  $\alpha \ll 1$ .

Пусть теперь имеется малое по величине внешнее магнитное поле  $H$ , направленное по оси  $Z$ . Кроме того, мы уже не можем в движущейся границе полагать  $I_{sx} = 0$ , поэтому

$$H_x = -4\pi I_{sx}, \quad H_y = 0, \quad H_z = H. \quad (3.7.13)$$

Подставляя (3.7.13) и  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  из (3.7.4) в (3.7.11), получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma} \frac{\partial I_{sx}}{\partial t} &\equiv \frac{I_{sx}}{\gamma} = \frac{2A}{I_s^2} (I_{sz} I_{sy}'' - I_{sy} I_{sz}'') - \frac{2K}{I_s^2} I_{sy} I_{sz} - I_{sy} H + \\ &+ \varepsilon \left( \frac{2A}{I_s^2} I_{sx}'' - 4\pi I_{sx} \right) - \frac{\varepsilon}{I_s^2} \left[ \frac{2A}{I_s^2} (I_{sy} I_{sy}'' + I_{sz} I_{sz}'') I_{sx} + \frac{2K}{I_s^2} I_{sz}^2 \right]; \\ \frac{I_{sy}}{\gamma} &= \frac{2A}{I_s^2} (I_{sx} I_{sz}'' - I_{sz} I_{sx}'') + \left( 4\pi - \frac{2K}{I_s^2} \right) I_{sx} I_{sz} + \\ &+ \lambda \frac{2A}{I_s^2} I_{sy}'' - \frac{\varepsilon}{I_s^2} \left[ \frac{2A}{I_s^2} (I_{sy} I_{sy}'' + I_{sz} I_{sz}'') I_{sy} + \frac{2K}{I_s^2} I_{sy} I_{sz}^2 + H I_{sy} I_{sz} \right]; \\ \frac{I_{sz}}{\gamma} &= \frac{2A}{I_s^2} (I_{sx} I_{sy}'' - I_{sx} I_{sy}'') - 4\pi I_{sx} I_{sy} + \\ &+ \varepsilon \left( \frac{2A}{I_s^2} I_{sz}'' + \frac{2K}{I_s^2} I_{sz} + H \right) - \\ &- \frac{\varepsilon}{I_s^2} \left[ \frac{2A}{I_s^2} (I_{sy} I_{sy}'' + I_{sz} I_{sz}'') I_{sz} + \frac{2K}{I_s^2} I_{sz}^3 + H I_{sz}^2 \right]; \end{aligned} \quad (3.7.14)$$

$I_{sx}$ ,  $I_{sy}$ ,  $I_{sz}$  — функции  $x$  и  $t$ . Предположим, что обе переменные входят только в комбинации  $x - vt$ , где  $v$  — скорость перемещения всего распределения вдоль оси  $X$ . Тогда  $I_{sx} = -v I_{sx}'$  и то же самое для  $I_{sy}'$  и  $I_{sz}'$ ; штрихом здесь обозначено дифференцирование по  $x - vt$ .

Для решения положим  $I_{sx} = I_{sx}$ ;  $I_{sy} = I_s \sin(\theta + \psi)$ ;  $I_{sz} = I_s \cos(\theta + \psi)$ , где в соответствии с (3.7.8)  $\cos \theta = -\text{th} \sqrt{\frac{K}{A}}(x - vt)$ ;  $\psi$  мало по сравнению с  $\theta$ .

Пренебрегая членами второго порядка малости по  $I_{sx}$ ,  $\psi$ ,  $H$  и  $v$  (полагая  $v \sim H$ ), находим из (3.7.14) с учетом (3.7.7)

$$\frac{2A}{I_s} \psi'' - \frac{2K}{I_s} \psi - H \sin \theta = - \frac{v \epsilon I_s}{\gamma(I_s^2 + \epsilon^2)} \sqrt{\frac{K}{A}} \sin \theta,$$

$$\frac{2A}{I_s^2} I_{sx}'' - \left(4\pi + \frac{2K}{I_s^2} \cos 2\theta\right) I_{sx} = \frac{v I_s^2}{\gamma(I_s^2 + \epsilon^2)} \sqrt{\frac{K}{A}} \sin \theta. \quad (3.7.15)$$

Третье уравнение совпадает со вторым.

Введя  $\theta$  в качестве независимой переменной вместо  $x - vt$ , получим

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\psi}{d\theta} \right) + \left( 2 - \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \psi =$$

$$= \frac{I_s}{2K \sin \theta} \left( H - \frac{v \epsilon I_s}{\gamma(I_s^2 + \epsilon^2)} \sqrt{\frac{K}{A}} \right),$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dI_{sx}}{d\theta} \right) + \left( 2 - \frac{1 + \frac{2\pi I_s^2}{K}}{\sin^2 \theta} \right) I_{sx} = \frac{v I_s^2}{\gamma} \frac{\sqrt{\frac{K}{A}}}{2K(I_s^2 + \epsilon^2)} \frac{1}{\sin \theta}.$$

(3.7.16)

Оба эти уравнения относятся к типу

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dy}{d\theta} \right) + \left( 2 - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) y = f(\theta)$$

и имеют решение только в двух случаях: 1)  $m=1, 2, \dots$  и  $f(\theta)=0$ , 2)  $m$  не является целым числом и  $f(\theta) \neq 0$ .

Поэтому, приравнявая нулю соответственно случаю 1) правую часть первого из уравнений (3.7.16), получим для скорости движения границы

$$v = \frac{\gamma(I_s^2 + \epsilon^2)}{\epsilon I_s} \sqrt{\frac{A}{K}} H, \quad (3.7.17)$$

или при  $I_s \gg \epsilon$

$$v = \frac{\gamma I_s}{\epsilon} \sqrt{\frac{A}{K}} H. \quad (3.7.18)$$

Коэффициент пропорциональности, связывающей скорость движения границы с величиной магнитного поля, называется подвиж-

ностью границы и определяется с учетом (3.7.8) и (3.7.10) формулами

$$\eta = \gamma I_s \delta_0 / \varepsilon = \gamma I_s \delta / \pi \varepsilon \quad (3.7.19)$$

или через параметр затухания в уравнении Ландау — Лифшица в форме Гильберта (3.7.12)

$$\eta = \delta_0 / \alpha = \delta / \pi \alpha. \quad (3.7.20)$$

После рассмотрения вопроса о скорости движения доменной границы введем понятие о массе доменной границы — второй фундаментальной характеристике движущейся доменной границы.

Запишем второе уравнение (3.7.16) в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dI_{sx}}{d\theta} \right) + \left( 2 - \frac{1}{\sin \theta} \right) I_{sx} = \\ = \frac{2\pi I_s^2}{K \sin^2 \theta} I_{sx} + \frac{v_s^2 \sqrt{\frac{K}{A}}}{2K\gamma \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{I_s^2} \right)} \frac{1}{\sin \theta}. \end{aligned} \quad (3.7.21)$$

Приравнявая нулю правую часть этого уравнения, находим

$$4\pi I_{sx} = -H_x = -\frac{v}{\gamma} \frac{\sqrt{\frac{K}{A}}}{\left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{I_s^2} \right)} \sin \theta. \quad (3.7.22)$$

Дополнительная энергия, приобретаемая движущейся границей по сравнению со статической с учетом (3.7.7) и (3.7.9), равна

$$\sigma_v - \sigma = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} H_x^2 dx = \frac{1}{8\pi} \frac{v^2}{\gamma^2} \frac{\sigma}{A} \frac{1}{\left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{I_s^2} \right)}, \quad (3.7.23)$$

или при  $\varepsilon \ll I_s$

$$\sigma_v - \sigma = \frac{1}{8\pi} \frac{v^2}{\gamma^2} \frac{\sigma}{A} = \frac{1}{8\pi \delta_0 \gamma^2} v^2. \quad (3.7.24)$$

Эту дополнительную магнитостатическую энергию можно интерпретировать как кинетическую энергию движущейся доменной границы и в соответствии с этим ввести понятие эффективной массы доменной границы

$$m_{\text{гр}} = \frac{1}{4\pi \gamma^2 \delta_0} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{mc}{e} \right)^2 \frac{1}{\delta_0}. \quad (3.7.25)$$

Интересно отметить, что эффективная масса доменной границы по порядку величины равна массе электронов, содержащихся в доменной границе, поскольку при подстановке в (3.7.25) численных значений параметров мы получаем  $m_{гр} \cong 10^{-10}$  г/см<sup>2</sup>.

Хотя, как мы видели из решения уравнения Ландау — Лифшица для движущейся доменной границы, получается формула для  $m_{гр}$  даже с учетом влияния диссипативного члена (см. (3.7.23)), в работе [13] этого вывода сделано не было. Понятие эффективной массы доменной границы было введено позднее Дерингом [21], который впервые получил выражение (3.7.25) для  $m_{гр}$ .

В заключение укажем на интересную физическую интерпретацию, которую дал эффективной массе доменной границы Беккер [22].

С одной стороны, мы имеем очевидное соотношение

$$\dot{\theta} = -v\theta'. \quad (3.7.26)$$

С другой стороны, движение доменной границы в направлении  $x$  можно представить как результат прецессии спинов в доменной границе в плоскости  $yz$  под действием поля  $H_x$ , и тогда

$$\dot{\theta} = \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{e}{mc} H_x. \quad (3.7.27)$$

Следовательно, для дополнительной энергии движущейся доменной границы из (3.7.26) и (3.7.27) получаем выражение

$$\sigma_v - \sigma = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} H_x^2 dx = \frac{1}{8\pi} \left( \frac{mc}{e} \right)^2 v^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (\theta')^2 dx \quad (3.7.28)$$

и с учетом (3.7.9)  $\sigma_v - \sigma = v^2/8\pi\delta_0\gamma^2$  в полном соответствии с (3.7.24).

### § 3.8. ПРОЦЕССЫ СМЕЩЕНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ

Рассмотрим теперь вопрос о начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силе ферромагнитного материала, которые связаны с процессом смещения доменных границ. Согласно результатам § 3.7 граница должна смещаться на сколь угодно большое расстояние, в сколь угодно малых полях. Однако в действительности этого не происходит. Причина этого расхождения кроется в том, что наш расчет был проведен для идеального кристалла, т. е. кристалла без внутренних напряжений, инородных включений, полостей, трещин и т. д. Реальные же кристаллы всегда обладают какими-либо дефектами и вследствие этого конечной начальной проницаемостью и отличной от нуля коэрцитивной силой.

Энергия границы в реальных кристаллах зависит от пространственного распределения дефектов и их природы, таким образом  $\sigma = \sigma(x)$ . Слабое внешнее поле способно сдвинуть границу лишь на некоторое расстояние  $x$ . При этом уменьшение свободной энер-



гии для  $180^\circ$ -ной границы за счет увеличения объема домена с  $I_s \parallel H$  равно  $2HI_s x$  (при фиксированном сечении).

Граница остановится, когда

$$2HI_s \Delta x = \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \Delta x. \quad (3.8.1)$$

По аналогии с изменением энергии упругих сил  $p dV$  величину  $2HI_s$  можно назвать магнитным давлением  $p_H$

$$p_H = 2HI_s, \quad (3.8.2)$$

а

$$p_\sigma = \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \quad (3.8.3)$$

давлением на границу со стороны квазиупругих сил, обусловленных наличием дефектов, упругих напряжений, включений и т. д. В этих терминах смещение границы прекратится, когда  $p_\sigma$  станет равным  $p_H$ .

Рассматривая смещение  $90^\circ$ -ных границ, следует учесть также изменение магнитоупругой энергии  $F_\lambda$ , равное в случае изотропной магнитоупругости  $\frac{3}{2} \lambda T_i \Delta x$ , где  $T_i$  — внутреннее упругое напряжение, а  $\lambda$  — константа магнитоупругости.

В этом параграфе мы изменим обозначение упругих напряжений с  $\sigma_i$  на  $T_i$ , чтобы не путать с плотностью энергии доменных границ.

По аналогии с магнитным давлением можно ввести магнитоупругостное давление

$$p_\lambda = \frac{3}{2} \lambda T_i. \quad (3.8.4)$$

Очевидно, что при движении  $180^\circ$ -ной границы  $p_\lambda = 0$ .

Поведение функции  $\sigma'(x) \equiv \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x}$  можно описать лишь в самых общих чертах, так как она очень чувствительна к структурным особенностям и дефектам образца и может сильно различаться не только для разных образцов, но и для разных участков одного и того же образца. На рис. 3.25 изображен примерный ход такой кривой. Рассмотрим различные участки этой кривой:

1—2. Если граница при  $H=0$  находилась в точке 1, то для того, чтобы переместить ее в точку 2, нужно приложить поле, напряженность которого для  $180^\circ$ -ной границы, как следует из (3.8.1),

$$H_0 = \frac{1}{2I_s} \left. \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right|_2. \quad (3.8.5)$$

При выключении внешнего поля на границу будет действовать только отрицательное давление  $p_\sigma$ , которое вернет границу в исходное положение 1. Это область обратимого смещения.

2—4. Смещение границы из точки 2 в точку 4 произойдет необратимым образом после достижения внешним полем величины критического поля  $H_0$ . Необратимый характер смещения границы скажется в том, что на этот раз после выключения поля граница не вернется в точку 2, а остановится в точке 3, где  $\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} = \rho_H = 0$ . Далее аналогичным образом можно рассмотреть процесс прео-

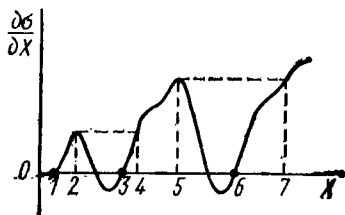


Рис. 3.25

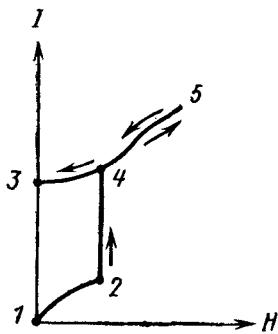


Рис. 3.26

доления границей более высокого потенциального барьера в точке 5, новую область обратимого смещения 7—6, результат действия отрицательных полей и т. д.

Зная ход кривой  $d\sigma(x)/dx$ , можно построить зависимость  $I(H)$ , точнее, того вклада в намагниченность, который дает смещение данной границы. Например, в нашем случае кривая  $I(H)$  будет иметь вид, представленный на рис. 3.26. Видно, что из-за необратимых смещений прямой и обратный ход  $I(H)$  не совпадают, т. е. наблюдается магнитный гистерезис. Участки необратимого скачкообразного изменения намагниченности 2—4, 5—7 называются скачками Баркгаузена. Они регистрируются экспериментально как скачкообразные увеличения магнитного потока при непрерывном плавном увеличении магнитного поля.

Ввиду сложности описания «потенциального рельефа» (рис. 3.25), существующего на пути смещения границы в реальных материалах, и невозможности его теоретического расчета, для оценки порядка величины магнитной восприимчивости и коэрцитивной силы и установления их связи с параметрами материала пользуются различными модельными представлениями.

Продемонстрируем это на простейшем примере «расчета» начальной восприимчивости, обусловленной смещением  $90^\circ$ -ных границ в материале с остаточными упругими напряжениями  $T_i$ . Предположим, что  $T_i = T_{0i} \sin \pi x/l$ , где  $l$  — ширина домена. Плоские  $90^\circ$ -ные доменные границы параллельны плоскости  $yz$  и располагаются в местах смены знака  $T_i$ . Тогда из условия равенства  $\rho_H = \rho_L$  находим

$$HI_s = \frac{3}{2} \lambda T_i. \quad (3.8.6)$$

При малых  $H$   $x$  также мало и

$$x = \frac{2}{3\pi} \frac{I_s l}{\lambda T_{0i}} H. \quad (3.8.7)$$

Учитывая, что для данной модели

$$\delta I = I_s x / l, \quad (3.8.8)$$

получаем искомое выражение

$$(\kappa_a)_{90^\circ} = \frac{2}{3\pi} \frac{I_s^2}{\lambda T_{0i}}. \quad (3.8.9)$$

Подставляя в (3.8.9)  $\lambda T_{0i} \sim 10^3$  и  $I_s = 1,7 \cdot 10^3$  Гс, получаем  $(\kappa_a)_{90^\circ} \cong 10^3$ .

В проведенном расчете мы вообще не учитывали зависимость  $\sigma(x)$ . Наиболее близкие к эксперименту результаты для начальной восприимчивости и коэрцитивной силы получены с учетом  $\sigma'(x) \neq 0$  в моделях напряжений и включений, развивавшихся главным образом в работах Керстена, Кондорского и Нееля.

Будем рассматривать такую же плоскопараллельную модель доменной структуры с шириной домена  $l$ , но уже для  $180^\circ$ -ных доменных границ. Для начальной восприимчивости  $(\kappa_a)_{180^\circ}$  можно получить выражение общего вида, не конкретизируя модель. Естественно предположить, что в исходном положении при  $H=0$  границы будут располагаться в точках, где  $\sigma'(x)=0$ . Разлагая  $\sigma(x)$  в ряд по  $x$ , получаем

$$\sigma(x) = \sigma_0 + \frac{1}{2} \sigma_2 x^2 \quad (3.8.10)$$

и, следовательно,

$$\sigma'(x) = \sigma_2 x. \quad (3.8.11)$$

Учитывая (3.8.2), условие равновесия границы  $p_H = p_\sigma$  и то, что для плоскопараллельных  $180^\circ$ -ных границ  $\delta I = 2I_s x / l$ , получаем

$$(\kappa_a)_{180^\circ} = 4I_s^2 / \sigma_2 l. \quad (3.8.12)$$

Теперь следует конкретизировать модель для оценки  $\sigma_2$ . В модели напряжений возможны два подхода. Первый — сугубо феноменологический. Пусть, например, благодаря наличию внутренних упругих напряжений

$$\sigma(x) = \sigma_0 + \tilde{\sigma} \sin^2 \pi x / l. \quad (3.8.13)$$

Тогда

$$\sigma_2 = \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \right) = \frac{2\pi^2}{l^2} \tilde{\sigma}$$

и

$$(\kappa_a)_{180^\circ} = \frac{2}{\pi^2} \frac{I_s^2 l}{\tilde{\sigma}}. \quad (3.8.14)$$

Оценка при  $l \sim 10^{-3}$  см,  $I_s = 1700$  Гс и  $\tilde{\sigma} \sim 0,1$  эрг/см<sup>3</sup> дает  $(\kappa_a)_{180^\circ} \sim 10^4$ .

Второй подход несколько более реалистичский. Пусть внутренние упругие напряжения в материале задаются выражением

$$T_i = T_{0i} \cos \frac{2\pi x}{l}. \quad (3.8.15)$$

Тогда в выражение для  $\sigma$  следует ввести поправку на магнитоупругую энергию и

$$\sigma = 4 \sqrt{A \left( K - \frac{3}{2} \lambda T_{0i} \cos \frac{2\pi x}{l} \right)}. \quad (3.8.16)$$

Считая, что эта поправка, а также смещение границы  $x$  малы, получаем

$$\sigma = 4 \sqrt{AK} \left[ 1 - \frac{3\lambda T_{0i}}{4K} \left( 1 - \frac{2\pi x^2}{l^2} \right) \right]. \quad (3.8.17)$$

Отсюда

$$\sigma_2 = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = 12\pi^2 \frac{\lambda T_{0i}}{l^2} \delta_0 = 12\pi \frac{\lambda T_{0i}}{l^2} \delta, \quad (3.8.18)$$

и с учетом (3.8.12)

$$(\kappa_a)_{180^\circ} = \frac{1}{3\pi} \frac{I_s^2}{\lambda T_{0i}} \frac{l}{\delta}. \quad (3.8.19)$$

При уменьшении  $l$  — длины волны остаточных упругих напряжений  $\kappa_a$  уменьшается. Понятно, что при  $l \sim \delta$  и тем более при  $l < \delta$  проведенный расчет становится некорректным. Рассмотрение случая  $l < \delta$  показало, что в этом приближении  $\kappa_a$  начинает увеличиваться при уменьшении  $l$ . Физически это понятно — при значительном уменьшении расстояния между шероховатостями, препятствующими смещению доменной границы, она перестает их замечать — все положения границы в кристалле становятся эквивалентными. Таким образом, для оценки минимального значения  $(\kappa_a)_{180^\circ}$  мы должны положить  $l = \delta$  и тогда получим формулу

$$(\kappa_a)_{180^\circ}^{\min} = \frac{1}{3\pi} \frac{I_s^2}{\lambda T_{0i}}, \quad (3.8.20)$$

которая любопытным образом практически совпадает с (3.8.9). Таким образом, начальную восприимчивость материала можно увеличить двумя путями: либо увеличив  $l$ , т. е. максимально уменьшив градиент остаточных упругих напряжений в материале при фиксированной амплитуде, либо, наоборот, уменьшив  $l$ , т. е. сделав расстояние между упругими искажениями меньше ширины доменной границы. Понятно, что первый путь является более простым и более реалистичным, поэтому в этом направлении и развивалась в основном разработка новых магнитно-мягких материалов. Правда, в последнее время достигнуты заметные успехи и на другом пути, а именно в получении высокопроницаемых аморфных магнитных материалов.

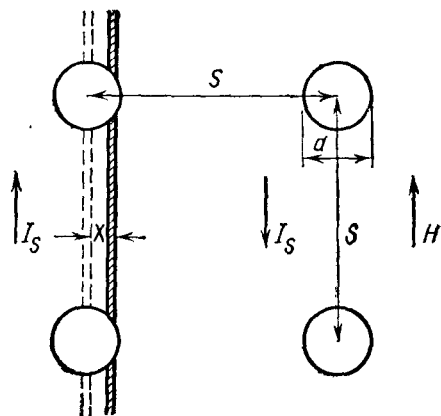


Рис. 3.27

Перейдем теперь к рассмотрению теории включений. Физическая ее основа состоит в том, что доменная граница в исходном положении стремится «захватить», пересечь максимальное число немагнитных включений и тем самым уменьшить свою площадь и энергию. Предположим для простоты, что включения имеют форму сфер диаметра  $d$  и расположены в кристалле в виде простой кубической решетки с постоянной  $s$  (рис. 3.27).

В отсутствие внешнего поля граница проходит через центры сфер. Смещение границы на расстояние  $x < d/2$  вызовет увеличение ее поверхности на величину  $\pi(d^2/4 - x^2)$ .

Поскольку на каждую сферу приходится площадь границы, равная  $s^2$ , то для энергии границы можно получить следующее выражение:

$$\sigma(x) = \sigma_0 [s^2 - \pi(d^2/4 - x^2)]/s^2, \tag{3.8.21}$$

где  $\sigma_0$  — средняя плотность поверхностной энергии границы. Из (3.8.21) получим значение  $\sigma_2$ :

$$\sigma_2 = 2\sigma_0\pi/s^2,$$

и, подставляя это выражение в (3.8.12), получим для начальной магнитной восприимчивости выражение

$$\kappa_a = 2I_s^2 s^2 / \pi \sigma_0 d. \tag{3.8.22}$$

Однако даже качественную оценку  $\chi_a$  по этой формуле проводить нецелесообразно, и ее можно рассматривать только как этап на пути поиска правильной модели процессов намагничивания при наличии включений. Дело в том, что в рассмотренной модели вообще не учитывался такой существенный фактор, как магнитостатическая энергия. При пересечении границей включения в виде немагнитной сферы (рис. 3.27) должны появиться магнитные полюса

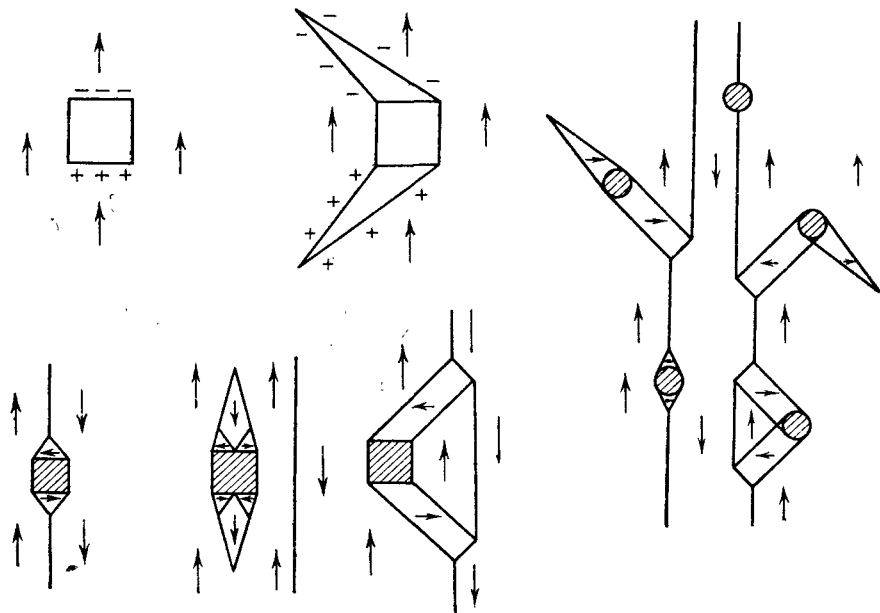


Рис. 3.28

и учет магнитостатической энергии становится явно необходимым. Неель рассчитал, что в этом случае магнитостатическая энергия сферы равна

$$W_I^{(1)} = 0,46W_I^{(2)}, \quad (3.8.23)$$

где  $W_I^{(2)}$  — магнитостатическая энергия сферы в том случае, когда граница с нее ушла, т. е. сфера находится внутри намагниченного до насыщения домена. Магнитостатическая энергия в этом случае, очевидно, равна

$$W_I^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{4\pi r^3}{3} I_s^2. \quad (3.8.24)$$

Разность энергий  $\Delta W = W_I^{(2)} - W_I^{(1)}$  при  $r=0,6$  мкм и  $I_s=1700$  Гс примерно равна  $3 \cdot 10^{-6}$  эрг, а соответствующая разность из форму-

лы (3.8.21) составляет примерно  $1,5 \cdot 10^{-8}$  эрг. Таким образом, мы пренебрегли энергией в 200 раз большей, чем та, которая учитывалась. Был проведен аналогичный расчет с введением  $W_I^{(1)}$ , но он дал результаты, находящиеся в резком противоречии с экспериментом. Как показали Неель и Кондорский, по тем же причинам, по которым происходит образование замыкающих доменов на поверхности образца, вокруг включения также должна образоваться тонкая доменная структура, резко уменьшающая вклад магнитостатической энергии. Опыт полностью подтвердил эти теоретические предсказания. На рис. 3.28 показаны некоторые варианты замыкания потока на включениях, а на рис. 3.29 — экспериментальные результаты.

В рамках моделей напряжений и включений можно решать вопрос и о коэрцитивной силе. Если бы все потенциальные барьеры на пути смещающейся границы были равны, то коэрцитивная сила  $H_c$  определялась бы точно формулой (3.8.5) для критического поля. И хотя фактическое положение дел иное, этой формулой можно воспользоваться для получения некоторых качественных выражений для  $H_c$ . Таким образом, пусть

$$H_c = \frac{1}{2I_s} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{\max}. \quad (3.8.25)$$

Тогда для модели напряжений из формулы (3.8.16) мы получим

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{6\pi\lambda T_{0i}}{l} \delta_0 \sin \frac{2\pi x}{l}, \quad (3.8.26)$$

$$H_c = \frac{3\pi\lambda T_{0i}}{I_s} \frac{\delta}{l}. \quad (3.8.27)$$

Для модели включений из формулы (3.8.21)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{2\pi\sigma_0 x}{s^2}, \quad (3.8.28)$$

$$H_c = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_0}{I_0} \frac{d}{s^2}. \quad (3.8.29)$$

Учитывая (3.7.9), (3.7.10) и вводя коэффициент плотности упаковки включений  $\alpha = \pi d^3/6s^2$ , получим другую, более часто используемую формулу для  $H_c$

$$H_c = \frac{K}{I_s} \frac{\delta}{d} \alpha^{2/3}. \quad (3.8.30)$$

Формулы (3.8.29) и (3.8.30) имеют тот же недостаток, что и (3.8.22), т. е. пренебрежение магнитостатической энергией и неучет замыкающих структур на включениях.

Отметим одно важное обстоятельство, имеющее достаточно общий характер. Сравнивая (3.8.27) с (3.8.19) и (3.8.29) с (3.8.22), получаем интересное и важное для практики соотношение

$$H_c = I_s/\kappa_\alpha. \quad (3.8.31)$$

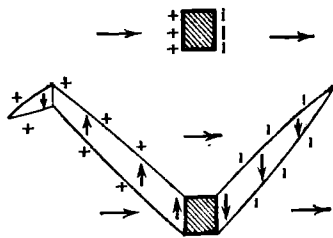
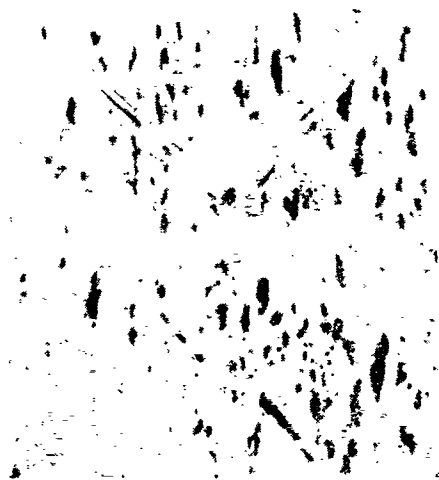
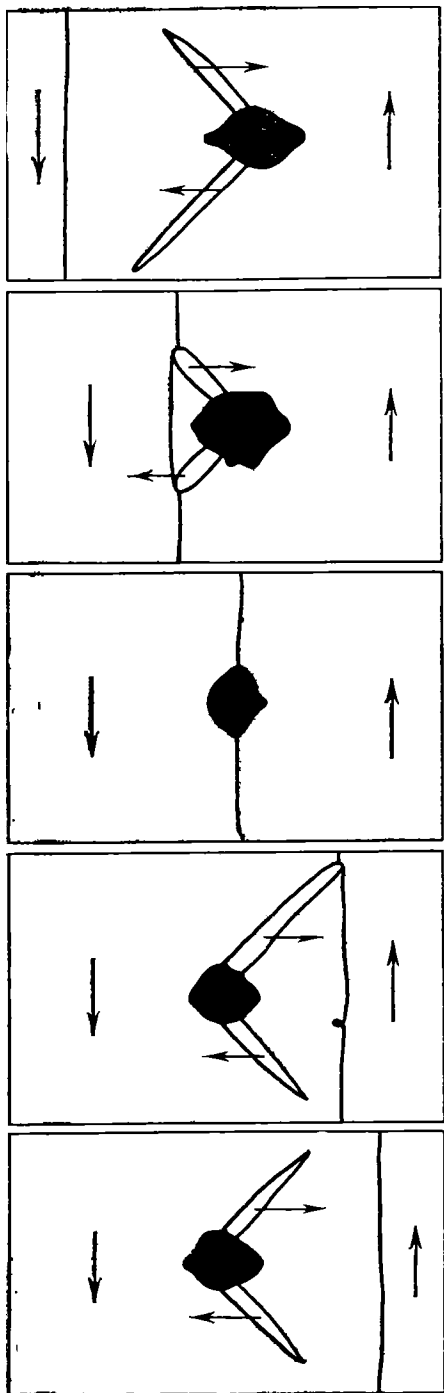


Рис. 3.29. Микрофотографии замыкающих областей, полученные с помощью порошковой техники [18]. Стрелками указано направление намагниченности



Существенное влияние на перемагничивание ферромагнетика часто оказывают процессы зародышеобразования. Понятно, что если приложить магнитное поле, направленное противоположно вектору  $I_s$  намагниченного до насыщения образца, то для осуществления процессов смещения доменных границ необходимо образование и рост зародыша новой фазы с  $I \parallel H$ . Поле, при котором рост зародышей станет энергетически выгодным, называется полем старта. Если процесс зародышеобразования является определяющим, то коэрцитивная сила образца будет равна полю старта, т. е.  $H_c = H_{ст}$ . С другой стороны, описанный процесс является чрезвычайно важным в практическом отношении для создания материалов с прямоугольной петлей гистерезиса. Если процесс перемагничивания образца осуществляется одним скачком Баркгаузена при  $H = H_{ст}$  или несколькими скачками, проходящими примерно при одном и том же поле старта, то мы имеем материал с прямоугольной петлей гистерезиса, у которого  $I_R = I_s$ ,  $H_c = H_{ст}$  (см. рис. 1.4).

Можно назвать несколько механизмов образования таких зародышей:

1) образование областей с обратной намагниченностью вблизи включений пустот и внутренних неоднородностей;

2) тепловые флуктуации;

3) сохранение в ферромагнетике неперемагнитченных небольших участков с намагниченностью противоположной намагниченности насыщения образца.

Рассмотрим теперь одну из моделей роста зародыша в магнитном поле [23]. Пусть в образце с намагниченностью  $I_s$  существует участок с обратной намагниченностью, равной  $-I_s$ , имеющий форму эллипсоида (для уменьшения магнитостатической энергии). Направление внешнего магнитного поля совпадает с направлением намагниченности в зародыше.

При увеличении объема зародыша на  $dV$  выигрыш в энергии составит  $2HI_s dV$ . Однако при этом увеличивается площадь границы, кроме того, может увеличиться магнитостатическая энергия.

Предположим, что зародыш имеет форму эллипсоида вращения с диаметром  $d$  и длиной  $l$ , причем  $l \gg d$ , чтобы пренебречь магнитостатической энергией.

Тогда

$$F_{зар} = F_H + F_\sigma = 2c_1 (H - H_0) I_s l d^2 - c_2 \sigma l d, \quad (3.8.32)$$

где  $c_1 = \pi/6$ ,  $c_2 = \pi^2/4$ , а  $H_0$  — критическое поле, введенное феноменологически для учета потенциального рельефа неоднородностей, возникающих на пути движения границы.

Если мы возьмем производную от  $F$  по  $l$ , то сможем найти критический диаметр  $d'_{кр}$ , начиная с которого должно происходить увеличение длины зародыша при неизменной его толщине

$$\frac{\partial F}{\partial l} = 2c_1(H - H_0)I_s d^2 - c_2\sigma d = 0,$$

$$d'_{кр} = c_2\sigma/2c_1(H - H_0)I_s.$$

Теперь приравняем нулю производную  $\partial F/\partial d=0$  и получим

$$d_{кр} = c_2\sigma/4c_1(H - H_0)I_s, \quad (3.8.33)$$

т. е. второе критическое значение для диаметра, начиная с которого будет происходить увеличение толщины зародыша при неизменной его длине.

Поскольку  $2d_{кр} = d'_{кр}$ , то второй процесс можно было бы считать основным. Однако более реалистичная картина, по-видимому, должна быть следующей. При  $d > d'_{кр}$  начинается рост эллипсоидального зародыша в основном за счет увеличения

его диаметра. Затем в возрасте вклада магнитоэлектронической энергии, связанное с увеличением размагничивающего фактора, затормозит этот процесс и будет происходить рост зародыша, связанный с увеличением его длины, и т. д.

Из формулы (3.8.33) мы можем получить выражение для поля старта

$$H_{ст} = H_0 + 3\pi\sigma/8d_{кр}I_s. \quad (3.8.34)$$

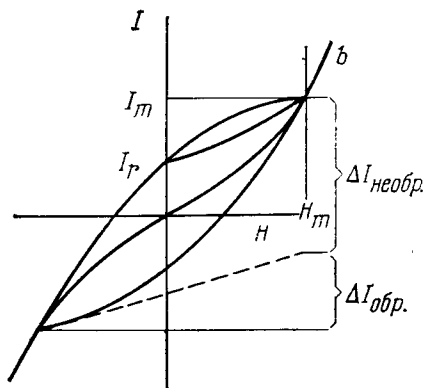


Рис. 3.30

Помимо того, что эта формула позволяет оценивать коэрцитивную силу в случае, когда процесс зародышеобразования является определяющим, она сыграла также важную роль в формировании наших представлений о физике магнитных явлений. Пользуясь этой формулой, удалось впервые экспериментально определить энергию доменной границы  $\sigma$ , «замораживая» зародыш перемангничивания и определяя его параметры.

В заключение рассмотрим случай, когда процессы намагничивания путем смещения границ можно описать универсальной зависимостью (закон Релея), которая позволяет по двум параметрам получить вид кривой намагничивания и петли гистерезиса. Закон Релея был установлен эмпирически, но его можно качественно обосновать исходя из простейших модельных представлений.

Пусть число скачков Баркгаузена (рис. 3.25) задается в области малых полей функцией распределения  $f_0 = \text{const}$ . На каждый интервал  $dH$  приходится  $f_0 dH$  скачков. Следовательно, на полную

область изменений поля ( $0 \leq H \leq H_{\max}$ ) приходится  $\int_0^{H_{\max}} f_0 dH =$   
 $= f_0 H_{\max}$  необратимых скачков Баркгаузена.

Положим также, что расстояние  $\Delta x$ , которое пройдет граница после каждого необратимого скачка, пропорционально  $H$ :

$$\Delta x = c f_0 H,$$

и, следовательно,

$$\Delta I_{\text{необр}} = c f_0^2 H dH. \quad (3.8.35)$$

Таким образом, при достаточно малых полях

$$I_{\text{необр}} = \int_0^H c f_0^2 H dH = \frac{\alpha}{2} H^2.$$

Для случая же произвольного исходного состояния

$$I - I' = \kappa_a (H - H') \pm \frac{\alpha}{2} (H - H')^2, \quad (3.8.36)$$

где  $I'$  — исходная намагниченность ферромагнетика,  $H'$  — исходное магнитное поле. Знак «+» соответствует восходящей ветви петли гистерезиса, знак «-» нисходящей ветви.

Для восходящей ветви на основании (3.8.36) имеем (рис. 3.30)

$$H' = -H_m, \quad I' = -I_m,$$

$$I + I_m = \kappa_a (H + H_m) + \frac{\alpha}{2} (H + H_m)^2. \quad (3.8.37)$$

Кривая намагничивания в релеевской области, следовательно, имеет вид ( $H = H_m, I = I_m$ )

$$I_m = \kappa_a H_m + \alpha H_m^2. \quad (3.8.38)$$

Для нисходящей ветви

$$I = (\kappa_a + \alpha H_m) H + \frac{\alpha}{2} (H_m^2 - H^2). \quad (3.8.39)$$

При  $H = 0$  имеем остаточную намагниченность

$$I_R = \frac{\alpha}{2} H_m^2. \quad (3.8.40)$$

Необратимые потери на гистерезис в области слабых полей

$$W = \oint H dI = \frac{4}{3} \alpha H^3. \quad (3.8.41)$$

Очевидно, что приближение Релея является одним из возможных, так как можно задавать различные распределения скачков Баркгаузена на интервале от 0 до  $H_{\max}$ .

Так, в диаграммном рассмотрении Прейзаха полагается, что каждый домен ферромагнетика в отношении необратимой части своего перемагничивания характеризуется индивидуальной прямоугольной петлей. Распределение же этих микропетель в фазовой плоскости ( $HI$ ) может иметь различную плотность. В простейшем случае равномерного распределения микропетель в фазовой плоскости модель Прейзаха приводит к закону Релея.

### § 3.9. ПРОЦЕССЫ ВРАЩЕНИЯ ВЕКТОРА НАМАГНИЧЕННОСТИ

До сих пор мы полагали, что намагничивание кристалла происходит только за счет смещения доменных границ, т. е. за счет увеличения общего объема доменов, намагниченность которых направлена вдоль поля или в направлении, близком к нему.

Рассмотрим теперь такой процесс намагничивания, когда увеличение намагниченности происходит только за счет поворота суммарного магнитного момента домена к направлению внешнего магнитного поля. Такие процессы происходят, например, в достаточно сильных магнитных полях, когда в основном закончены процессы смещения границ, в малых однодоменных частицах, размер которых настолько мал, что становится энергетически невыгодным образование доменных границ, при наложении поля вдоль трудной оси в одноосных кристаллах и т. д.

Различают два типа вращения: *когерентное*, когда поворачиваются одновременно магнитные моменты всех ионов, оставаясь при этом параллельными друг другу, и *некогерентное* вращение, когда при повороте магнитных моментов отдельных участков кристалла их параллельность нарушается. Заметим, что если слишком строго придерживаться данного определения, то все процессы смещения доменных границ нужно будет отнести к процессам некогерентного вращения вектора намагниченности. Хотя это замечание кажется чисто формальным, следует сказать, что в некоторых случаях, например при импульсном перемагничивании тонких ферромагнитных пленок, действительно очень трудно провести грань между процессами смещения доменных границ и процессом некогерентного перемагничивания, во время которого фронт перемагничивания перемещается в пространстве.

Рассмотрим теперь задачу о намагничивании и перемагничивании одноосного ферромагнитного кристалла, которая чрезвычайно полезна в методическом отношении. Случаи намагничивания под углом к легкой оси и наложения перпендикулярного легкой оси подмагничивающего постоянного поля в этой задаче дают практически все возможные варианты процессов намагничивания ферромагнетиков путем процессов вращения.

Пусть внешнее магнитное поле направлено вдоль выделенной оси одноосного кристалла  $Z$ , тогда

$$F = F_K + F_H = K_1 \cos^2 \theta - I_s H \cos \theta, \quad (3.9.1)$$

где  $\theta$  — угол между вектором  $I_s$  и осью  $Z$ .

Устойчивое положение вектора  $I_s$  находим, как обычно, из условий

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 < \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2},$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = H I_s \sin \theta - 2K_1 \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (3.9.2)$$

Отсюда получаем два решения:

$$\text{I. } \sin \theta = 0, \quad \theta = 0, \pi, \dots, \quad I = \pm I_s. \quad (3.9.3)$$

$$\text{II. } I = I_s \cos \theta = I_s^2 H / 2K_1. \quad (3.9.4)$$

Из условия

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = H I_s \cos \theta + 2K_1 \sin^2 \theta - 2K_1 \cos^2 \theta > 0 \quad (3.9.5)$$

находим:

1) при  $K_1 > 0$  решение  $I = I_s$  соответствует устойчивому состоянию при  $H > 2K_1/I_s$ , решение  $I = -I_s$  — при  $H < -2K_1/I_s$ ; в интервале  $-2K_1/I_s < H < 2K_1/I_s$  устойчивым является решение II;

2) при  $K_1 < 0$  решение  $I = I_s$  является устойчивым при  $H > -2K_1/I_s$ , а решение  $I = -I_s$  — при  $H < 2K_1/I_s$ .

Таким образом, при намагничивании одноосного кристалла вдоль трудной оси получаем безгистерезисную кривую намагничивания с постоянной восприимчивостью (см. 3.9.4)

$$\kappa_{\text{н.п}} = I_s^2 / 2K_1 \quad (3.9.6)$$

и намагниченное до насыщения состояние при достижении полем значения

$$H_s = \pm 2K_1 / I_s. \quad (3.9.7)$$

Этот результат представлен на рис. 3.31 кривой для  $\theta_0 = 90^\circ$  ( $\theta_0$  — угол между  $H$  и осью легкого намагничивания).

При перемагничивании одноосного кристалла вдоль легкой оси получаем идеальную прямоугольную петлю гистерезиса, соответствующую на рис. 3.31 случаю  $\theta_0 = 0^\circ$ . При достижении магнитным полем величины критического поля

$$H_0 = \pm 2K_1 / I_s, \quad (3.9.8)$$

совпадающего в данном частном случае с величиной поля насыщения  $H_s$  в (3.9.7), кристалл перемагничивается путем необра-

тимого вращения вектора намагненности и затем величина его намагненности остается неизменной.

Аналогичные результаты можно получить для случая перемагничивания однодоменной частицы эллипсоидальной формы и магнитного кристалла, подвергнутого воздействию сильного внешнего упругого напряжения, поскольку угловая зависимость  $F$  в этих

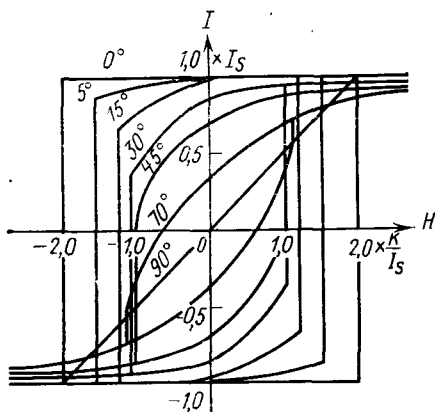


Рис. 3.31. Петли гистерезиса одноосного ферромагнетика для различных ориентаций магнитного поля относительно легкой оси

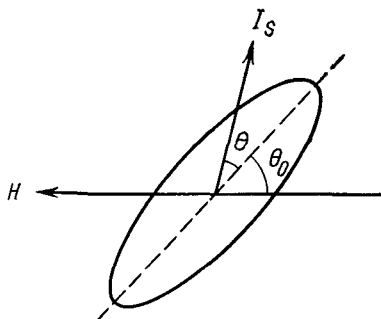


Рис. 3.32

случаях также задается (3.9.1). Подставляя вместо  $K_1$  соответствующее значение  $K_{эфф}$ , получим формулы для  $\chi$ ,  $H_0$  и  $H_s$  во всех указанных случаях. Для однодоменной частицы

$$K_{эфф}^I = (N_b - N_a) I_s^2 / 2,$$

а для упруго растянутого кристалла  $K_{эфф}^\sigma = 3\lambda\sigma/2$ . Таким образом,

$$\chi_{вр}^I = (N_b - N_a)^{-1}, \quad (3.9.9)$$

$$\chi_{вр}^\sigma = I_s^2 / 3\lambda\sigma, \quad (3.9.10)$$

$$H_0^I = (N_b - N_a) I_s, \quad (3.9.11)$$

$$H_0^\sigma = 3\lambda\sigma / I_s. \quad (3.9.12)$$

Формулы для  $H_s$  совпадают с (3.9.11) и (3.9.12). Заметим также, что по физическому смыслу критическое поле  $H_0$  в каждом из рассмотренных случаев есть коэрцитивная сила  $H_c$  процесса перемагничивания путем необратимого вращения вектора  $I_s$ .

Рассмотрим теперь случай, когда внешнее магнитное поле  $H$  направлено под произвольным углом  $\theta_0$  к легкой оси одноосного ферромагнитного кристалла. На рис. 3.32 представлено располо-

жение  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{I}_s$  для определенности в случае однодоменной эллипсоидальной частицы, хотя, конечно, полученные результаты относятся к любой одноосной задаче. Вводя  $K_{\text{эфф}}$ , получим выражение для свободной энергии

$$F = -K_{\text{эфф}} \cos^2(\theta - \theta_0) + I_s H \cos \theta. \quad (3.9.13)$$

Равновесные значения  $\theta$  найдем из условия

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = K_{\text{эфф}} \sin 2(\theta - \theta_0) - I_s H \sin \theta = 0. \quad (3.9.14)$$

С учетом  $I = I_s \cos \theta$  получим из (3.9.14) кривые намагничивания (петли гистерезиса) при любом значении  $\theta_0$ . Соответствующие расчетные кривые для нескольких значений  $\theta_0$  представлены на рис. 3.31. На этом рисунке представлены только те участки кривых  $I(H)$ , которые соответствуют устойчивым решениям (3.9.14), т. е. условию  $\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} > 0$ . Плавно изменяющиеся участки петель гистерезиса на рис. 3.31 соответствуют обратимому, а вертикальные участки — необратимому вращению вектора  $\mathbf{I}_s$ .

Значения критических полей  $H_0$ , при которых происходит необратимый поворот вектора  $\mathbf{I}_s$ , можно найти из совместного решения уравнений  $\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$  и  $\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = 0$ . В результате получаем систему

$$\begin{aligned} \sin 2(\theta - \theta_0) &= p \sin \theta, \\ 2 \cos 2(\theta - \theta_0) &= p \cos \theta, \end{aligned} \quad (3.9.15)$$

где  $p = I_s H_0 / K_{\text{эфф}}$ .

Совместное решение (3.9.15) дает формулу

$$\sin 2\theta_0 = \frac{1}{p^2} \left( \frac{4 - p^2}{3} \right)^{3/2}. \quad (3.9.16)$$

Определенные из (3.9.16) значения  $H_0$  как функция  $\theta_0$  представлены на рис. 3.33.

Случай перемагничивания одноосного ферромагнетика при наличии подмагничивающего перпендикулярного поля будет рассмотрен в следующем параграфе.

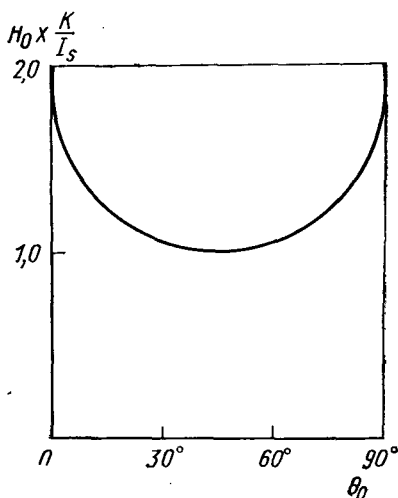


Рис. 3.33

Вычислим теперь зависимость намагниченности  $I$  от напряженности поля  $H$  для трехосного кристалла типа Fe в направлениях [110] и [111].

Рассмотрим монокристаллический диск, вырезанный в плоскости (001), т. е. перпендикулярно оси [001]. При ориентации поля вдоль легких осей [100] и [010] кристалл намагничивается до насыщения только за счет процессов смещения доменных границ. Пусть теперь внешнее поле  $H$  будет направлено вдоль оси [110]. До начала процессов вращения векторы намагниченности  $I_s$  доменов будут ориентированы путем смещения доменных границ вдоль направлений [100] и [010]. Так как нас будет интересовать величина угла отклонения вектора  $I_s$  от оси [110], а не знак его поперечной компоненты, можно предположить, что исходная намагниченность направлена вдоль [100]. Пусть  $\theta$  — угол между векторами  $H$  и  $I_s$ . Тогда выражение для свободной энергии примет вид

$$F = F_K + F_H = K_1 \alpha_1^2 \alpha_2^2 - H I_s \cos \theta, \quad (3.9.17)$$

где

$$\alpha_1 = \cos(45^\circ - \theta) = (\cos \theta + \sin \theta) / \sqrt{2},$$

$$\alpha_2 = \cos(45^\circ + \theta) = (\cos \theta - \sin \theta) / \sqrt{2}.$$

Введя относительную намагниченность  $\eta = I/I_s = \cos \theta$ , получим

$$F = \frac{1}{4} K_1 (2\eta^2 - 1)^2 - H I_s \eta. \quad (3.9.18)$$

В равновесном состоянии

$$2K_1 \eta (2\eta^2 - 1) = H I_s. \quad (3.9.19)$$

Графическая зависимость  $\eta(H)$  представлена на рис. 3.34. Кривая имеет S-образную форму. Участок кривой с  $\frac{\partial \eta}{\partial H} < 0$  соответствует положению неустойчивого равновесия и в областях смены знака  $\frac{\partial \eta}{\partial H}$  происходит необратимое вращение вектора  $I_s$ . Напряженность поля, соответствующая насыщению ( $\eta = 1$ ), равна.

$$H_s^{[110]} = 2K_1/I_s, \quad (3.9.20)$$

а

$$I_R = I_s \sqrt{2} \quad \text{и} \quad H_0 = H_c \cong 0,55K/I_s.$$

Аналогичным образом можно получить зависимость относительной намагниченности и от внешнего поля для направления [111]. В этом случае

$$H^{[111]} I_s = \frac{K_1}{3} (\eta + \sqrt{2} \sqrt{1 - \eta^2}) (2\sqrt{2} \eta + \sqrt{1 - \eta^2}) (\sqrt{2} \eta - \sqrt{1 - \eta^2}). \quad (3.9.21)$$



Отсюда при  $\eta = 1$   $H_s^{[111]} = 4K_1/3I_s$ , а при  $H = 0$   $I_R = I_s/\sqrt{3}$ .

$$(3.9.22)$$

Графически зависимость  $I^{[111]}(H)$  для железа изображена на рис. 3.35.

Интересно отметить, что помимо «обычного» необратимого перемагничивания при  $H_0 = H_c$  формула (3.9.21) предсказывает еще одну «небольшую» S-образную кривую и, следовательно, новый участок необратимого вращения вектора  $I_s$ . Соответствующий излом на кривой намагничивания  $I(H)$  при  $H \parallel [111]$  был обнаружен экспериментально (см. рис. 3.2) и в свое время послужил решающим аргументом для доказательства справедливости изложенной выше теории Акулова процессов намагничивания ферромагнитных монокристаллов вращением вектора  $I_s$ .

В области вращения можно построить столь же надежную теорию зависимости магнитострикции кристалла от величины намагниченности, а поскольку зависимости  $\eta(H)$  мы уже имеем, то и от поля.

Определим, например, магнитострикцию в направлении  $[110]$  из выражения (3.3.13). Подставив соответствующие значения для направляющих косинусов

$$\alpha_1 = 1, \quad \alpha_2 = \alpha_3 = 0;$$

$$\beta_1 = \beta_2 = 1/\sqrt{2}, \quad \beta_3 = 0,$$

найдем магнитострикцию кристалла вдоль оси  $[110]$  после завершения процессов смещения. Учитывая симметрию задачи (направ-

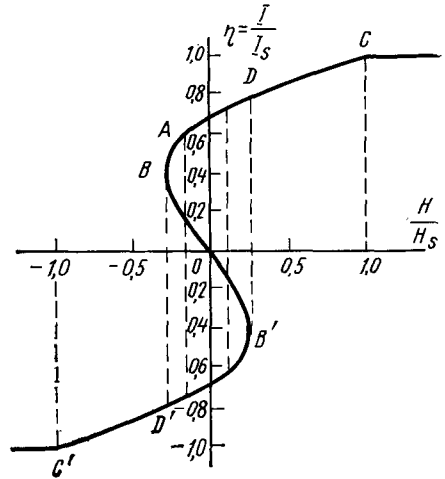


Рис. 3.34. Кривая намагничивания кубического монокристалла при  $H \parallel [110]$

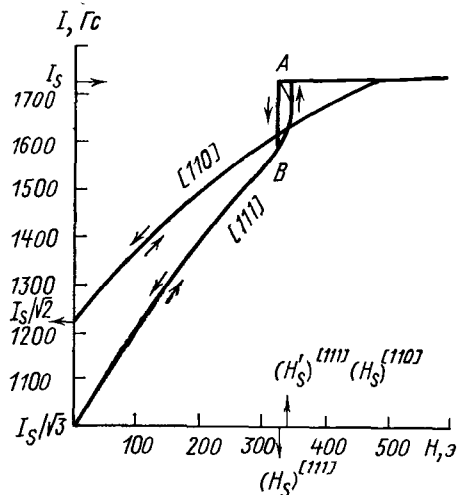


Рис. 3.35. Участок кривой намагничивания при  $H \parallel [111]$

ления [100] и [010] симметричны относительно [110]), по-прежнему полагаем, что намагниченность всех доменов направлена вдоль [100].

В результате получаем

$$\lambda = \Delta l / l = \lambda_{100} / 4. \quad (3.9.23)$$

В более сильных магнитных полях вектор  $I_s$  начнет поворачиваться от направления [100] к [110], при этом изменятся направляющие косинусы. Обозначим через  $\theta$  угол между осью [110] и вектором  $I_s$ . Тогда выражение для направляющих косинусов примет вид

$$\alpha_1 = \cos(45^\circ - \theta), \quad \alpha_2 = \cos(45^\circ + \theta), \quad \alpha_3 = 0. \quad (3.9.24)$$

По-прежнему измерение магнитострикции производится в направлении [110], следовательно,  $\beta_1 = \beta_2 = 1/\sqrt{2}$ ,  $\beta_3 = 0$ . Поставив эти значения в (3.3.13), получим

$$\lambda_{110} = \frac{1}{4} \lambda_{100} + \frac{3}{2} \lambda_{111} \alpha_1 \alpha_2. \quad (3.9.25)$$

Проекция вектора  $I_s$  на направление [110] равна  $I_{[110]} = I_s \cos \theta$ . Отсюда  $\cos^2 \theta = I_{[110]}^2 / I_s^2 = \eta^2$ .

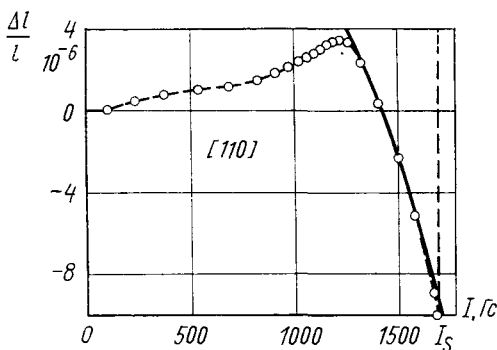


Рис. 3.36. Магнитострикция монокристаллов Fe для направления [110] (сплошная линия соответствует теоретическому расчету) [19]

Пользуясь выражениями (3.9.24) для  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , легко получить равенство

$$\alpha_1 \alpha_2 = (2 \cos^2 \theta - 1) / 2 = (2\eta^2 - 1) / 2. \quad (3.9.26)$$

В результате

$$\lambda_{[110]} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{4} \lambda_{100} + \frac{3}{4} \lambda_{111} (2\eta^2 - 1). \quad (3.9.27)$$

На рис. 3.36 эта зависимость представлена в графическом виде. Эксперимент полностью подтверждает теорию.

Аналогичным образом можно получить выражение для магнито-стрикции в направлении [111]. Если положить, что в исходном состоянии, т. е. до начала процесса вращения, вектор намагниченности  $I_s$  ориентирован вдоль [100], то при соответствующих направляющих косинусах  $\alpha_1=1$ ,  $\alpha_2=\alpha_3=0$ ,  $\beta_1=\beta_2=\beta_3=1/\sqrt{3}$  исходная магнито-стрикция  $\lambda_{[111]}=0$ .

В области процессов вращения направляющие косинусы становятся отличными от нуля и появляется магнито-стрикция, которая описывается выражением

$$\lambda_{[111]} = \Delta l/l = \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1). \quad (3.9.28)$$

Угол между вектором  $I_s$  и направлением [111] обозначим по-прежнему  $\theta$

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/\sqrt{3}, \\ \cos^2 \theta &= \frac{1}{3} [1 + 2(\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1)] = I_{[111]}^2 / I_s^2 = \eta^2. \end{aligned} \quad (3.9.29)$$

Подставив (3.9.29) в (3.9.28), получим окончательную формулу

$$\lambda_{[111]} = \Delta l/l = \lambda_{111} (3\eta^2 - 1)/2, \quad (3.9.30)$$

рассчитанная по которой зависимость  $\lambda_{[111]}(\eta)$  вместе с экспериментальными данными представлена на рис. 3.37.

Завершив рассмотрение теории начальной восприимчивости и коэрцитивной силы как в области процессов смещения, так и в области процессов вращения, можно сделать несколько замечаний общего характера. Во-первых, имеется универсальное соотношение обратной пропорциональности между коэрцитивной силой и начальной восприимчивостью:

$$\begin{aligned} H_c &= I_s / \kappa_a, \quad \text{или} \\ \kappa_a &= I_s / H_c, \end{aligned} \quad (3.9.31)$$

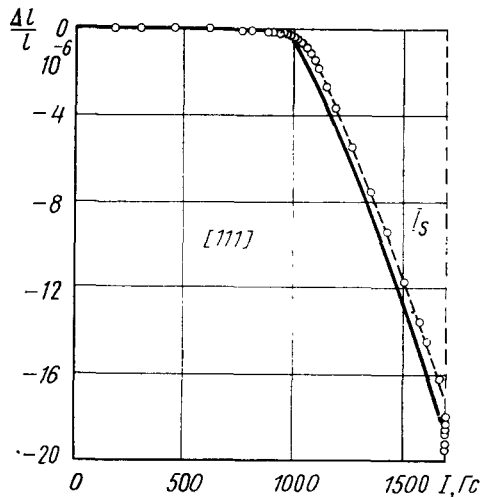


Рис. 3.37. Экспериментальная и теоретическая кривые магнито-стрикции для монокристаллов Fe в направлении [111] [19]

которое согласуется со всей совокупностью экспериментальных данных о существующих магнитных материалах (см. рис. 3.38).

Во-вторых, суммируя изложенные представления о физической природе магнитного гистерезиса, можно указать на четыре основных механизма гистерезиса:

- 1) задержка движения доменных границ на потенциальных барьерах, обусловленных неидеальностью кристалла,
- 2) процессы необратимого когерентного вращения,
- 3) процессы необратимого некогерентного вращения,
- 4) процессы зародышеобразования новой магнитной фазы.

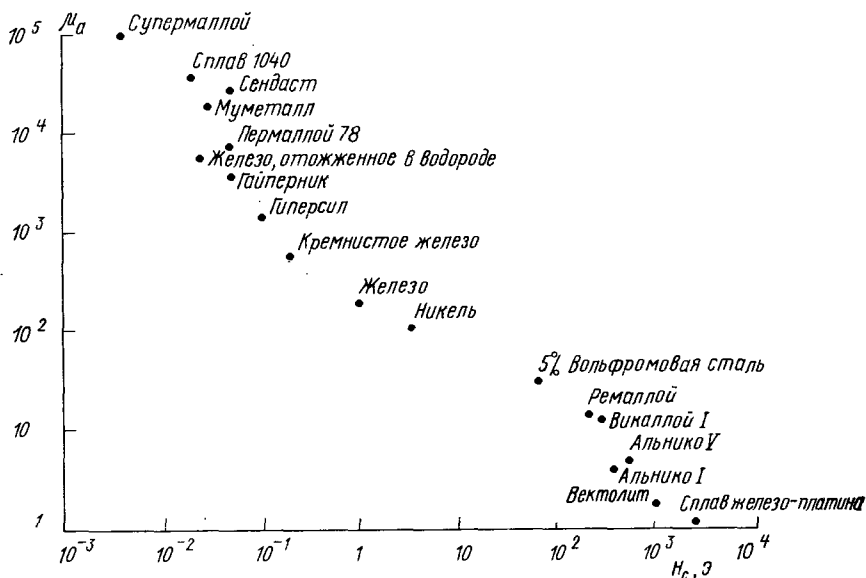


Рис. 3.38

Все эти четыре механизма детально рассматривались выше, здесь дадим некоторые их сравнительные оценки. Наибольшие теоретические значения коэрцитивной силы получаются для механизма 2 — необратимого когерентного вращения, а в рамках этого механизма — для того случая, когда необратимое вращение обусловлено влиянием магнитостатической энергии. Например, из формулы (3.9.11) следует, что при  $N_b - N_a = 4\pi I_s = 1700$  Гс,  $H_c > 20$  кЭ. С этим механизмом в первую очередь нужно сравнить механизм 1 — необратимого смещения границ, поскольку уменьшение потенциальных барьеров, уменьшение коэрцитивности материала есть физическая основа для создания магнитно-мягких материалов. Можно поставить и обратную задачу — предельно увеличить амплитуду потенциальных барьеров (например, наклепом материала) и получить высококоэрцитивный материал для постоянных маг-

нитов. Однако в большинстве случаев в этом отношении 1-й механизм не может конкурировать со 2-м, и разработка высококоэрцитивных материалов идет в направлении исключения возможности процессов смещения границ, например путем перехода к однодоменным частицам, к порошку, и тем самым к осуществлению 2-го механизма.

3-й и 4-й механизмы являются промежуточными. Например, процессы необратимого некогерентного вращения, вообще говоря, «облегчают» процесс поворота вектора  $I_s$  и поэтому понижают коэрцитивную силу, например, порошковых материалов, если оценить ее по механизму 2. Процессы зародышеобразования «затрудняют» процессы смещения границ, но проходят раньше, чем процессы необратимого вращения вектора  $I_s$  и поэтому также понижают коэрцитивную силу, оцененную по механизму 2. О значении механизма 4 для создания материалов с прямоугольной петлей гистерезиса уже говорилось. Следует обратить внимание на один интересный «аномальный» случай, когда осуществление механизма 3 увеличивает коэрцитивную силу, оцененную, исходя из механизма 2. Это случай инверсных прямоугольных петель гистерезиса для тонких ферромагнитных пленок.

Если перемагничивание тонкой ферромагнитной пленки с одноосной анизотропией осуществить вдоль легкой оси когерентным вращением вектора  $I_s$ , то пленка, вообще говоря, должна иметь прямоугольную петлю гистерезиса с коэрцитивной силой  $H_c = 2K/I_s$  (см. (3.9.7)). В то же время экспериментально наблюдались инверсные прямоугольные петли гистерезиса с большей коэрцитивной силой. Объяснение состоит в том, что из-за квазипериодической зависимости положения (дисперсии) оси легкой анизотропии в реальном образце векторы  $I_s$  отдельных участков пленки начинают поворачиваться в разные стороны, при некотором значении угла поворота из-за включения магнитостатической энергии взаимодействия магнитная структура «заклинивается», и в результате процесс некогерентного вращения проходит при более высоких значениях магнитного поля, чем коэрцитивная сила обратимого вращения.

В заключение этого параграфа рассмотрим случай, когда можно получить универсальную зависимость намагниченности от магнитного поля для поликристалла — так называемый закон приближения к насыщению, установленный впервые Акуловым. При этом используется условие малости угла между полем и вектором намагниченности отдельного кристаллита. Пусть поле  $\mathbf{H}$  ориентировано в отдельном монокристалле произвольным образом, а  $\theta$  — угол между  $\mathbf{H}$  и  $I_s$  — мал по величине.

Свободная энергия может быть представлена как сумма энергии анизотропии и зеemannовской энергии (в окончательном результате мы учтем также вклад магнитоупругой энергии):

$$F = F_k - HI_s \cos \theta, \quad (3.9.32)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \left( \frac{\partial F_k}{\partial \theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} + HI_s \sin \theta = 0,$$

в случае  $\theta \rightarrow 0 \sin \theta \cong \theta$ , вводя обозначение  $-\left( \frac{\partial F_k}{\partial \theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} = C$ , находим равновесное значение для  $\theta$ :

$$\theta = C/HI_s. \quad (3.9.33)$$

Тогда

$$I = I_s \cos \theta \cong I_s (1 - \theta^2/2) = I_s (1 - C^2/2I_s^2 H^2)$$

или

$$I = I_s (1 - a_2/H^2), \quad (3.9.34)$$

где  $a_2 = C^2/2I_s^2$ ,  $C$  — функция  $\theta$ .

Произведя усреднение по  $\theta$ , при условии равномерного распределения ориентации кристаллитов в поликристалле, получаем

$$\bar{a}_2 = \frac{1}{I_s^2} \left[ \frac{8}{105} K_1^2 + \frac{8}{35} K_1 \sigma (\lambda_{100} - \lambda_{111}) + \frac{16}{35} \sigma^2 (\lambda_{100} - \lambda_{111})^2 \right], \quad (3.9.35)$$

где  $\sigma$  — амплитуда остаточных упругих напряжений.

Из полученной формулы видно, что закон приближения к насыщению позволяет определить константу анизотропии материала (без определения знака  $K_1$ ) по измерениям на поликристаллических образцах.

Однако опыт показывает, что во многих случаях разложение по  $H$  в законе приближения к насыщению начинается уже с членов более низких степеней

$$I = I_s \left[ 1 - \frac{a'_1}{H^{1/2}} - \frac{a''_1}{H} - \frac{a'''_1}{H^{3/2}} - \frac{a_2}{H^2} - \dots \right] + \kappa_p H, \quad (3.9.36)$$

где  $\kappa_p$  — восприимчивость парапроцесса.

Браун построил теорию, связывающую коэффициенты  $a'_1$ ,  $a''_1$ ,  $a'''_1$ , соответственно с точечными, линейными и поверхностными локализациями остаточных напряжений (дислокаций), Неель учел вклад магнитостатической энергии (влияние внутренних размагничивающих полей отдельных кристаллитов).

### § 3.10. ТОНКИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПЛЕНКИ

Получение в 50-х гг. пермаллоевых пленок толщиной  $\cong 1000 \text{ \AA}$  положило начало повсеместному интересу к свойствам тонких ферромагнитных пленок вообще. Этот интерес стимулировали возможности применения тонких пленок в микроэлектронике и в быстродействующих устройствах магнитной памяти в связи с малыми раз-

мерами и ожидавшимся малым временем перемагничивания ( $\sim 0,1-1$  нс) тонкопленочных элементов. Интенсивные исследования тонких ферромагнитных пленок привели к ряду принципиально новых результатов в физике магнитных явлений.

1. В массивных ферромагнитных образцах реализуются, как известно, доменные границы Блоха. В тонких же пленках был обнаружен новый тип доменных границ — границы Нееля, а также границы смешанного блоховско-неелевского типа.

2. В тонких пленках обнаружено явление размерного спин-волнового резонанса — возбуждаемые однородным полем стоячие спиновые волны с периодом, кратным толщине пленки, и полной или частичной привязкой этих спиновых волн к поверхностным ионам. Исследуя это явление, можно получить информацию о величине обменного интеграла.

3. В пленках с легкой осью анизотропии, перпендикулярной поверхности, при критической толщине происходит фазовый переход 2-го рода и появляется периодическая доменная структура с малой амплитудой отклонения от равномерной намагниченности (страйп-структура). Это появление страйп-структур вызвано тем, что благодаря конкуренции между полем анизотропии и размагничивающим полем появляется слагающая намагниченности в «легком» направлении и при этом может оказаться энергетически более выгодным сохраняющееся периодическое распределение намагниченности. Возникающие периодические доменные структуры иногда можно рассматривать как непрерывный переход одной доменной границы в другую.

При еще большей толщине пленки может оказаться выгодной страйп-структура с замыкающими доменами, но сохраняющейся периодичностью. Страйп-пленки уже используются как управляемые полем магнитные дифракционные решетки, что и обуславливает перспективы их практических применений в области записи информации, регистрации распределения энергии в лазерном излучении и т. д.

4. Изучение сверхтонких, так называемых олигатомных пленок позволило поставить ряд интересных теоретических вопросов, например возможность исчезновения ферромагнетизма, связанная с малыми размерами образца, изменение зонной структуры металла при малом числе атомных слоев из-за отсутствия периодичности кристалла в одном из направлений, изменение термодинамики ферромагнетика в тонкопленочном состоянии благодаря влиянию поверхностей, возможность передачи обменного взаимодействия от одной ферромагнитной пленки к другой через электроны проводимости разделяющей немагнитной прослойки и т. д. Однако технологические трудности получения одноатомных и олигатомных пленок пока не позволяют считать ни одну из проблем такого типа решенной.

5. Изучение свойств тонких ферромагнитных пленок, а точнее тонких пластинок, привело к появлению нового перспективного

направления инженерной физики — разработке устройств с использованием цилиндрических магнитных доменов.

Эти и некоторые другие вопросы физики тонких ферромагнитных пленок более детально рассматриваются в соответствующих параграфах данной книги.

Вместе с тем следует отметить, что разрабатываемое в течение ряда лет в огромном числе лабораторий основное направление изучения тонких ферромагнитных пленок — попытка применения тонкопленочных магнитно-мягких пермалловых элементов в качестве ячеек магнитной памяти и других микроэлектронных устройств — до сих пор не оправдало возлагавшихся на него надежд. Можно указать на следующие основные недостатки тонких пермалловых пленок, обнаруженные в ходе их исследования.

1. Основная характеристика пермаллового элемента — навенная одноосная анизотропия — определяется трудноконтролируемыми несовершенствами структуры, появляющимися в процессе изготовления пленок, поэтому характеристики пленок имеют большой разброс даже при неизменной технологии их изготовления и даже в одной партии пленок.

2. В пермалловых поликристаллических пленках обнаружено возникновение ряби намагниченности — квазипериодической структуры намагниченности с периодом порядка нескольких микрон. Полное подавление ряби оказалось невозможным, поскольку она обусловлена влиянием естественной кристаллографической анизотропии отдельных кристаллитов поликристаллического образца. Наличие же ряби приводит к некогерентному перемагничиванию, заклиниванию структуры, появлению инверсных петель и другим «неприятностям».

3. Обнаружен эффект сползания доменных границ, состоящий в постепенном продвижении границы при наложении взаимно перпендикулярных слабых постоянного и переменного магнитных полей, что приводит к неоднозначности состояния магнитного элемента, к зависимости доменной структуры от числа рабочих циклов записи и считывания.

4. Тот факт, что пермалловые элементы перемагничиваются в очень слабом поле (порядка 1 Э), зачастую приводит к термическим нестабильностям их характеристик, а также к сбоям, обусловленным взаимными магнитостатическими влияниями различных элементов.

Однако работы по исследованию пленок продолжаются, и, возможно, удастся свести влияние указанных недостатков к допустимому минимуму. Кроме того, эти недостатки не относятся к страйп-пленкам, к пленкам с ЦМД, а также к пленкам с достаточно высокой коэрцитивной силой (MnV<sub>2</sub> и др.). В последнем случае все выгодные свойства пленок обусловлены большей естественной одноосной кристаллографической анизотропией, перпендикулярной поверхности. Перемагничивание отдельных элементов осу-



шестьвается лазерным лучом (голографическая или поточечная термомагнитная запись).

Следует отметить также новое очень перспективное направление в области создания тонкопленочных элементов, родившееся из принципа: «чем хуже, тем лучше». Пленку при ее изготовлении портят настолько, что она становится аморфной. При этом большинство отмеченных выше недостатков пермаллоевых поликристаллических пленок исчезает, а в отношении технологичности, воспроизводимости свойств и особенно в отношении стоимости элементов аморфные пленки имеют бесспорные преимущества.

В заключение приведем вывод уравнения астроида — кривой критических полей, при которых происходит необратимое (когерентное) вращение вектора намагниченности тонкой пленки с одноосной анизотропией.

Запишем свободную энергию пленки как сумму энергии анизотропии  $F_K$  и зеэмановской энергии  $F_H$ .

$$F = K \sin^2 \varphi - \mathbf{H} \mathbf{I}_s = K \sin^2 \varphi - H_x I_s \cos \varphi - H_y I_s \sin \varphi. \quad (3.10.1)$$

Приравнявая нулю первую и вторую производные свободной энергии по  $\varphi$ , получаем систему уравнений для определения критических полей необратимого вращения.

$$2K (\cos \varphi \sin \varphi) \div H_x I_s \sin \varphi - H_y I_s \cos \varphi = 0,$$

$$2K (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \div H_x I_s \cos \varphi + H_y I_s \sin \varphi = 0. \quad (3.10.2)$$

Вводя безразмерные величины

$$H_K = 2K/I_s, \quad h_x = H_x/H_K, \quad h_y = H_y/H_K,$$

имеем

$$\frac{1}{2} \sin 2\varphi \div h_x \sin \varphi - h_y \cos \varphi = 0,$$

$$\cos 2\varphi + h_x \cos \varphi \div h_y \sin \varphi = 0. \quad (3.10.3)$$

Отсюда получаем уравнение астроида, дающее связь между  $H_x$  и  $H_y$  при известном  $H_K$ .

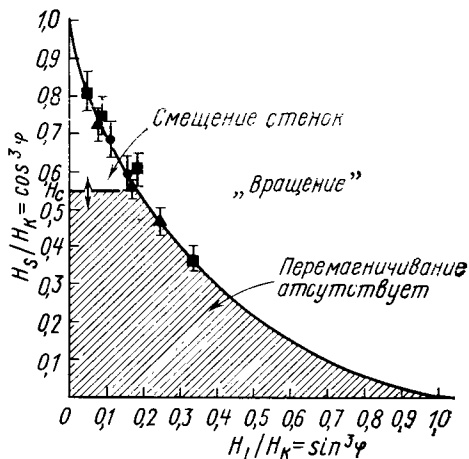


Рис. 3.39. Астроида критических полей

$$h_x^{2/3} + h_y^{2/3} = 1. \quad (3.10.4)$$

На рис. 3.39 представлен участок астроиды (3.10.4) из первого квадранта с указанием областей, в которых наблюдались определенные процессы намагничивания.

Напомним еще раз, что проведенный расчет верен, если перемагничивание осуществляется когерентным необратимым вращением при отсутствии процессов смещения доменных границ и некогерентного вращения.

Экспериментальная проверка уравнения (3.10.4) сводится к определению зависимости  $H_x(H_y)$  или  $H_y(H_x)$ . Для этого, например, можно при наличии поля  $H_x$  дать короткий наносекундный импульс  $H_y$ , равный критическому полю перемагничивания. Но время перемагничивания в импульсных полях определяется временем релаксации из уравнений Ландау—Лифшица, пленка очень неоднородна, имеет дисперсию осей легкой анизотропии, поэтому, как правило, в пленке возникают отдельные участки некогерентного перемагничивания. Это приводит к разрыву границ между доменами, прекращению изменения (заклиниванию) доменов и другим осложнениям [24]. Таким образом, пленка перемагничивается некогерентно, поэтому уравнение астроиды (3.10.4), как правило, не подтверждается экспериментом.

## МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫЕ МАГНЕТИКИ

## § 4.1. АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ

До сих пор мы рассматривали одноподрешеточные ферромагнетики, т. е. такие магнитные кристаллы, в которых при насыщении все спины магнитных атомов направлены в одну сторону. Однако существует много классов магнитных кристаллов, в которых только магнитные моменты атомов, относящихся к одной подрешетке, параллельны, суммарные же моменты различных подрешеток непараллельны. К одной и той же подрешетке будем относить все магнитные атомы, магнитные моменты которых могут быть совмещены трансляциями на вектор решетки  $\mathbf{n}$ . Для описания макроскопических магнитных свойств кристалла вводятся намагниченности отдельных подрешеток  $I_i$  ( $i$  — номер подрешетки). Простейшим классом многоподрешеточных магнетиков являются антиферромагнетики.

*Антиферромагнетиками* называют кристаллы, обладающие спонтанным упорядочением магнитных моментов, но имеющие нулевой макроскопический магнитный момент. Магнитную структуру антиферромагнетика в наиболее простых случаях можно представлять себе как суперпозицию двух или более вставленных друг в друга подрешеток, в каждой из которых магнитные моменты ионов направлены параллельно. В двухподрешеточных антиферромагнетиках магнитные моменты подрешеток направлены антипараллельно. К классу антиферромагнетиков иногда относят вещества с магнитной структурой, в которых макроскопический магнитный момент отличен от нуля, но его существование обуславливается взаимодействиями, относительно слабыми по сравнению с основным обменным взаимодействием — антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом. Слабые ферромагнетики мы рассмотрим в следующем параграфе.

На существование веществ с отрицательным взаимодействием указывал Вейсс еще в 20-х гг., однако он не разрабатывал этой идеи.

Теорию антиферромагнетизма создал в 1933 г. Ландау [1] на примере слоистых структур типа галоидных солей элементов группы железа. Предполагая наличие положительного обменного взаимодействия внутри слоев и отрицательного между слоями, он на основании термодинамического рассмотрения показал, что в

этих веществах должно возникать такое магнитное упорядочение, при котором магнитные моменты ионов внутри каждого слоя устанавливаются параллельно, но антипараллельно в соседних слоях. При такой магнитной структуре вещество не обладает макроскопическим спонтанным моментом, но при температуре  $\Theta_N$ , соответствующей разрушению спонтанного упорядочения, должен наблюдаться максимум восприимчивости, теплоемкости и другие

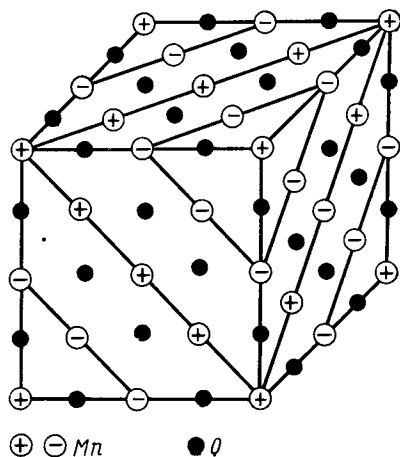
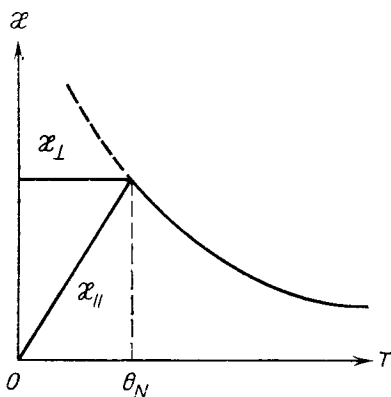


Рис. 4.1. Температурная зависимость восприимчивости и одноосных антиферромагнетиков [20]

Рис. 4.2. Магнитная структура антиферромагнитных окислов переходных элементов типа  $MnO$

аномалии, соответствующие фазовым переходам 2-го рода. Экспериментальное изучение группы хлоридов переходных элементов подтвердило эти предсказания. Неель [2] создал теорию антиферромагнетизма в приближении молекулярного поля, которую мы изложим в данном параграфе.

Идея антиферромагнетизма нашла прямое экспериментальное подтверждение в работе Шала, Страусера и Воллана в 1951 г. [3]. Они использовали нейтронографический метод, в котором изучается картина дифракции нейтронов на периодической структуре упорядоченных магнитных моментов. Благодаря отсутствию заряда у нейтрона и наличию у него магнитного момента его взаимодействие с электронами имеет магнитную природу, причем интенсивность рассеяния нейтронов, обусловленного магнитным взаимодействием, сравнима с интенсивностью их рассеяния на ядрах. При рассеянии монохроматического пучка нейтронов на веществе, обладающем магнитной структурой, кроме дифракционных максимумов, обусловленных когерентным рассеянием на периодической структуре ядер, наблюдаются максимумы, обусловленные периодическим распределением магнитных моментов.

При изучении магнитных свойств антиферромагнетиков были установлены следующие основные закономерности.

Выше температуры перехода (точки Нееля)  $\Theta_N$  антиферромагнетики ведут себя как обычные парамагнетики. При  $T > \Theta_N$  магнитная восприимчивость изменяется с температурой по закону Кюри — Вейсса:

$$\chi = C/(T - \Theta_a). \quad (4.1.1)$$

Характерной особенностью почти всех антиферромагнетиков является отрицательное значение  $\Theta_a$ , а также тот факт, что  $\Theta_a$  обычно больше  $\Theta_N$  по абсолютной величине.

В точке перехода  $\Theta_N$  восприимчивость поликристаллов проходит через сравнительно острый максимум. В слабых полях и при  $T < \Theta_N$  магнитный момент линейно зависит от поля. Таким образом, поликристаллический антиферромагнетик по магнитным свойствам отличается от парамагнетика только характером температурной зависимости восприимчивости. Отличительной особенностью антиферромагнетиков является очень резкая анизотропия магнитной восприимчивости монокристаллов. В качестве типичного примера на рис. 4.1 показан ход главных восприимчивостей  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  монокристалла  $MnF_2$ , имеющего тетрагональную структуру [4]. Согласно нейтронографическим данным направление спонтанной намагниченности подрешеток совпадает с главной тетрагональной осью решетки  $MnF_2$ . На рис. 4.2 изображена магнитная структура простейшего кубического антиферромагнетика  $MnO$ . В табл. 4.1 приведены экспериментальные характеристики некоторых антиферромагнетиков.

Рассмотрим теперь теорию двухподрешеточного антиферромагнетика с эквивалентными магнитными ионами в приближении молекулярного поля. Молекулярные поля, действующие на ионы 1-й и 2-й подрешеток, в простейшем случае можно записать так:

$$H_{w_1} = \omega_1 I_1 + \omega_2 I_2, \quad H_{w_2} = \omega_2 I_1 + \omega_1 I_2. \quad (4.1.2)$$

Коэффициент  $\omega_2$  всегда отрицателен. В силу равноправия подрешеток в отсутствие внешнего поля величины намагниченностей подрешеток равны между собой. Тогда  $I_1 = -I_2$  и

$$H_{w_1} = (\omega_1 - \omega_2) I_1, \quad H_{w_2} = (\omega_1 - \omega_2) I_2. \quad (4.1.3)$$

Для намагниченности насыщения подрешеток антиферромагнетика получается такой же закон, как и для одноподрешеточного ферромагнетика

$$I_1 = I_0 B_s(y_1); \quad I_2 = I_0 B_s(y_2), \quad (4.1.4)$$

где  $I_0$  — намагниченность насыщения подрешеток,  $B_s(y_i)$  — функция Бриллюэна для спина  $S$ , а

$$y_i = \frac{H_{w_i}}{g\mu_B S/kT}.$$

## Антиферромагнетики

Вещество	Кристаллическая структура	$\theta_N, ^\circ\text{K}$	$-\theta_a, ^\circ\text{K}$
MnO	РЭ	116	610
MnS	ГЦК	165	528
MnSe	ГЦК	247	740
MnTe	ГГ (сл.)	307	690
MnSi	ГЦК	20	592
MnF <sub>2</sub>	ТГ	67	82
MnCl <sub>2</sub>	РЭ (сл.)	1,96	3,3
MnF <sub>3</sub>	МК (сл.)	47	—8
RbMnF <sub>3</sub>	К	55	190
FeF <sub>2</sub>	ТГ	79	117
FeCl <sub>2</sub>	ГГ (сл.)	24	—48
FeO	РЭ	198	570
FeBr <sub>2</sub>	ГГ (сл.)	11	—6
FeI <sub>2</sub>	ГГ	10	23
FeSO <sub>4</sub>	Р	21	30,5
CoO	ТГ	291	330
CoF <sub>2</sub>	тетрагональная ТГ	37,7	52,7
CoCl <sub>2</sub>	РЭ (сл.)	25	—20
CoBr <sub>2</sub>	ГГ (сл.)	19	20
NiO	РЭ	525	2470
NiAs	ГГ	150	3000
NiCl <sub>2</sub>	РЭ (сл.)	52	—67
KNiF <sub>3</sub>	К	253	843
NiSO <sub>4</sub>	Р	37	82
KCuF <sub>3</sub>	ТГ	220	355
CuSO <sub>4</sub>	Р	34,5	77,5
CuF <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	РЭ	26	37
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	РЭ	4,3	—5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	РЭ	307	485

Обозначения: К — кубическая, Р — ромбическая, ГГ — гексагональная, МК — моноклинная, РЭ — ромбоэдрическая, ТГ — тетрагональная, (сл) — слоистая.

Качественно этот результат согласуется с экспериментальными данными, полученными нейтронографически и из экспериментов по ядерному резонансу. При этом, так же как и в случае ферромагнетиков, формулы (4.1.4) непригодны в области низких температур.

Проиллюстрируем некоторые выводы теории молекулярного поля, заменив для упрощения функцию Бриллюэна в (4.1.4) функцией Ланжевена:

$$I_1 = I_0 L(y_1), \quad I_2 = I_0 L(y_2). \quad (4.1.5)$$

Решая эти уравнения, найдем  $I_1$  и  $I_2$  как функции температуры. Выражения для намагниченностей подрешеток имеют тот же вид, что и выражение (2.1.16) для спонтанной намагниченности

ферромагнетика, т. е.  $I_1$  и  $I_2$  будут монотонно уменьшаться с увеличением температуры и обратятся в нуль при температуре Нееля, величина которой дается в данном случае выражением

$$\Theta_N = Ng^2 \mu_B^2 S^2 (\omega_1 - \omega_2) / \sigma_k. \quad (4.1.6)$$

Если приложено продольное внешнее магнитное поле ( $H \parallel \mathbf{I}_1 - \mathbf{I}_2$ ), то  $I_1$  и  $I_2$  не эквивалентны, и соотношения (4.1.3) не справедливы. В этом случае к молекулярным полям (4.1.2) нужно добавить внешнее поле. Тогда

$$\begin{aligned} I_1 &= I_0 L(g \mu_B \mathbf{S} (\mathbf{H} + \omega_1 \mathbf{I}_1 + \omega_2 \mathbf{I}_2) / kT), \\ I_2 &= I_0 L(g \mu_B \mathbf{S} (\mathbf{H} + \omega_2 \mathbf{I}_1 + \omega_1 \mathbf{I}_2) / kT). \end{aligned} \quad (4.1.7)$$

Дифференцируя эти два уравнения по  $H$ , получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial H} &= \frac{Ng^2 \mu_B^2 S^2}{2kT} L'(y_1) \left( 1 + \omega_1 \frac{\partial I_1}{\partial H} + \omega_2 \frac{\partial I_2}{\partial H} \right), \\ \frac{\partial I_2}{\partial H} &= \frac{Ng^2 \mu_B^2 S^2}{2kT} L'(y_2) \left( 1 + \omega_2 \frac{\partial I_1}{\partial H} + \omega_1 \frac{\partial I_2}{\partial H} \right). \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

Складывая эти уравнения и разрешая полученное уравнение относительно  $\left( \frac{\partial I_1}{\partial H} + \frac{\partial I_2}{\partial H} \right)$ , получаем для параллельной восприимчивости антиферромагнетика выражение

$$\chi_{\parallel} = \frac{\partial I}{\partial H} = \frac{\partial I_1}{\partial H} + \frac{\partial I_2}{\partial H} = \frac{(Ng^2 \mu_B^2 S^2 / kT) L'(y)}{1 - (Ng^2 \mu_B^2 S^2 / 2kT) L'(y) (\omega_1 + \omega_2)}. \quad (4.1.9)$$

Вводя обозначения

$$\Theta_a = Ng^2 \mu_B^2 S^2 (\omega_1 + \omega_2) / 6k, \quad (4.1.10)$$

$$C = Ng^2 \mu_B^2 S^2 / 3k, \quad (4.1.11)$$

можно записать (4.1.9) в форме

$$\chi_{\parallel} = 3CL'(y) / (T - 3L'(y) \Theta_a). \quad (4.1.12)$$

Когда  $T$  значительно превышает температуру Нееля, то  $y \ll 1$ ; учитывая, что  $L'(y) |_{y=0} = 1/3$ , получаем

$$\chi_{\parallel} = \frac{C}{T - \Theta_a}. \quad (4.1.13)$$

Эта формула аналогична закону Кюри—Вейсса для ферромагнетиков. Применимость закона Кюри—Вейсса для антиферромагнетиков подтверждается экспериментальными данными для  $T \gg \Theta_N$ .

При этом, как уже указывалось, экспериментально наблюдается чаще всего  $|\Theta_a|/\Theta_N > 1$ . Качественно теория молекулярного поля подтверждает этот результат, связывая его, как видно из формул (4.1.6) и (4.1.10), с наличием взаимодействия с ионами второй координационной сферы, и указывает на то, что обменное взаимодействие со второй координационной сферой, как правило, отрицательно.

Смысл отрицательного знака  $\Theta_a$  в (4.1.13) очевиден — отрицательное обменное взаимодействие в антиферромагнетике приводит к увеличению эффективной температуры, стоящей в знаменателе закона Кюри для парамагнетиков, и, следовательно, наличие его уменьшает парамагнитную восприимчивость магнетика выше точки Нееля.

При температуре Нееля (4.1.13) дает

$$\chi_{\parallel \max} = C/(\Theta_N - \Theta_a) = -1/\omega_2. \quad (4.1.14)$$

Это значение  $\chi$  оказывается максимальным, поскольку дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению восприимчивости. Ниже температуры Нееля намагниченности подрешеток растут с уменьшением температуры. При этом  $L'(y)$  уменьшается до нуля при  $T \rightarrow 0$ . Дифференцируя по  $T$  числитель и знаменатель (4.1.12), получаем по правилу Лопиталя

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi_{\parallel} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{3CL''(y)(\partial y/\partial T)}{1 - 3\Theta_a L''(y)(\partial y/\partial T)} = 0. \quad (4.1.15)$$

Это объясняет наблюдающееся экспериментальное поведение  $\chi$  (см. рис. 4.1).

Когда магнитное поле приложено перпендикулярно выделенной оси, измеряется поперечная магнитная восприимчивость, которая не обращается в нуль даже при  $T=0$ , потому что кристалл может намагничиваться путем поворота векторов  $I_1$  и  $I_2$ . Пусть ось  $X$  параллельна направлению магнитного поля  $H$ , а ось  $Y$  параллельна выделенной оси, т. е. первоначальному направлению  $I_1$  (рис. 4.3). Тогда  $x$ - и  $y$ -компоненты молекулярного поля  $H_{w_1}$  равны

$$\begin{aligned} (H_{w_1})_x &= \omega_1 I_{1x} + \omega_2 I_{2x}, \\ (H_{w_1})_y &= \omega_1 I_{1y} + \omega_2 I_{2y}. \end{aligned} \quad (4.1.16)$$

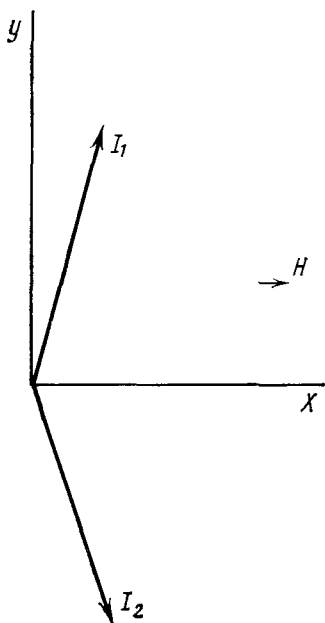


Рис. 4.3



Так как подрешетки 1 и 2 в данном случае эквивалентны, то

$$I_{2x} = I_{1x}; \quad I_{2y} = -I_{1y}$$

и (4.1.16) переписывается так:

$$(\mathbf{H}_{\omega_1})_x = (\omega_1 + \omega_2) I_{1x}, \quad (\mathbf{H}_{\omega_1})_y = (\omega_1 - \omega_2) I_{1y}. \quad (4.1.17)$$

Когда внешнее поле  $H$  приложено параллельно оси  $X$ , спины должны установиться параллельно результирующему полю, которое складывается из внешнего и молекулярного полей

$$\frac{I_{1x}}{I_{1y}} = \frac{H_x}{H_y} = \frac{H + (\mathbf{H}_{\omega_1})_x}{(\mathbf{H}_{\omega_1})_y} = \frac{H + (\omega_1 + \omega_2) I_{1x}}{(\omega_1 - \omega_2) I_{1y}}. \quad (4.1.18)$$

Сокращая на  $I_{1y}$ , получим  $H + (\omega_1 + \omega_2) I_{1x} = (\omega_1 - \omega_2) I_{1x}$  или  $I_{1x} = -H/2\omega_2$ .

Итак, получаем окончательно

$$\kappa_{\perp} = I_x/H = (I_{1x} + I_{2x})/H = -1/\omega_2, \quad (4.1.19)$$

т. е. перпендикулярная восприимчивость  $\kappa_{\perp}$  не зависит от  $T$  и совпадает по величине с  $\kappa_{\parallel}$  (4.1.14) при температуре Нееля.

В качестве примера нетривиального поведения антиферромагнетика во внешнем поле рассмотрим эффект переориентации спин-системы антиферромагнетика или спин-флопа, который состоит в том, что при некоторой критической величине внешнего поля  $H_f$ , параллельного вектору  $\mathbf{I}_1$ , спины подрешеток скачком устанавливаются перпендикулярно внешнему полю. Для объяснения этого эффекта необходимо учесть энергию магнитной кристаллографической анизотропии, которая как раз и приводит к наличию выделенной оси. При значении магнитного поля  $H_f$  разность магнитных энергий антиферромагнетика при параллельной и перпендикулярной взаимной ориентации внешнего поля и направления спонтанной намагниченности подрешеток  $-\frac{1}{2}(\kappa_{\perp} - \kappa_{\parallel}) H_f^2$  становится равной энергии анизотропии. Очевидно, что при  $H > H_f$  намагниченность подрешеток будет всегда устанавливаться перпендикулярно приложенному полю (если  $\kappa_{\perp} > \kappa_{\parallel}$ ), т. е.

$$-\frac{1}{2}\kappa_{\parallel} H_f^2 = K - \frac{1}{2}\kappa_{\perp} H_f^2.$$

Отсюда

$$H_f = \left( \frac{2K}{\kappa_{\perp} - \kappa_{\parallel}} \right)^{1/2} \approx \left[ |\omega_2| I_0 \frac{2K}{I_0} \right]^{1/2}$$

или

$$H_f \approx \sqrt{H_w H_A}, \quad (4.1.20)$$

где  $H_A = 2K/I_0$  — эффективное поле кристаллографической анизотропии и  $H_w = |\omega_2| I_0$  — молекулярное поле, действующее со стороны одной подрешетки на другую.

Таким образом, поле спин-флопа есть среднее геометрическое молекулярного поля и поля анизотропии. Соотношение (4.1.20) выполняется точно лишь при  $T=0$ , когда  $\chi_{\parallel}=0$ .

Рассмотрение квантовых теорий антиферромагнетизма выходит за рамки данной книги; при знакомстве с ними будет полезен материал гл. 2, в частности метод вторичного квантования и теория косвенного обмена, поскольку в подавляющем большинстве случаев отрицательный обменный интеграл в антиферромагнитных кристаллах обусловлен косвенным обменным взаимодействием. Заметим только, что в отличие от спиновых волн в ферромагнетиках элементарные спиновые возбуждения в антиферромагнетиках — антиферромагноны — имеют линейную зависимость энергии от волнового вектора. Кроме того, до настоящего времени остается нерешенным вопрос о нахождении основного состояния антиферромагнитного порядка в кристаллической решетке не соответствует минимуму энергии. Это связано с тем, что в отличие от ферромагнитного случая в антиферромагнетике при обмене спинов двух соседних ионов происходит нарушение строгого порядка чередующихся спинов. Таким образом, сама природа обменного взаимодействия может сделать неустойчивым состояние со строгим разделением магнитных ионов на две подрешетки.

#### § 4.2. СЛАБЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ

Теорию слабых ферромагнетиков — антиферромагнетиков с небольшим спонтанным ферромагнитным моментом, возникшим из-за наклона магнитных моментов подрешеток, — построил в 1957 г. Дзялошинский [5], основываясь на термодинамической теории фазовых переходов второго рода Ландау и Лифшица. Достоинством этого подхода является то, что он базируется на общих термодинамических соотношениях и существенным образом использует свойства симметрии кристалла.

Симметрия магнитного кристалла определяется не только расположением его атомов, но и значением среднего (усредненного по времени) спина в каждой точке  $S(x, y, z)$ . Вектор  $S(x, y, z)$  помимо обычных преобразований симметрии должен обладать еще одним своеобразным элементом симметрии  $R$ , заключающимся в изменении его знака:  $RS(x, y, z) = -S(x, y, z)$  при изменении знака времени. Это является следствием инвариантности уравнений квантовой механики относительно одновременной замены знака времени и знака магнитных полей и спинов.

Если распределение спина обладает симметрией  $R$ , то  $S(x, y, z) = -S(x, y, z) = 0$  и кристалл будет парамагнитным. Отличный от нуля  $S(x, y, z)$  может, однако, оставаться инвариантным относительно различных комбинаций  $R$  с вращением относительно осей, отражением в плоскостях симметрии и трансляциями. Поэтому, наряду с известными 230 пространственными группами,

описывающими все возможные типы симметрии расположения атомов в кристалле, возникает 1651 кристалломагнитная пространственная группа, описывающая симметрию распределения спинов.

Однако для описания симметрии ферромагнитного кристалла не нужно знать соответствующую пространственную группу. Сим-

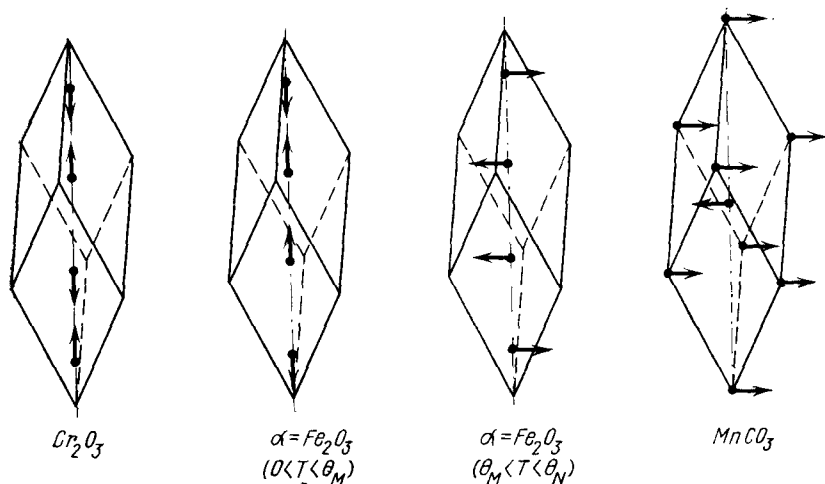


Рис. 4.4. Магнитная структура некоторых кристаллов группы  $D_{3d}^6$

метрия магнитных, как и других макроскопических свойств, определяется классом симметрии, т. е. точечной группой, получающейся из соответствующей пространственной группы заменой трансляций тождественными преобразованиями, а винтовых осей и плоскостей скольжения — простыми осями и плоскостями. Все возможные кристалломагнитные классы были построены Тавгером и Зайцевым [6]. Оказалось, что кроме обычных 32 федоровских классов существует еще 90 специально магнитных классов, среди которых 58 классов содержат элемент  $R$  в комбинации с точечными элементами симметрии, а 32 класса не содержат  $R$  вообще.

Обратимся теперь к явлению слабого ферромагнетизма. Некоторые антиферромагнитные кристаллы, например  $\alpha-Fe_2O_3$  и карбонаты  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$ , обнаруживают спонтанную намагниченность. Однако величина их магнитного момента очень мала и колеблется в пределах  $10^{-2}$ — $10^{-5}$  от номинального, равного сумме модулей магнитных моментов подрешеток. Помимо аномальной малости спонтанного ферромагнитного момента слабый ферромагнетизм характеризуется чрезвычайной чувствительностью к симметрии кристалла.

Рассмотрим, например, гематит  $\alpha-Fe_2O_3$ . Он относится к ромбоэдрической системе, и его симметрия описывается пространствен-

ной группой  $D_{3d}^6$ . В элементарной ячейке находятся четыре иона  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенных на пространственной диагонали ромбоэдра (рис. 4.4).

Нейтроннографическими исследованиями установлено, что магнитная элементарная ячейка совпадает с пространственной. Спины ионов 1, 2, 3 и 4 отличаются лишь знаком, причем  $\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2 = -\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_4$ . В зависимости от температуры гематит может находиться в двух различных антиферромагнитных состояниях: при  $T < 250^\circ\text{K}$  спины направлены по оси кристалла  $c$  (состояние I), а при  $250^\circ\text{K} < T < 950^\circ\text{K}$  — лежат в одной из вертикальных плоскостей симметрии  $\perp c$  (состояние II). Гематит будет ферромагнитным только в состоянии II. С понижением температуры, когда он переходит из состояния II в состояние I, спонтанный магнитный момент в точке Морина  $\Theta_M = 250^\circ\text{K}$  исчезает. Симметрия гематита описывается кристаллографическим классом  $D_{3d}$  с элементами симметрии  $2C_3, 3U_2, I, 2S_6, 3\sigma_d$ .

Состояние I описывается магнитным классом с элементами симметрии  $2C_3, 3U_2, I, 2S_6, 3\sigma_d$ , состояние II —  $U_2, I, \sigma_d$ .

Из соображений симметрии следует рассмотреть еще одну возможную ориентацию спинов, именно по одной из осей второго порядка (состояние III). Соответствующий класс состоит из элементов  $U_2R, I, \sigma_dR$ .

Легко убедиться, что в состояниях II и III допускается отклонение спинов от строгой антипараллельности, которое приводит к отличному от нуля ферромагнитному моменту. Однако симметрия не накладывает никаких ограничений на величину магнитного момента. В состоянии I суммарный магнитный момент с определенностью равен нулю, поскольку соответствующий класс содержит ось третьего порядка и перпендикулярную ей ось второго порядка.

Для математического описания этой ситуации следует воспользоваться термодинамической теорией фазовых переходов второго рода. В точке фазового перехода второго рода термодинамические функции состояния тела (его энтропия, энергия, объем и т. д.) остаются непрерывными при прохождении через точку перехода. Однако производные от указанных термодинамических величин (т. е. теплоемкость, восприимчивость, сжимаемость и т. д.) испытывают скачок. Подчеркнем, что симметрия в точке перехода меняется скачком, поскольку сколь угодно малого смещения атомов или изменения средней плотности спинов от их первоначального распределения достаточно для того, чтобы симметрия кристалла сразу изменилась. Поскольку состояния обеих фаз в точке перехода второго рода совпадают, то симметрия тела в самой точке перехода должна содержать все элементы симметрии обеих фаз. Симметрия в самой точке перехода совпадает с симметрией более симметричной фазы. Ландау показал, что группа симметрии низкосимметричной фазы должна быть подгруппой группы симметрии высокосимметричной фазы.

Рассмотрим переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. В  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  такой переход происходит без изменения элементарной ячейки. Магнитное строение кристалла полностью определяется заданием среднего спина каждого из четырех ионов  $\text{Fe}^{3+}$   $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$  (рис. 4.4). Так как в точке перехода средние спины  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  и  $\mathbf{S}_4$  меняются непрерывно, то вблизи от точки перехода потенциал  $\Phi$  может быть разложен в ряд по степеням их компонент. При этом в разложение войдут только четные степени, так как  $\Phi$  должно быть инвариантно по отношению к преобразованию  $R$  замены всех  $\mathbf{S}$  на  $-\mathbf{S}$ . Разложение, кроме того, должно быть инвариантным по отношению ко всем преобразованиям пространственной группы кристалла  $D_{3d}^6$  (т. е. группы симметрии выше точки перехода). Однако, поскольку мы имеем здесь дело с переходом без изменения элементарной ячейки, все трансляции на целый период решетки следует считать тождественными преобразованиями.

Введем вместо векторов  $\mathbf{S}$  векторы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{m}$ , преобразующиеся независимо друг от друга при всех преобразованиях симметрии

$$\mathbf{L} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_4) - (\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3); \quad \mathbf{m} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3). \quad (4.2.1)$$

Вектор  $\mathbf{m}$  есть средний магнитный момент элементарной ячейки, а вектор  $\mathbf{L}$  называется вектором антиферромагнетизма.

Вблизи точки перехода  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{m}$  малы, и в первом приближении достаточно рассмотреть лишь члены второго порядка в разложении термодинамического потенциала:

$$\Phi = \frac{A}{2} L^2 + \frac{B}{2} m^2 + \frac{a}{2} L_z^2 + \frac{b}{2} m_z^2 + \beta (L_x m_y - L_y m_x). \quad (4.2.2)$$

Ось  $Z$  направлена по оси кристалла, а ось  $Y$ —по одной из осей второго порядка. В выражении (4.2.2) члены  $AL^2/2$ ,  $Bm^2/2$  представляют обменное взаимодействие, члены  $aL_z^2/2$ ,  $bm_z^2/2$ — одноосную кристаллографическую анизотропию.

Существенной особенностью кристаллов рассматриваемой симметрии является наличие в разложении термодинамического потенциала смешанного члена  $\beta(L_x m_y - L_y m_x)$ , который и приводит к ферромагнетизму  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В парамагнитной фазе  $A > 0 < B$  и минимуму  $\Phi$  отвечает состояние, в котором  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{m}$  равны нулю. Переход происходит в точке обращения  $A$  в нуль (см. § 2.1). Ниже точки перехода  $B > 0$ , так как в противном случае кристалл оказался бы обычным ферромагнетиком.

Минимум  $\Phi$  в (4.2.2) при заданном  $\mathbf{L}$  определяется уравнениями

$$\begin{aligned} Bm_x - \beta L_y &= 0, \\ Bm_y - \beta L_x &= 0, \end{aligned}$$

$$(L_x^2 + L_y^2) + L_z^2 = L_{\perp}^2 + L_{\parallel}^2 = L^2.$$

Отсюда имеем

$$m_x = \frac{\beta}{B} L_y, \quad m_y = -\frac{\beta}{B} L_x; \quad m_z = 0; \quad (4.2.3)$$

$$m_{\perp} = \sqrt{m_x^2 + m_y^2} = \frac{\beta}{B} L_{\perp}; \quad m_{\parallel} = m_z = 0.$$

Таким образом, если спины направлены по оси кристалла  $L_{\perp} = 0$  (состояние I), то  $\mathbf{m} = 0$ ; если же  $\mathbf{L}$  лежит в базисной плоскости (состояние II), то суммарный ферромагнитный момент подрешеток лежит также в базисной плоскости ( $m_{\perp} \neq 0$ ), причем величина  $m_{\perp}$  не зависит от направления  $\mathbf{L}$  в плоскости (111).

Для того чтобы определить, какое состояние соответствует минимуму  $\Phi$ , подставим (4.2.3) в выражение для  $\Phi$  (4.2.2). Получим

$$\Phi = \frac{A}{2} L^2 + \frac{\alpha}{2} L^2 - \left( \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta^2}{2B} \right) L_{\perp}^2. \quad (4.2.4)$$

Отсюда видно, что тот или иной вариант будет возникать в зависимости от знака величины  $\alpha/2 + \beta^2/2B$ , поскольку  $\alpha \sim \beta$ , а  $\beta/B \sim \sim (v/c)^2$ , то определяющим членом этой величины является  $\alpha$ . Следовательно,  $\alpha < 0$  соответствует  $T > \theta_M$ , где  $\theta_M$  — точка Морина и  $\alpha > 0$  —  $T < \theta_M$ .

Вдали от точки перехода  $\mathbf{L}$  уже не мал, и разложение по его степеням, вообще говоря, некорректно. Однако сохраняет смысл разложение по степеням единичного вектора  $\mathbf{y}$  в направлении  $\mathbf{L}$  (такое разложение эквивалентно разложению по степеням  $(v/c)^2$ ). Разложение по степеням  $\mathbf{m}$  всегда возможно ввиду его малости.

Мы уже видели, что направление вектора  $\mathbf{L}$  в плоскости (111) членами второго порядка в разложении  $\Phi$  не определяется. Для этого надо учесть инварианты более высокого порядка. Для иллюстрации полезности учета таких инвариантов выпишем те из них, которые будут для нас существенны. Термодинамический потенциал  $\Phi$  запишется в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{a}{2} \gamma_z^2 + \frac{B}{2} m^2 + q (\gamma_x m_y - \gamma_y m_x) + \frac{b}{2} m_z^2 + \\ & + \frac{d}{2i} [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 - (\gamma_x - i\gamma_y)^3] \gamma_z + \frac{f}{2} [(\gamma_x + i\gamma_y)^3 + (\gamma_x - i\gamma_y)^3] m_z. \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

Перепишем выражение для  $\Phi$  (4.2.5), введя сферические координаты для вектора  $\mathbf{y}$ :

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{a}{2} \cos^2 \theta + \frac{B}{2} m^2 + q \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + \\ & + \frac{b}{2} m_z^2 + d \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi + f m_z \sin^3 \theta \cos 3\varphi. \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

Минимизируя  $\Phi$  по  $\mathbf{m}$  при заданных значениях углов  $\varphi$  и  $\theta$ , найдем

$$m_x = \frac{q}{B} \sin \theta \sin \varphi; \quad m_y = -\frac{q}{B} \sin \theta \cos \varphi; \quad m_z = -\frac{f}{B} \cos 3\varphi \sin^3 \theta. \quad (4.2.7)$$

Минимуму термодинамического потенциала  $\Phi$  отвечают три набора значений  $\mathbf{m}$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ :

I.  $\theta = 0, \mathbf{m} = 0.$

II.  $\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{d}{a}, \varphi = \frac{\pi}{2}, m_x = \frac{q}{B}, m_y = m_z = 0.$

III.  $\theta = \frac{\pi}{2}, \varphi = 0, m_y = -\frac{q}{B}, m_z = -\frac{f}{B}, m_x = 0. \quad (4.2.8)$

Таким образом, при не слишком малых  $L$  кристалл  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может находиться в трех магнитных состояниях. В состоянии I все спины направлены по оси [111] и ферромагнетизм отсутствует. В состоянии II спины лежат в одной из плоскостей симметрии под малым углом ( $\sim d/a \sim (v/c)^2$ ) в плоскости (111); спонтанный магнитный момент направлен по оси второго порядка, перпендикулярной антиферромагнитной части спинов. В состоянии III антиферромагнитная часть спинов направлена по одной из осей второго порядка; спонтанный магнитный момент имеет такую же величину, как и в состоянии II, и лежит в плоскости симметрии, перпендикулярной упомянутой оси второго порядка под малым углом ( $\sim f/q \sim (v/c)^2$ ) к плоскости (111).

Как видно из (4.2.7), магнитный момент по оси  $Z$  при изменении угла  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  меняет знак шесть раз. Эта характерная особенность послужила основанием для экспериментального обнаружения слабого ферромагнитного момента  $m_z$  в гематите и карбонатах [7].

Теоретические и экспериментальные исследования слабого ферромагнетизма привели к выводу, что он представляет собой весьма распространенное явление. Характеристики некоторых хорошо изученных слабых ферромагнетиков приведены в табл. 4.2. При определенной кристаллографической структуре магнетика, находящегося в определенном антиферромагнитном состоянии, слабый ферромагнетизм возникает в нем с той же необходимостью, с какой, например, кубическая магнитная анизотропия существует в кубических кристаллах.

Симметричный подход позволяет сформулировать некоторые общие условия существования слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках.

Рассмотрим антиферромагнетик, представляющий собой систему кристаллически эквивалентных магнитоактивных ионов. Если его магнитная структура коллинеарна или слабо неколлинеарна,

## Слабые ферромагнетики

Вещество	Кристаллическая структура	$\theta_N$ , °К	$m_s$ , $\frac{\text{CGSM}}{\text{моль}}$
$\text{CrF}_3$	РЭ	80	163
$\text{KMnF}_3$	К	88,3	19,3
$\text{MnCO}_3$	РЭ	32	188
$\text{CoCO}_3$	РЭ	18	1400
$\text{NiCO}_3$	РЭ	30	2500
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	РЭ	950	30
$\text{YFeO}_3$	П	643	232
$\text{LaFeO}_3$	П	738	243
$\text{GdFeO}_3$	П	558	250
$\text{HoFeO}_3$	П	700	240
$\text{ErFeO}_3$	П	620	240
$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	МК	20	4460
$\text{LaMnO}_3$	П	100	1210
$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	МК	3,2	2790
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	МК	0,14	7820
$\text{CoMnO}_3$	РЭ	391	4000
$\text{NiF}_2$	ТГ	73,2	350

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 4.1, П — перовскитная искаженная.

то соответственно двум направлениям магнитных моментов эту систему можно подразделить на две магнитные подрешетки.

Введем суммарные магнитные моменты  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  соответственно для первой и второй подрешеток, а через них — вектор антиферромагнетизма

$$\mathbf{L} = \mathbf{I}_1 - \mathbf{I}_2. \quad (4.2.9)$$

Направление этого вектора определяет ось антиферромагнетизма.

Если рассматриваемая коллинеарная антиферромагнитная структура допускается симметрией кристаллической решетки, то соответствующий ей вектор  $\mathbf{L}$  при всех операциях симметрии пространственной группы решетки должен быть инвариантным. При этом необходимо различать два случая. Если некоторая операция симметрии производит перестановку атомов лишь в пределах одной и той же магнитной подрешетки, то  $\mathbf{L}$  по отношению к ней преобразуется как обычный аксиальный вектор. Такая антиферромагнитная структура называется *четной* относительно данной операции симметрии. В противоположном случае, когда переставляются местами магнитные моменты различных магнитных подрешеток, антиферромагнитная структура называется *нечетной* относительно данного элемента симметрии. Заметим, что в отличие от  $\mathbf{L}$  суммарный магнитный момент всего кристалла

$$\mathbf{m} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2, \quad (4.2.10)$$



если таковой имеется в решетке, является инвариантным относительно любой перестановки атомов и поэтому он всегда преобразуется как обычный аксиальный вектор.

Появление  $\mathbf{m} \neq 0$  в антиферромагнитных кристаллах связано с наличием в их термодинамическом потенциале членов вида

$$L_{\alpha} m_{\beta}, \quad (4.2.11)$$

где  $\alpha, \beta = x, y, z$ , или членов более высокого порядка по  $L$ , но линейных по  $\mathbf{m}$ . Поэтому наличие таких смешанных инвариантов представляет собой необходимое условие существования слабого ферромагнетизма.

Пусть, в частности, кристаллическая и магнитная структуры таковы, что среди элементов симметрии кристаллографической пространственной группы антиферромагнетика имеется или инверсия  $I$ , или трансляция  $T$ , которые переставляют местами магнитные подрешетки 1 и 2 и, тем самым, согласно (4.2.9), изменяют знак  $L$ . Так как при этих операциях симметрии вектор  $\mathbf{m}$  инвариантен, то выражения вида (4.2.11) изменяют знак и тем самым не допускаются симметрией решетки. В этих случаях среди элементов симметрии магнитной пространственной группы присутствуют элементы  $IR$  или  $TR$ . Следовательно, мы должны иметь  $(IR)\mathbf{m} = \mathbf{m}$  или  $(TR)\mathbf{m} = \mathbf{m}$ . С другой стороны, применяя непосредственно эти операции симметрии к вектору  $\mathbf{m}$ , находим  $(IR)\mathbf{m} = -\mathbf{m}$  или  $(TR)\mathbf{m} = -\mathbf{m}$ . Отсюда  $\mathbf{m} = -\mathbf{m} = 0$ .

Таким образом, можно сформулировать следующее общее правило.

Слабый ферромагнетизм возможен лишь в антиферромагнитных структурах, которые являются четными относительно всех трансляций решетки, а также относительно центра симметрии, если таковой имеется в решетке. Отсюда, в частности, следует, что слабый ферромагнетизм невозможен в структурах, в которых магнитная элементарная ячейка не совпадает с кристаллографической.

Для окончательного решения вопроса о существовании слабого ферромагнетизма необходимо рассмотреть преобразования поворота и отражения. Однако относительно последних элементов симметрии общих правил для всех антиферромагнитных кристаллов нет, и вопрос о наличии и конкретном виде инвариантов (4.2.11) нужно рассматривать с учетом симметрии данного кристалла. Подробно этот вопрос рассмотрен в книге Турова [8].

Инварианты второго порядка, приводящие к существованию слабого ферромагнетизма, делятся на две группы. Первые можно представить как проекцию векторного произведения намагниченностей подрешеток  $[\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2]$ . Для одноосных кристаллов, в частности гематита, существенна проекция только на ось  $Z$ , и соответствующий член энергии может быть записан в виде

$$\epsilon_d = -\beta n_z [\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2]. \quad (4.2.12)$$

Во вторую группу входят члены вида  $I_{i\alpha} I_{i\beta}$  ( $i = 1, 2; \alpha, \beta = x, y, z$ ), например

$$\varepsilon_f = -F(I_{1x} I_{1y} - I_{2x} I_{2y}). \quad (4.2.13)$$

Микроскопическая теория слабого ферромагнетизма была построена Мория. Он показал, что инварианты вида (4.2.12) возникают в результате анизотропного косвенного обмена, а члены вида (4.2.13) обязаны своим появлением спин-орбитальному взаимодействию, приводящему к непараллельности осей кристаллической одноионной анизотропии в неэквивалентных узлах.

Поведение слабых ферромагнетиков во внешнем магнитном поле аналогично поведению обычных антиферромагнетиков. Нужно лишь учесть влияние эффективного внутреннего поля Дзялошинского, приводящего к неколлинеарности подрешеток. Поле Дзялошинского через коэффициент  $\beta$  в (4.2.2) и поперечную магнитную восприимчивость определяется следующим образом:

$$H_D = 2\beta I_0 = \frac{m_s}{\chi_{\perp}}, \quad (4.2.14)$$

где  $m_s$  — спонтанный слабоферромагнитный момент,  $I_0$  — намагниченность подрешетки. Намагниченность слабого ферромагнетика в поперечном к  $L$  магнитном поле выражается следующим образом:

$$m = m_s + \chi_{\perp} H_{\perp}. \quad (4.2.15)$$

Эффективное обменное поле и поле анизотропии определяются через коэффициенты (4.2.2):

$$H_w = BI_0 = \frac{I_0}{\chi_{\perp}}, \quad (4.2.16)$$

$$H_k = \frac{a}{2I_0}.$$

Таблица 4.3

Параметры гематита и карбонатов Mn, Co и Ni

Вещество	$\theta_N, ^\circ K$	$\chi_{\perp} \cdot 10^8$ CGSM моль	$H_w, кЭ$	$H_D, кЭ$
$\alpha - Fe_2O_3$	950	1,5	9200	22
MnCO <sub>3</sub>	32,5	43	320	4,4
CoCO <sub>3</sub>	18,1	52	160	27
NiCO <sub>3</sub>	25,2	23,8	240	90

В таблице 4.3 приведены экспериментальные значения этих эффективных полей для гематита и карбонатов Mn, Co и Ni.

Остановимся коротко еще на одном важном классе слабых ферромагнетиков — ортоферритах, имеющих химическую формулу

$RFeO_3$ , где  $R$  — трехзарядный ион иттрия или редкоземельного элемента. Ортоферриты имеют искаженную перовскитную структуру с четырьмя ионами  $Fe^{3+}$  в орторомбической элементарной ячейке (рис. 4.5). Все ионы  $Fe^{3+}$  размещаются практически в центрах октаэдров, образованных ионами  $O^{2-}$ . Редкоземельные ионы находятся в центрах «простых кубов», образованных ионами  $Fe^{3+}$ , и

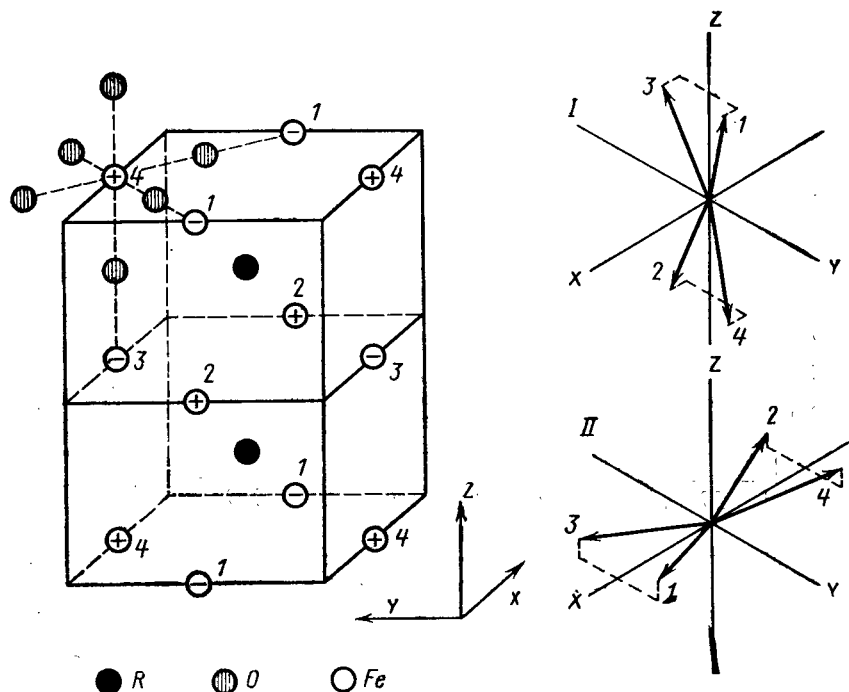


Рис. 4.5. Элементарная ячейка и магнитная структура ортоферритов

окружены, следовательно, двенадцатью ионами  $O^{2-}$ , размещенными в центрах ребер этих кубов. Редкоземельные ионы при комнатной температуре парамагнитны из-за слабого обменного поля, действующего на них со стороны железных подрешеток, поэтому в первом приближении их вкладом в намагниченность ортоферрита можно пренебречь.

На рисунке 4.5 изображены ионы  $Fe^{3+}$ , входящие в элементарную ячейку ортоферрита, которые, строго говоря, образуют четыре подрешетки 1, 2, 3, 4 с двумя типами возможных ориентаций их намагниченности относительно кристаллографических осей, показанными на рис. 4.5 справа. Однако при рассмотрении образования слабого ферромагнитного момента можно объединить в одну подрешетку подрешетки 1 и 3, а во вторую — подрешетки 2 и 4. Тогда тип I соответствует двухподрешеточному слабому ферромагнетику

с легкой осью намагничивания  $a$  ( $X$ ), а тип II — с легкой осью  $c$  ( $Z$ ). Угол отклонения магнитных моментов подрешеток от «антиферромагнитной» ориентации составляет для всех ортоферритов примерно  $0,5^\circ$ , температуры Нееля заключены в интервале  $670 \pm \pm 50^\circ \text{K}$ . Самариевый ортоферрит при комнатной температуре упорядочен по типу I, остальные — по типу II. В интервале температур  $400 \div 500^\circ \text{K}$  в самариевом ортоферрите происходит фазовый пе-

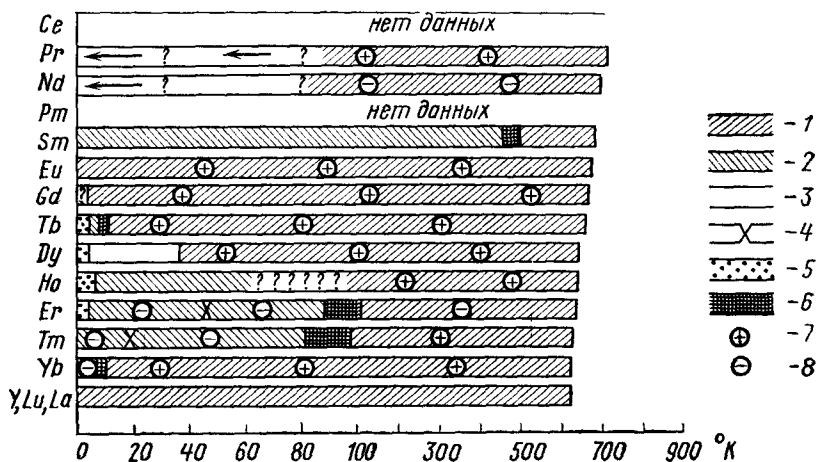


Рис. 4.6. Характеристики спинового упорядочения ортоферритов. 1 —  $\bar{L} \parallel x$ , 2 —  $\bar{L} \parallel z$ , 3 —  $\bar{L} \parallel y$ , 4 — точка компенсации, 5 — упорядочивание R подрешетки, 6 — спиновая переориентация, 7 — моменты Fe и R параллельны, 8 — моменты Fe и R антипараллельны

реход типа перехода Морина в гематите — переориентация оси легкой намагничивания от оси  $a$  к оси  $c$ , т. е. переход от спинового упорядочивания типа I к типу II.

В области низких температур наступает магнитное упорядочивание редкоземельной подрешетки и в связи с этим наблюдается ряд особенностей — сложные магнитные структуры, точки компенсации слабых ферромагнитных моментов, переориентация спин-системы ортоферритов и т. д. Рис. 4.6 может дать представление о разнообразии свойств ортоферритов при низких температурах. В настоящее время хорошо освоена техника выращивания крупных и бездефектных монокристаллов ортоферритов, и они широко используются в физических исследованиях и практических приложениях.

Таким образом, мы рассмотрели одно из наиболее интересных для физики магнетизма свойств низкосимметричных антиферромагнитных кристаллов — возможность возникновения спонтанного слабоферромагнитного момента. Наряду с этим углубление фи-

зических представлений о данном классе явлений привело к обнаружению целого ряда новых физических эффектов, таких, как намагничивание кристалла под влиянием упругих напряжений (пьезомагнетизм), намагничивание кристалла в электрическом поле, электрическая поляризация кристалла в магнитном поле (магнитоэлектрические эффекты) и др.

Общий симметричный подход к подобному типу эффектам состоит в следующем. Предположим, что мы имеем антиферромагнитный кристалл, симметрия которого не допускает появления слабого ферромагнетизма, например он имеет ось симметрии третьего или более высокого порядка. Но низкосимметричное внешнее воздействие может понизить симметрию кристалла настолько, что слабый ферромагнетизм окажется возможным. Если этим внешним воздействием будет растяжение кристалла, то мы получим эффект пьезомагнетизма. Ввести в рассмотрение пьезомагнитные модули можно следующим образом. Термодинамический потенциал с учетом магнитоупругой энергии запишем в виде

$$\Phi(T, \sigma, \mathbf{H}) = \Phi_0(T, H) - \sum_{ijk} \Lambda_{ijk} \sigma_{ij} H_k. \quad (4.2.17)$$

Если магнитная симметрия кристалла такова, что некоторые магнитоупругие члены остаются инвариантными по отношению к некоторой магнитной группе симметрии, то соответствующие  $\Lambda_{ijk} \neq 0$ , и мы получаем для пьезомагнитного эффекта

$$I_k = - \frac{\partial \Phi}{\partial H_k} = - \frac{\partial \Phi_0}{\partial H_k} + \Lambda_{ijk} \sigma_{ij}. \quad (4.2.18)$$

Пьезомагнитный эффект был впервые обнаружен на фториде кобальта  $\text{CoF}_2$  Боровиком-Романовым [9], причем  $\Lambda_{ijk}$  имеет порядок  $10^{-3}$  Гс см<sup>2</sup>/кг.

Термодинамическим аналогом пьезомагнитному эффекту является эффект линейной магнитострикции антиферромагнитных кристаллов. Дифференцируя (4.2.17) по  $\sigma_{ij}$ , находим выражение для тензора деформаций

$$e_{ij} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ij}} = \Lambda_{ijk} H_k, \quad (4.2.19)$$

т. е. линейную по полю  $\mathbf{H}$ , следовательно, изменяющую знак при изменении знака поля магнитострикцию. Линейная магнитострикция наблюдалась впервые Боровиком-Романовым и Явelowым [10] также на  $\text{CoF}_2$ , и величина  $\Lambda_{ijk}$  оказалась в соответствии с первым определением порядка  $10^{-9}$  Гс<sup>-1</sup>.

Наиболее интересными физическими эффектами симметричного происхождения в антиферромагнитных кристаллах являются магнитоэлектрические эффекты. Если симметрия кристалла допускает появление в термодинамическом потенциале членов типа  $H_i E_k$ , где  $E_k$  — вектор напряженности электрического поля, то

$$\Phi = \Phi_0 - \sum_{ik} \alpha_{ik} H_i E_k. \quad (4.2.20)$$

Дифференцируя  $\Phi$  по  $H_i$  и  $E_k$ , находим для намагниченности и электрической поляризации

$$I_i = \alpha_{ik} E_k, \quad (4.2.21)$$

$$P_k = \alpha_{ik} H_i, \quad (4.2.22)$$

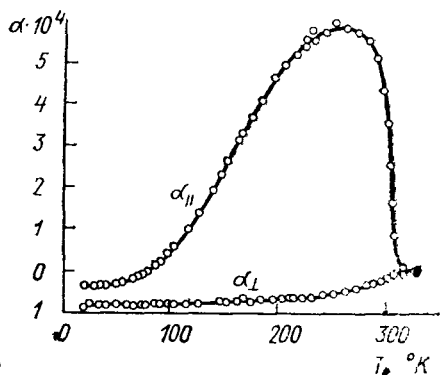


Рис. 4.7. Температурная зависимость модулей магнитоэлектрического эффекта  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  [21]

т. е. возможность намагничивания кристалла электрическим полем и обратный магнитоэлектрический эффект. В случае кристалла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 4.4) термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{\alpha_{\parallel}}{4\pi} E_z H_z - \frac{\alpha_{\perp}}{4\pi} (E_x H_x + E_y H_y), \quad (4.2.23)$$

и, следовательно, тензор магнитоэлектрических модулей  $\alpha_{ik}$  имеет только диагональные члены  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ . Именно на кристалле  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  магнитоэлектрический эффект был впервые обнаружен Астровым [11]. На рис. 4.7 приведена измеренная им температурная зависимость магнитоэлектрических модулей  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ .

### § 4.3. ФЕРРИТЫ-ШПИНЕЛИ

Более сложным и наиболее представительным классом многоподрешеточных магнитных кристаллов при сравнении с антиферромагнетиками и слабыми ферромагнетиками являются ферритмагнетики. По характеру взаимодействия, приводящего к магнитному упорядочению, они аналогичны антиферромагнетикам — отрицательное обменное взаимодействие приводит к антипараллельной ориентации подрешеток. По величине возникшего спонтанного магнитного момента они аналогичны ферромагнетикам — намагниченности подрешеток настолько отличаются друг от друга, что, вообще говоря, результирующий магнитный момент сопоставим по величине с магнитным моментом каждой из подрешеток. Поэтому наиболее емким определением ферритмагнетика является термин «нескомпенсированный антиферромагнетик».

Термин «ферритмагнетизм» был предложен Неелем в связи с тем, что изучение нескомпенсированных антиферромагнетиков было начато после успешного синтеза Снуком ферритов-шпи-

нелей различных составов [12]. На примере этих магнитных оксидных диэлектриков была доказана эффективность уменьшения потерь в радиочастотном и СВЧ-диапазонах благодаря увеличению их электросопротивления по сравнению с металлическими ферромагнетиками, что и привело в конечном счете к появлению целой промышленной области производства ферритов с самыми

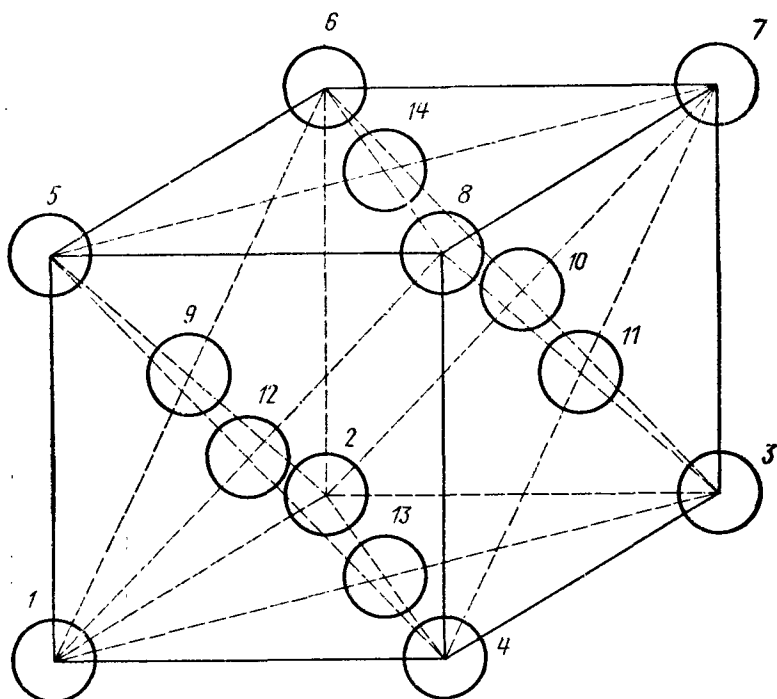


Рис. 4.8. Гранецентрированная решетка ионов кислорода. Ионы 1, 9, 12 и 13 являются вершинами правильного тетраэдра, а ионы 9, 10, 11, 12, 13, 14 образуют октаэдр

разнообразными свойствами. По этой причине мы начнем с ферритов-шпинелей знакомство с ферромагнетиками.

Ферриты-шпинели, к которым, в частности, относится и «древнейший» магнетик — магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обладают кристаллической решеткой немагнитного минерала шпинели благородной  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Структурой шпинели обладают стехиометрические соединения типа  $\text{MOFe}_2\text{O}_3$ , где M — двухвалентный металл (Ni, Co, Mn и т. д.), или же комбинация одно- и трехвалентного металлов (например,  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ), а также многочисленные системы смешанных ферритов, имеющие следующую общую формулу:  $\text{M}_{1-\delta}\text{M}'_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Идеальную кристаллическую решетку шпинели можно рассматривать как одну из кубических плотных упаковок. В узлах этой

плотной упаковки находятся больше по величине двухвалентные отрицательные ионы кислорода  $O^{2-}$  (радиус иона  $1,3 \text{ \AA}$ ), а в междоузлиях (вакантных узлах) в определенном порядке расположены небольшие положительные металлические ионы (радиус  $\sim 0,6\text{--}0,8 \text{ \AA}$ ). Ионы кислорода  $O^{2-}$  в первом приближении образуют гранецентрированную решетку с вакантными узлами двух типов: по два тетраэдрических и одному октаэдрическому на один ион кислорода (рис. 4.8).

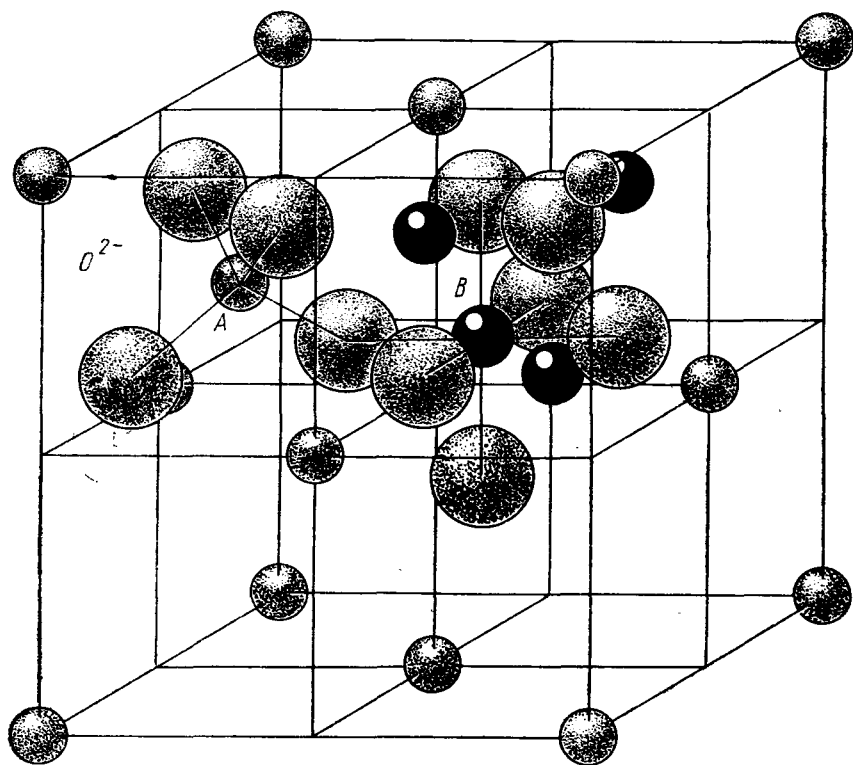


Рис. 4.9. Элементарная ячейка ферритов-шпинелей

Тетраэдрические узлы мы будем называть узлами типа *A*, октаэдрические — узлами типа *B*. Соответственно совокупность ионов, расположенных в узлах типа *A*, мы будем называть подрешеткой *A*, совокупность ионов типа *B* — подрешеткой *B*.

Элементарная ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц  $MFe_2O_4$ . В *нормальной* структуре шпинели узлы типа *B* заняты ионами трехвалентного металла. Таким образом, в элементарной ячейке шпинели имеется 32 иона  $O^{2-}$ , 8 ионов в узлах *A* и 16 ионов в узлах *B*, т. е. имеются вакантные октаэдрические и тетраэдрические места. Места, занимаемые ионами кислорода, име-



ют обозначение  $32e$ , узлы типа  $A$  обозначаются  $8a$ , узлы типа  $B$  —  $16d$  (рис. 4.9).

Рентгенографические исследования структуры шпинелей показали, что кроме нормальной структуры шпинели могут иметь *обращенный* порядок расположения металлических ионов, когда все двухвалентные ионы расположены в октаэдрических местах ( $B$ ), а трехвалентные ионы  $Fe^{3+}$  — в равных количествах в тетраэдрических ( $A$ ) и октаэдрических ( $B$ ) узлах. Существует также третий случай, когда ионы двухвалентного металла и ионы  $Fe^{3+}$  распределены по узлам  $A$  и  $B$  произвольно. Такое расположение называется *разупорядоченным*. Записав формулу для феррита  $MOFe_2O_3$  в виде  $Fe_{2\lambda} M_{1-2\lambda} [Fe_{2-2\lambda} M_{2\lambda}] O_4$ , где в квадратную скобку заключены ионы, находящиеся в узлах  $B$ , мы получаем, что для нормальной структуры  $\lambda=0$ , а для обращенной структуры  $\lambda=0,5$ .

К ферритам со структурой нормальной шпинели относятся  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  и  $CdO \cdot Fe_2O_3$ . Структуру обращенной шпинели имеют ферриты  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ . Разупорядоченную структуру имеют чаще всего смешанные ферриты, определенным образом термообработанные.

Исследование магнитных свойств ферритов показало, что ферриты со структурой нормальной шпинели  $Zn[Fe_2]O_4$  и  $Cd[Fe_2]O_4$  вообще не ферромагнитны, в то время как все ферриты, имеющие структуру обращенной шпинели, ферромагнитны.

Для объяснения существования спонтанного магнитного момента и величины намагниченности насыщения Неель [13] предположил, что спины подрешеток  $A$  и  $B$  связаны отрицательным обменным взаимодействием и направлены навстречу друг другу. Такое расположение можно понять на основе правил о величинах и знаках интегралов косвенного обменного взаимодействия, рассмотренных в § 2.9, поскольку в шпинелях угол  $A-O-B$  примерно равен  $125^\circ$ , угол  $A-O-A$  составляет около  $80^\circ$  и угол  $B-O-B$  — около  $90^\circ$ . Следовательно, определяющим должно быть отрицательное обменное взаимодействие между подрешетками  $A$  и  $B$ .

В случае обращенной шпинели число ионов  $Fe^{3+}$  в обеих подрешетках одинаково, поэтому суммарная намагниченность феррита определяется ионами  $M^{2+}$ , находящимися в узлах  $B$ . Так как ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  имеют соответственно 6, 7, 8 и 9  $3d$ -электронов, то на каждую формульную единицу шпинелей указанных выше металлов должен приходиться магнитный момент соответственно 4, 3, 2 и 1  $\mu_B$ , что с точностью до вклада орбитального момента соответствует экспериментальным данным.

Убедительным качественным подтверждением справедливости гипотезы Нееля явилось поведение смешанных ферритов-шпинелей. Запишем «магнитную» формулу обращенной шпинели в виде  $(\bar{Fe}^{3+}) [\bar{Fe}^{3+} \bar{M}^{2+}] O_4$ , где в первой скобке находятся ионы, относящиеся к тетраэдрической подрешетке  $A$ , а во второй — к октаэдрической подрешетке  $B$ . Тогда при образовании, например, сме-

шанных цинковых шпинелей  $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  естественно предположить, что из-за тенденции цинка формировать обращенную шпинель замещение ионов пойдет следующим образом:  $(\vec{\text{Fe}}_{1-x}^{3+} \text{Zn}_x^{2+}) [\overleftarrow{\text{Fe}}_{1+x}^{3+} \overleftarrow{\text{M}}_{1-x}^{2+}] \text{O}_4$ . Отсюда видно, что независимо от состава исходной шпинели магнитный момент смешанных цинковых

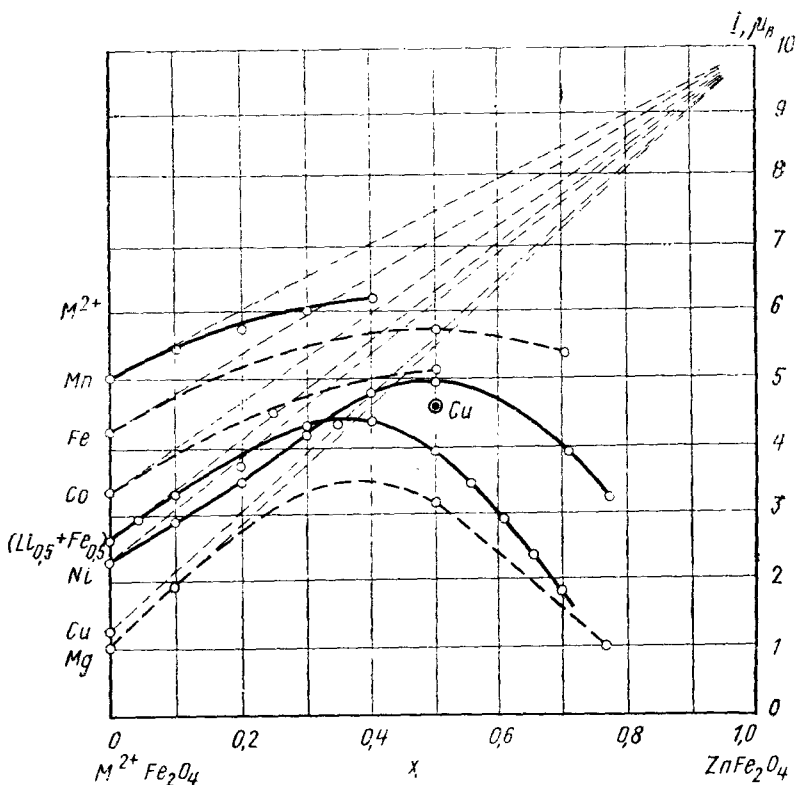


Рис. 4.10. Магнитные моменты насыщения смешанных цинковых ферритов-шпинелей [22]

шпинелей должен возрастать и стремиться при  $x \rightarrow 1$  к значению магнитного момента ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в подрешетке B, т. е. к величине  $10 \mu_B$ . Однако поскольку само существование ферримагнетизма в шпинелях обусловлено обменным взаимодействием магнитных ионов подрешеток A и B, а число этих ионов в подрешетке A из-за замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  немагнитными ионами цинка с возрастанием  $x$  уменьшается, то возрастание намагниченности смешанных ферритов должно при некотором  $x$  прекратиться. Все это хорошо подтвердили эксперименты на смешанных цинковых ферритах-шпинеле-

лях, как это видно из рис. 4.10. На этом же рисунке можно видеть, как подтверждается теория Нееля для чистых ферритов-шпинелей.

#### § 4.4. ТЕОРИЯ ФЕРРИМАГНЕТИЗМА НЕЕЛЯ

Для упрощения сначала рассмотрим случай, когда из двух типов ионов магнитным является только один, например, трехвалентный ион. Рассмотрим вещество, состоящее из магнитных ионов одного и того же типа, расположенных в двух различных кристаллографических узлах типов  $A$  и  $B$ .

Через  $\lambda$  обозначим долю магнитных ионов в подрешетке  $A$ , через  $\mu$  — долю ионов в подрешетке  $B$ . По определению  $\lambda + \mu = 1$ . Через  $I_A$  обозначим намагниченность подрешетки  $A$  при температуре  $T$ , соответствующую идеализированному случаю, когда все магнитные ионы находятся в узлах  $A$ . Тогда действительная намагниченность подрешетки  $A$  равна  $\lambda I_A$ . Аналогично определим намагниченность второй подрешетки  $I_B$ . Следовательно, суммарная намагниченность кристалла задается формулой

$$I_S = \lambda I_A + \mu I_B. \quad (4.4.1)$$

Взаимодействие между магнитными ионами определяется тремя интегралами обмена  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$ ,  $J_{AB}$ ; индексы обозначают, к каким подрешеткам относятся два соседних иона.

Действие соседей на ион типа  $A$  можно принять эквивалентным полю  $H_A$ , равному сумме двух молекулярных полей, одно из которых обусловлено действием соседей типа  $A$  и пропорционально среднему магнитному моменту этих ионов и их числу  $\lambda$ , другое обусловлено действием ионов типа  $B$  и пропорционально среднему магнитному моменту ионов  $B$  и их числу  $\mu$ . В общей форме  $H_A$  можно записать в виде

$$H_A = n(\alpha\lambda I_A - \mu I_B). \quad (4.4.2)$$

Взаимодействие между подрешетками  $A$  и  $B$  мы считаем отрицательным. Аналогично вводим молекулярное поле  $H_B$

$$H_B = n(\beta\mu I_B - \lambda I_A), \quad (4.4.3)$$

$n$ ,  $\alpha n$ ,  $\beta n$  — коэффициенты молекулярного поля, которые можно выразить через соответствующие интегралы обмена, причем  $n$  всегда положительно,  $\alpha$  и  $\beta$  — безразмерные параметры, характеризующие относительную величину и знак молекулярных внутривподрешеточных полей по сравнению с межподрешеточным молекулярным полем.

Если рассмотреть теперь поведение феррита в парамагнитной области, то в этом случае для парциальных намагниченностей подрешеток справедлив закон Кюри. Можно записать с учетом внешнего магнитного поля  $H$ :

$$I_A = \frac{C}{T} (H - H_A), \quad I_B = \frac{C}{T} (H - H_B), \quad (4.4.4)$$

где

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k}.$$

Совместное решение уравнений (4.4.1) — (4.4.4) дает возможность вычислить макроскопическую намагниченность  $I$ :

$$H = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha - \mu\beta)T + n^2c^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{C[T - nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta)]} I_s, \quad (4.4.5)$$

откуда обратная восприимчивость

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\kappa_0} - \frac{\sigma}{T - \Theta}, \quad (4.4.6)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa_0} &= n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta), \\ \sigma &= n^2c\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2, \\ \Theta &= nc\lambda\mu(2 + \alpha + \beta). \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

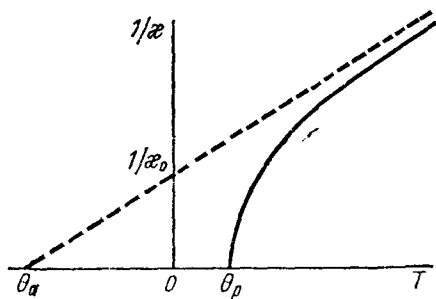


Рис. 4.11. Температурная зависимость обратной восприимчивости ферримагнетиков

Зависимость, выражаемая формулой (4.4.6), отличается от простого закона Кюри — Вейсса, дающего прямолинейную зависимость  $1/\kappa$  от температуры, и имеет гиперболический характер (рис. 4.11). Именно такая зависимость  $1/\kappa$  от температуры наблюдается на опыте у большинства ферритов.

Выражение (4.4.6) представляет собой гиперболу, асимптота которой дается формулой

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\kappa_0}. \quad (4.4.8)$$

Экстраполируя эту прямую до пересечения с осью температур, находим

$$\Theta_a = -\frac{C}{\kappa_0}, \quad (4.4.9)$$

которую можно назвать асимптотической точкой Кюри (рис. 4.11).

Если приравнять нулю числитель уравнения (4.4.5), то тем самым определится точка пересечения гиперболы (4.4.6) с осью температур (см. рис. 4.11):

$$\Theta_p = \frac{nC}{2} [\lambda\alpha + \mu\beta \pm \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu}]. \quad (4.4.10)$$

При этой температуре восприимчивость становится бесконечно большой, и ниже этой температуры в феррите возникает самопроизвольная намагниченность. Если  $\Theta_p$  отрицательна, то вещество остается парамагнитным до температуры  $0^\circ\text{K}$ .

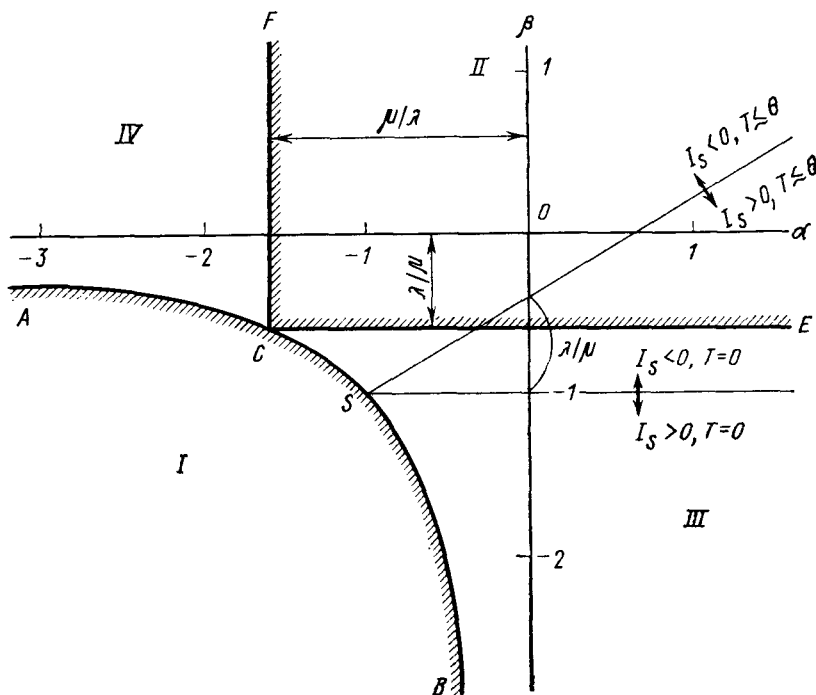


Рис. 4.12. Диаграмма, представляющая различные виды законов намагничивания в функции от  $\alpha$  и  $\beta$ , для отрицательных взаимодействий между подрешетками ( $\epsilon = -1$ );  $\lambda/\mu = 2/3$

Чтобы существовал ферримагнетизм, необходимо, чтобы  $\Theta_p$  было больше нуля. Из формулы (4.4.10) или (4.4.5) видно, что  $\Theta_p = 0$  при условии

$$\alpha\beta = 1. \quad (4.4.11)$$

Следовательно, если рассматривать  $\alpha$  и  $\beta$  как прямоугольные координаты, то плоскость  $(\alpha, \beta)$  разделится отрицательной ветвью

гиперболы на две области; в той, которая включает в себе начало координат, величина  $\Theta_p$  положительна и при достаточно низких температурах появляется ферримagnetизм. В дополнительной области величина  $\Theta_p$  отрицательна, и вещество остается всегда парамагнитным (рис. 4.12).

Если постоянная  $\sigma$  равна нулю, то

$$\lambda(\alpha + 1) = \mu(\beta + 1). \quad (4.4.12)$$

В этом случае восприимчивость подчиняется простому закону Кюри—Вейсса. Формула (4.4.12) определяет прямую  $SD$  на рис. 4.12, причем тангенс угла наклона ее к оси абсцисс равен  $\lambda/\mu$ .

Ниже температуры упорядочения  $\Theta_p$  ферримagnetики обладают самопроизвольной намагниченностью  $I_s$ , равной сумме парциальных намагниченностей  $\lambda I_{As}$  и  $\mu I_{Bs}$ , которые являются решениями системы уравнений

$$\begin{aligned} I_{As} &= I_0 B_s \left[ \frac{g\mu_B S n (\alpha\lambda I_{As} + \mu I_{Bs})}{kT} \right], \\ I_{Bs} &= I_0 B_s \left[ \frac{g\mu_B S n (\beta\mu I_{Bs} + \lambda I_{As})}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (4.4.13)$$

Результирующая самопроизвольная намагниченность  $I_s = |\lambda I_{As} - \mu I_{Bs}|$ . Уравнение (4.4.13) позволяет вычислить температурную зависимость намагниченности ферримagnetика. Неель провел классификацию хода температурной зависимости спонтанной намагниченности ферримagnetика для различных значений параметров  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$ . Это можно сделать, используя следующие критерии: 1) определение намагниченности насыщения при абсолютном нуле; 2) сравнение величины и знаков парциальных намагниченностей при  $0^\circ\text{K}$  и в точке Кюри; 3) определение температурной зависимости спонтанной намагниченности вблизи  $0^\circ\text{K}$ .

Значение спонтанной намагниченности при  $0^\circ\text{K}$  можно получить из условия минимума энергии молекулярного поля  $W$  единицы объема

$$W = -\frac{1}{2} n (\alpha\lambda^2 I_{As}^2 + \beta\mu^2 I_{Bs}^2) - n \lambda\mu I_{As} I_{Bs}. \quad (4.4.14)$$

Коэффициент  $1/2$  в первом члене (4.5.14) возникает из-за того, что внутримолекулярное молекулярное поле пропорционально намагниченности каждой из подрешеток  $A$  и  $B$ .

Предположим сначала, что  $\lambda < \mu$ . Плоскость  $\alpha\beta$  (см. рис. 4.12) делится при этом на четыре области ветвью  $ASB$  гиперболы  $\alpha\beta = 1$ , полупрямой  $CF$   $\alpha = -\mu/\lambda$  и полупрямой  $CE$   $\beta = -\lambda/\mu$ . Этим четырем областям соответствуют четыре набора значений  $I_{As}$  и  $I_{Bs}$ , минимизирующих энергию  $W$ .

I.  $I_{As} = I_{Bs} = 0$ ;  $W_I = 0$ ; область  $ASB$ .

II.  $I_{As} = I_{Bs} = I$  (намагниченности подрешеток максимальны):

$$W_{II} = -\frac{nl^2}{2} (\alpha\lambda^2 + 2\lambda\mu + \beta\mu^2);$$

область  $FCE$ .

III.  $I_{As} = I$ ;  $I_{Bs}$  определяется из условия  $\frac{\partial W_{III}}{\partial I_{Bs}} = 0$ , что дает  $I_{Bs} = -\frac{\lambda}{\mu\beta} I$ . При этом  $W_{III} = -\frac{nl^2\lambda^2}{2} \left( \alpha - \frac{1}{\beta} \right)$ ; область  $ECB$ .

IV.  $I_{Bs} = I$ ;  $I_{As}$  определяется из условия  $\frac{\partial W_{IV}}{\partial I_{As}} = 0$ , что дает  $I_{As} = -\frac{\mu}{\lambda\alpha} I$ , откуда  $W_{IV} = -\frac{nl^2}{2} \mu^2 \left( \beta - \frac{1}{\alpha} \right)$ ; область  $ACF$ .

Очевидно, что в случае  $\lambda > \mu$  нужно лишь поменять местами подрешетки, т. е. произвести замену  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .

Для того чтобы исследовать ход самопроизвольной намагниченности  $I_s$  вблизи точки Кюри, можно воспользоваться малостью величин  $I_{As}$  и  $I_{Bs}$  в районе точки перехода, разложить функцию Бриллюэна  $B_s(x)$  в (4.4.13) по  $x$ , оставить два первых члена, а потом решить эту систему относительно  $I_{As}$  и  $I_{Bs}$ . Получим следующее выражение для  $I_s$ :

$$I_s = \lambda I_{As} - \mu I_{Bs} \cong 1,486 \sqrt{\frac{\theta_p - T}{\theta_p}} \left( \lambda \sqrt{K} - \frac{\mu}{\sqrt{K}} \right) \sqrt{\frac{\lambda K + \mu/K}{\lambda K^2 + \mu/K^2}}, \quad (4.4.15)$$

где  $K$  — положительный корень уравнения

$$\lambda K^2 + (\beta\mu - \lambda\alpha) K - \mu = 0. \quad (4.4.16)$$

Результирующая намагниченность  $I_s$  имеет то же направление что и  $I_{As}$ , если  $\Delta = \lambda \sqrt{K} - \frac{\mu}{\sqrt{K}} > 0$ , и противоположное направление, если указанная величина отрицательна. При  $K = \mu/\lambda$  величина  $\Delta$  меняет знак. Если мы подставим это значение  $K$  в (4.4.16), то получим связь между параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ , при которой осуществляется данное значение  $K$

$$\lambda(\alpha + 1) - \mu(\beta + 1) = 0.$$

Это уравнение совпадает с (4.4.12) и представляет прямую  $SD$  на рис. 4.12. Можно показать, что выше  $SD$   $\Delta$  отрицательно, ниже — положительно.

Таким образом, сравнивая значения намагниченности при абсолютном нуле и вблизи точки Кюри, мы получаем, что в области

ASD (рис. 4.12) спонтанная намагниченность совпадает с направлением  $I_{B_s}$  как при абсолютном нуле, так и по соседству с точкой Кюри. Точно так же в области  $B\bar{S}H$  результирующая намагниченность всегда параллельна  $I_{A_s}$ . В области же  $HSD$  направление суммарной намагниченности при  $0^\circ K$  совпадает с  $I_{B_s}$ , а вблизи

точки Кюри — с направлением  $I_{A_s}$ . В этом случае кривая зависимости  $I_s(T)$  обладает точкой компенсации. Благодаря различному ходу температурной зависимости намагниченностей подрешеток при некоторой температуре  $\Theta_c$  намагниченности подрешеток сравниваются, и подрешетка, имевшая ниже температуры компенсации меньшую величину намагниченности, имеет большую намагниченность выше  $\Theta_c$  (рис. 4.13). В областях же  $ASD$  и  $B\bar{S}H$  температурный ход намагниченности имеет вид, близкий к кривым для обычного ферромагнетика.

Обратимся теперь к изучению хода температурной зависи-

мости намагниченности вблизи абсолютного нуля. Здесь следует рассмотреть два случая: первый, когда до насыщения намагничена одна подрешетка, и второй, когда обе подрешетки намагничены до насыщения.

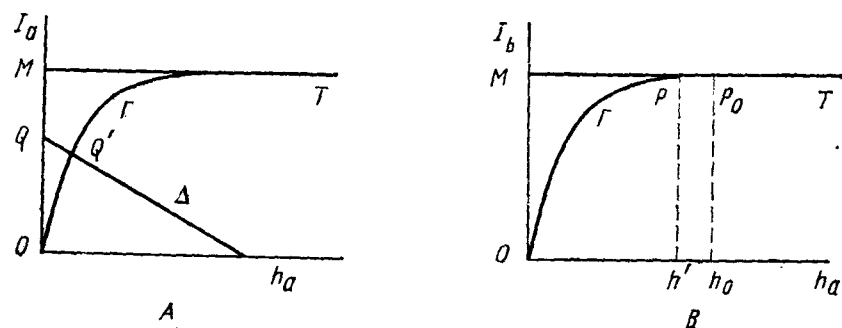


Рис. 4.14. Кривые намагничивания для подрешеток  $A$  и  $B$

Пусть до насыщения намагничена одна подрешетка, например  $B$  (область  $ACF$  на рис. 4.12). Зависимость намагниченности подрешетки  $B$  от поля  $H_B$  при  $0^\circ K$  дается кривой  $OMT$  (рис. 4.14,  $B$ ).



Если  $T \neq 0$ , но мала, то кривая  $OMT$  переходит в кривую намагничивания  $\Gamma$  с начальным наклоном порядка  $1/T$ . Молекулярное поле  $h_0$  при этом также изменяется ( $\sim T$ ) и принимает значение  $h'$  (рис. 4.14,  $B$ ), близкое к  $h_0$ . При этом изменение намагниченности будет более высокого порядка малости, чем  $T$ .

Кривая намагничивания подрешетки  $A$  обозначена на рис. 4.14,  $A$  через  $OMT$ . Молекулярное поле, действующее на эту подрешетку, выражается формулой

$$h_a = n(\mu I_{Bs} + \alpha \lambda I_{As}). \quad (4.4.17)$$

Величина  $I_{As}$  при  $0^\circ K$  определяется из условия  $h_0 = 0$ . На рис. 4.14,  $A$  это решение дается точкой пересечения  $Q$  кривой  $\Delta$ , представляющей уравнение

(4.4.17), с осью ординат.

При малых  $T$  кривая намагничивания переходит в  $\Gamma$ ;  $I_{Bs}$  близко к абсолютному насыщению  $I$ .  $I_{As}$  определяется точкой пересечения  $\Delta$  и  $\Gamma$ . Как видно из рисунка, уменьшение  $I_A$  по порядку величины пропорционально  $T$ . Наглядно этот процесс можно представить себе следующим образом.

При  $0^\circ K$  подрешетка  $A$  намагничивается в нулевом поле до значения  $-\mu I/\lambda \alpha$ , определяемого точкой  $Q$  (см. рис. 4.14,  $A$ ); если же теперь  $T \neq 0^\circ K$ , то для того, чтобы существовала  $I_{As} \neq 0$ , нужно, чтобы  $I_{As}$  уменьшилась до некоторого равновесного значения  $Q'$ , при этом появляется отличное от нуля  $h_a$ .

Обменное взаимодействие внутри подрешетки  $A$  в данном случае отрицательно, поскольку мы находимся в области  $ACF$  отрицательных значений  $\alpha$ .

Итак, в областях  $ACF$  и  $BSh$  суммарная намагниченность в  $0^\circ K$  линейно увеличивается с температурой, так как намагниченность подрешетки, имеющей меньшую абсолютную величину намагниченности, линейно падает, а другая при этом остается намагниченной почти до насыщения. В области  $ECSH$  мы имеем обратную картину, и в этом случае суммарная намагниченность линейно падает вблизи ( $T=0$ ). Первому случаю соответствует кривая  $M$  на рис. 4.15, второму — кривые  $R$  и  $V$ .

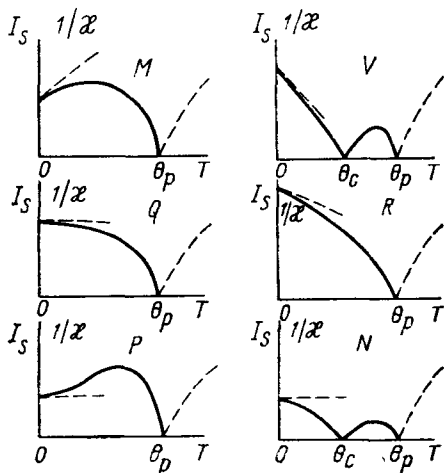


Рис. 4.15. Схематическая картина основных возможных типов температурной зависимости спонтанной намагниченности двухподрешеточного ферримагнетика

В случае, когда обе подрешетки намагничены до насыщения, из предыдущего ясно, что касательная к кривой намагниченности в  $0^\circ\text{K}$  должна быть горизонтальна. Для более детального изучения хода намагниченности можно воспользоваться тем, что вблизи насыщения функцию Бриллюэна можно приближенно представить в виде

$$B_s(x) = 1 - \frac{1}{S} e^{-x/S}.$$

Молекулярные поля имеют значения, близкие к их значениям при  $0^\circ\text{K}$ , т. е.  $H_A \simeq \ln(\lambda\alpha + \mu)$  и  $H_B \simeq \ln(\mu\beta + \lambda)$ . Тогда

$$I_S = I \left[ \mu - \lambda + \frac{\lambda}{S} \exp \left\{ -\frac{\ln(\alpha\lambda + \mu)}{kT} \right\} - \frac{\mu}{S} \exp \left\{ -\frac{\ln(\mu\beta + \lambda)}{kT} \right\} \right]. \quad (4.4.18)$$

Для очень малых  $T$  из двух экспоненциальных слагаемых большим по абсолютной величине будет то, у которого аргумент экспоненты имеет меньшую величину. Оба аргумента одинаковы, если

$$\lambda\alpha - \mu = \mu\beta - \lambda. \quad (4.4.19)$$

На плоскости  $\alpha\beta$  это уравнение представляет прямую  $СК$  (рис. 4.12), параллельную  $SD$  и проходящую через точку  $\alpha=1$ ,  $\beta=1$ . Отсюда можно заключить, что в области  $FCK$  намагниченность растет с температурой вблизи  $0^\circ\text{K}$ , а в области  $KCE$  — падает (кривые  $P$  и  $Q$  и  $N$ , соответственно, на рис. 4.15).

В соответствии с ходом кривых намагниченности вблизи  $0^\circ\text{K}$ , а также возможным существованием точек компенсации можно указать шесть типов температурной зависимости спонтанной намагниченности ферромагнетика. Все они приведены на рис. 4.15.

В заключение отметим, что классификация типов кривых  $I(T)$  ферромагнетиков в приближении теории молекулярного поля проведена для того, чтобы продемонстрировать возможность «аномального» поведения кривых  $I(T)$ , например возрастания намагниченности при увеличении температуры или появления точек компенсации. Однако, как уже неоднократно отмечалось, теория молекулярного поля не может дать правильного количественного решения для зависимости  $I(T)$ . В частности, последовательное квантовомеханическое рассмотрение задачи показало, что, как и для одноподрешеточных ферромагнетиков (см. § 2.4), для ферромагнетиков при низких температурах должен выполняться закон Блоха [14]. С другой стороны, развитие теории молекулярного поля в применении к многоподрешеточным магнетикам также привело к предсказанию и обнаружению более сложных магнитных структур: неколлинеарных, треугольных структур с выделенными подрешетками и, наконец, структур геликоидального типа с непрерывным

изменением ориентации вектора спонтанной намагниченности при переходе от одной атомной плоскости к другой (см. § 4.6).

#### § 4.5. ФЕРРИТЫ-ГРАНАТЫ

Другую довольно многочисленную группу ферритов представляют собой ферриты иттрия и редких земель, имеющие общую формулу  $M_3Fe_5O_{12}$ , где  $M$  — трехвалентный ион  $Y$ ,  $Cd$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$ ,  $Tm$ ,

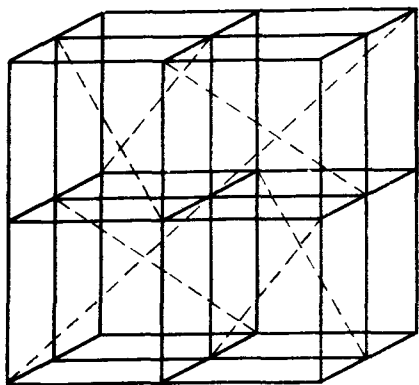


Рис. 4.16. Разбиение элементарной ячейки граната на восемь октантов. Расположение ионов в октантах полностью совпадает при условии совмещения их пространственных диагоналей, указанных на рисунке пунктиром

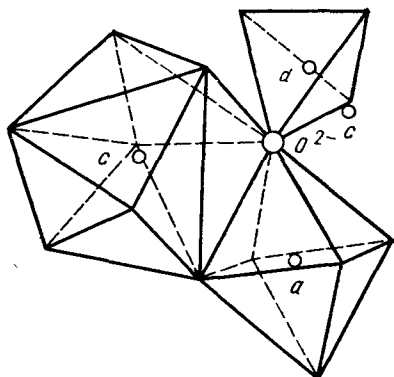
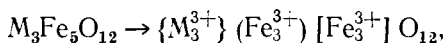


Рис. 4.17. Различные типы окружения магнитных ионов в структуре граната

$Lu$ ,  $Yb$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Tb$  [15]. Кристаллическая структура этих ферритов изоморфна структуре минерала граната  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ . Структура граната относится к кубической сингонии. В элементарной ячейке содержится восемь формульных единиц  $M_3Fe_5O_{12}$ , т. е. всего 160 атомов. Так же, как и в случае шпинели, элементарную ячейку граната можно разбить на восемь кубов с одинаковым расположением ионов в них (рис. 4.16).

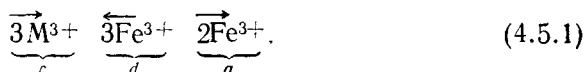
Ионы кислорода  $O^{2-}$  образуют немагнитную матрицу с катионными позициями трех типов: тетраэдрические ( $24d$ ), октаэдрические ( $16a$ ) и додекаэдрические ( $24c$ ) (рис. 4.17). Додекаэдрические пустоты окружены восемью ионами кислорода, которые расположены в вершинах искаженного куба. В отличие от шпинели все катионные позиции в структуре граната заняты катионами (нет вакантных мест), что обуславливает большую стабильность структуры граната. Заполнение катионных узлов магнитоактивными ионами представляется в виде



где круглые скобки относятся к тетраэдрическим узлам, квадратные — к октаэдрическим, фигурные — к додекаэдрическим. Расположение ионов в решетке граната обеспечивает наиболее сильное обменное взаимодействие между ионами железа в тетраэдрических ( $d$ ) и октаэдрических ( $a$ ) местах. Угол (Fe)—O—[Fe] составляет примерно  $127^\circ$ , и расположение ионов железа похоже на расположение ионов подрешеток  $A$  и  $B$  в структуре шпинели. Обменное взаимодействие  $ad$  отрицательно. Взаимное положение ионов внутри  $a$ - и  $d$ -подрешеток неблагоприятно для возникновения значительного внутриподрешеточного обменного взаимодействия.

Углы  $\{M\}-O-(Fe)\{M\}-O-[Fe]$  и  $\{M\}-O-\{M\}$  составляют соответственно  $122^\circ$ ,  $100^\circ$  и  $105^\circ$ . Наиболее существенно первое взаимодействие ( $cd$ ), причем оно также отрицательно.

В силу того, что  $da$ -взаимодействие много больше  $dc$ -,  $ac$ -взаимодействия, сильно взаимодействующие подрешетки железа можно считать единой подрешеткой и представлять магнитную структуру граната в первом приближении как двухподрешеточную. Указанием на то, что редкоземельные ионы слабо влияют на взаимодействие между железными подрешетками, является тот факт, что ферримагнитная точка Нееля редкоземельных ферритов-гранатов практически не зависит от входящих в них редкоземельных ионов и составляет  $563 \pm 15^\circ K$ . Магнитная формула гранатов имеет вид



Таким образом, магнитный момент редкоземельных ионов направлен против суммарной намагниченности ионов железа. Однако подсчет магнитного момента на одну формульную единицу по этой схеме дает хорошее согласие с экспериментом только в случае иттриевого и гадолиниевого гранатов. Так как ион  $Y$  немагнитен, получаем для  $Y_3Fe_5O_{12}$  (аналогично для  $Lu_3Fe_5O_{12}$ )

$$\underbrace{3 \cdot 5 \mu_B}_d - \underbrace{2 \cdot 5 \mu_B}_a = 5 \mu_B,$$

в случае  $Gd_3Fe_5O_{12}$  имеем

$$\underbrace{3 \cdot 7 \mu_B}_c - \underbrace{3 \cdot 5 \mu_B}_d + \underbrace{2 \cdot 5 \mu_B}_a = 16 \mu_B.$$

Эксперимент дает  $4,96 \mu_B$  и  $15,2 \mu_B$  на формульную единицу соответственно. Напомним, что ион  $Y^{3+}$  немагнитен, а у  $Gd^{3+}$  орбитальный момент равен нулю. Расхождение с опытом для других редкоземельных гранатов можно объяснить частичным замораживанием орбитального момента редкоземельных ионов кристаллическим полем, поскольку учет полного орбитального магнитного мо-

мента свободного редкоземельного иона также не дает удовлетворительного согласия с экспериментом. Иначе говоря, интервал между штарковскими компонентами редкоземельного иона в гранатах сравним по порядку величины с  $kT$ , и поэтому для количественного расчета магнитного момента иона необходимо знать точный вид кристаллического потенциала и учесть заселенность различных штарковских компонент при данной температуре.

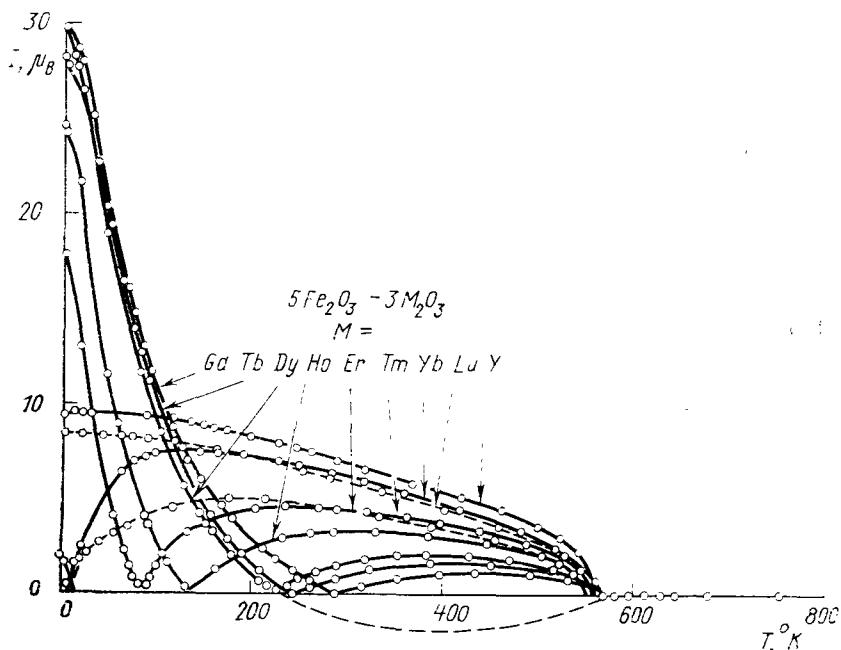


Рис. 4.18. Температурная зависимость намагниченности некоторых редкоземельных ферритов-гранатов [23]

Температурная зависимость спонтанной намагниченности некоторых редкоземельных гранатов приведена на рис. 4.18. Как видно из рисунка, характерной особенностью многих гранатов является наличие точки компенсации на кривой  $I(T)$ . Для объяснения зависимости намагниченности иттриевого граната от температуры применима теория Нееля для двухподрешеточного ферримagnetика с одинаковыми ионами в подрешетках.

Наличие точки компенсации нетрудно понять, если вспомнить, что редкоземельная подрешетка слабо связана с железной по сравнению со связью железных подрешеток между собой. При низких температурах намагниченность редкоземельной подрешетки, как правило, превышает суммарную намагниченность железных подрешеток, и направление результирующей намагниченности сов-

падает с направлением магнитных моментов редкоземельной подрешетки. С ростом температуры намагниченность редкоземельной подрешетки спадает значительно быстрее, чем железной, и в некоторой точке их парциальные намагниченности сравниваются, а затем спин-система граната переориентируется, и вдоль внешнего магнитного поля установится суммарная намагниченность железных подрешеток.

Температурный ход намагниченности  $s$ -подрешетки может быть рассчитан в приближении молекулярного поля при одном упрощающем предположении, что взаимодействие редкоземельных

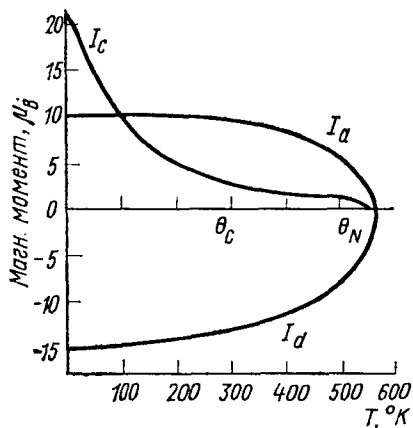


Рис. 4.19. Намагниченность подрешеток  $Gd_3Fe_5O_{12}$

ионов с ионами железа можно описать одной константой молекулярного поля, которая оценивается по температуре компенсации. Полученная таким образом намагниченность подрешеток гадолиниевого граната показана на рис. 4.19.

Ферриты-гранаты обладают рядом уникальных свойств, интересных как для физических исследований, так и для технических приложений. Это прежде всего наличие малых потерь и, как следствие, уникально узкой ширины линии магнитного резонанса  $\sim 0,1 \text{ Э}$  в иттриевом гранате. Добротность резонаторов с  $Y_3Fe_5O_{12}$  может

достигать нескольких тысяч. Некоторые гранаты оказались прозрачными и имеющими большие фарадеевские вращения в оптическом диапазоне. Это сделало их незаменимыми объектами для исследования таких явлений, как нелинейный ферромагнитный резонанс, возбуждение акустомангнитных колебаний, рассеяние света на спиновых волнах и для многочисленных применений в технике СВЧ. В последнее время выяснилось, что в виде эпитаксиально выращенных пленок гранаты являются наилучшими материалами для устройств с цилиндрическими магнитными доменами и т. д.

#### § 4.6. СЛОЖНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

Большой интерес представляет группа ферритов с гексагональной структурой, образующихся в системе  $M^I O - M^{II} O - Fe_2 O_3$  [16]. Символ  $M^I$  в данной системе обозначает ионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  или  $Pb^{2+}$ , которые имеют ионные радиусы в пределах  $1,06 \div 1,43 \text{ \AA}$ , близкие к ионному радиусу кислорода  $1,32 \text{ \AA}$ . Символ  $M^{II}$  отно-

сится, как и в шпинелях, к переходным ионам малого радиуса  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  или их комбинациям. В физическом смысле гексаферриты часто полезно рассматривать как усложненные шпинели, состоящие из шпинельных блоков (ось  $[111]$  которых направлена вдоль оси  $c$ ) и атомных плоскостей шпинельного типа, разделенных атомными плоскостями, состоящими из  $M^{2+}$ ,  $O^{2-}$  и  $Fe^{3+}$ , что и приводит к гексагональной структуре. Кристаллографически их рассматривают как структуры, родственные ферромагнитному магнетоплюмбиту  $PbFe_{12}O_{19}$  (минерал магнетоплюмбит имеет примерный состав  $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ ). В элементарной ячейке магнетоплюмбита содержится две формульные единицы  $PbFe_{12}O_{19}$ . Бариевый аналог магнетоплюмбита  $BaFe_{12}O_{19}$  называется ферроксдюр. На рис. 4.20 показан один из вариантов разбиения структуры магнетоплюмбита на блоки, который поможет понять строение более сложных гексаферритов.

Магнетоплюмбит представляется комбинацией из двух типов блоков: шпинельных  $S$  и гексагональных  $H$ . Блок  $S$  состоит из двух слоев кислорода: всего в него входят 8 ионов кислорода и 6 ионов железа. Блок  $H$  состоит из трех слоев кислорода; в него входят 11 ионов кислорода, 6 ионов железа и один ион бария. В представлении блоков  $S$  и  $H$  структура элементарной ячейки  $BaFe_{12}O_{19}$  выглядит следующим образом —  $SHS^*H^*$ , где  $S^*$  и  $H^*$  — блоки  $S$  и  $H$ , повернутые на  $180^\circ$  вокруг выделенной оси  $c$ . В структуре ферроксдюра имеются три типа катионных позиций: тетраэдрические, октаэдрические и гексаэдрические. Гексаэдрические пустоты образуются в блоках  $H$  и имеют пятикратное кислородное окружение в виде бипризмы, образованной двумя тетраэдрами. Локально существует ось симметрии третьего порядка.

Естественно допустить, что в шпинельных блоках  $S$  магнитные моменты упорядочены так же, как и в шпинели. Тогда в каждом  $S$ -блоке спины четырех ионов железа в октаэдрических позициях будут антипараллельны спином ионов в тетраэдрических позициях.

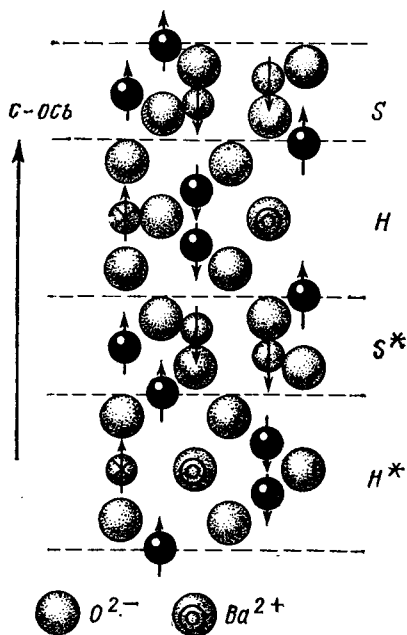


Рис. 4.20. Разбиение элементарной ячейки гексаферрита  $BaFe_{12}O_{19}$  на блоки (маленькие шарики — ионы  $Fe^{3+}$ )

Структуру гексагональных блоков можно получить из детального рассмотрения расстояний и углов между катионами. Смит и Вейн [16] сделали заключение, что моменты иона в гексаэдрическом окружении и трех ионов в октаэдрических окружениях должны быть параллельны, а моменты двух других ионов в октаэдрических позициях — антипараллельны результирующей намагниченности шпинельного блока. Таким образом, приходим к магнитной формуле ферроксида  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ , в котором все ионы железа трехвалентны

$$[(4 - 2) + (1 + 3 - 2)] \times 5\mu_B = 20\mu_B,$$

что дает хорошее согласие с экспериментом.

Многие ферриты, близкие по структуре к ферроксида, были получены искусственно. В настоящее время известно около 60 струк-

Таблица 4.4

Структуры некоторых гексаферритов

Обозначение	Химическая формула	Композиция блоков в элементарной ячейке	Число слоев в элементарной ячейке	Длина по оси с элементарной гексагональной ячейки, Å
M	$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	SHS*H*	10	23,2
W	$BaO \cdot 2MnO \cdot 8Fe_2O_3$	SSHs*S*H*	14	32,8
Y	$2BaO \cdot 2MnO \cdot 6Fe_2O_3$	(SH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3×6	43,5
Z	$3BaO \cdot 2MnO \cdot 12Fe_2O_3$	H*SH <sub>2</sub> *SHS*H <sub>2</sub> S*	22	52,3
V	$4BaO \cdot 2MnO \cdot 18Fe_2O_3$	SHS*H*S*H <sub>2</sub>	16	38,1
X	$2BaO \cdot 2MnO \cdot 14Fe_2O_3$	(SSHSH) <sub>3</sub>	3×12	84,1

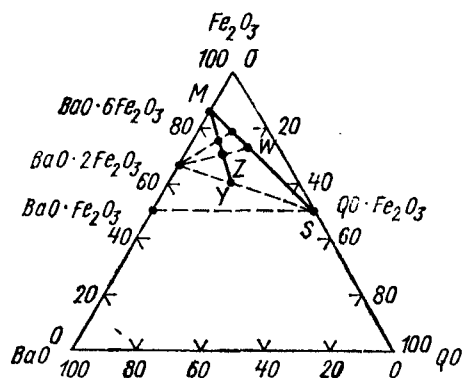


Рис. 4.21. Химический состав гексагональных и шпинельных соединений в треугольной системе координат

тур гексаферритов и значительно большее количество соединений. Некоторые бариевые ( $M^{II} \equiv Ba^{2+}$ ) гексагональные ферримангнетки указаны в табл. 4.4, а на рис. 4.21 приведена диаграмма составов бариевых гексаферритов. В структурах типа Y, Z, V появляется еще один структурный элемент — гексагональный блок  $H_2$ , состоящий из четырех кислородных слоев; в нем ионы бария замещают некоторые ионы кислорода в двух средних слоях. К настоящему времени научились делать столь

сложные комбинации указанных блоков S и H, что длина элементарной гексагональной ячейки гексаферрита вдоль оси с дости-



гает нескольких тысяч ангстрем, т. е. размера биологических молекул.

Гексаферриты обладают необычно широким спектром анизотропных свойств. Соединения группы Y имеют плоскость легкого намагничивания и в связи с этим получили особое название — ферроокспланы. Материалы группы W и Z являются в основном одноосными с легкой осью, совпадающей с гексагональной осью.

Соединения  $\text{Co}_2\text{Y}$  и  $\text{Co}_2\text{Z}$  обладают конической поверхностью легкого намагничивания при  $T < 215^\circ\text{K}$ , т. е. симметрия их энергии кристаллографической анизотропии является промежуточной между легкоосной и легкоплоскостной. Указанный широкий спектр анизотропных свойств в сочетании с большой константой анизотропии ( $H \sim 50$  кЭ) и получением узких резонансных линий с  $\Delta H \sim 4-10$  Э на монокристаллических образцах делает гексаферриты незаменимыми материалами для многих областей применения в устройствах СВЧ. Ферроокспланы, например, являются единственными материалами, у которых резонансная частота сдвинута настолько далеко, что они обладают значительной начальной проникаемостью в широком диапазоне частот от 50 до 800 МГц. Линейные и нелинейные устройства резонансного типа на гексаферритах — вентили, преобразователи частоты, генераторы СВЧ-колебаний, ограничители мощности и другие — разрабатываются в диапазоне частот от 10 до 150 ГГц, т. е. вплоть до миллиметрового диапазона.

С физической точки зрения сложность структуры гексаферритов также имеет ряд привлекательных черт: во-первых, наличие в системе всех типов одноосной кристаллографической анизотропии, во-вторых, возможность получения различных типов обменного взаимодействия даже в монокристаллических стехиометрических образцах. Например; представление об устройстве некоторых гексаферритов в виде ферримагнитных шпинельных блоков, разделенных антиферромагнитными прослойками, позволило наблюдать и объяснить явление однонаправленной обменной анизотропии (см. § 3.2) в монокристаллах гексаферритов  $\text{BaCo}_{1.5}\text{M}$ ,  $\text{SrCo}_{1.5}\text{M}$  [17], в то время как раньше это явление наблюдалось только в двухфазных системах. Наконец, вариация характера обменных взаимодействий привела к обнаружению [18] в гексаферрите  $(\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9})_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  наиболее сложной магнитной структуры — геликоидальной, к рассмотрению которой мы и перейдем.

Мы видели, что тщательное изучение свойств магнитных кристаллов привело к необходимости представлять магнитную структуру некоторых магнитных кристаллов как совокупность большого числа магнитных подрешеток. Геликоидальные структуры в этом отношении являются наиболее сложными структурами, так как в общем случае их нужно представлять состоящими из бесконечного числа подрешеток. Обнаружено существование двух типов геликоидов: антиферромагнитного, когда суммарная намагниченность кристалла равна нулю, и ферромагнитного, с отличным от нуля магнитным моментом. Первый тип осуществляется тогда, ког-

да проекция намагниченности в плоскости, перпендикулярной выделенной оси кристалла, равномерно поворачивается от слоя к слою при движении вдоль оси кристалла, при этом проекция на выделенную ось либо равна нулю (простой антиферромагнитный геликоид (рис. 4.22, а)), либо меняется периодически (в простейшем

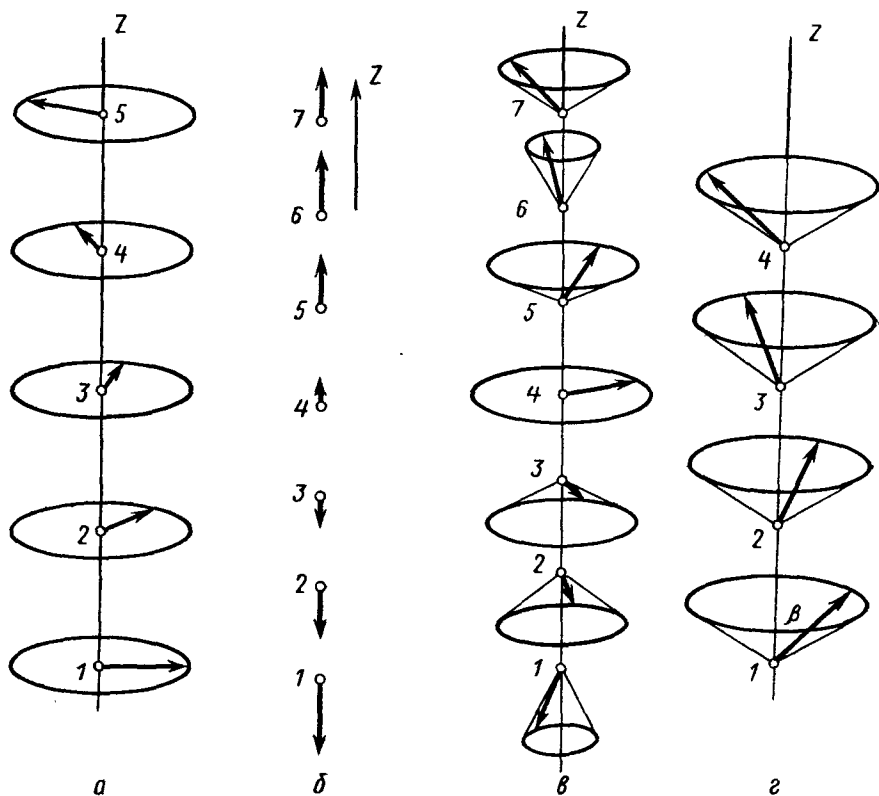


Рис. 4.22. Схематическое изображение геликоидальных структур: а — простой антиферромагнитный геликоид, б — синусоидальная структура, в — циклоидальный геликоид, г — ферромагнитный геликоид

случае синусоидально) вдоль оси (циклоидальный геликоид (рис. 4.22, в) — сочетание антиферромагнитного геликоида со стоячей продольной спиновой волной (рис. 4.22, б)). Ясно, что при усреднении магнитного момента по магнитному периоду этих структур получается нуль. В общем случае периоды магнитной и кристаллографической структуры не совпадают, причем период вращения проекции намагниченности на базисную плоскость и период изменения проекций на выделенную ось также различны. Второй тип геликоидальной структуры характеризуется равномер-

ным вращением проекции намагниченности на базисную плоскость, а проекция намагниченности на выделенную ось остается постоянной (рис. 4.22, з).

На возможность существования геликоидальной структуры в  $MnAu_2$  и  $MnO_2$  было практически одновременно указано сразу тремя авторами [19], затем они были обнаружены нейтронографически, и к настоящему времени геликоидальные структуры найдены в самых различных классах магнетиков — ферритах-гранатах, ферритах-шпинелях, гексаферритах, в металлическом хrome и, наконец, в чистых редкоземельных металлах.

Рассмотрим коротко магнитные свойства тяжелых редкоземельных металлов (подробнее см. [20]). Свойства монокристаллов Dy, Ho, Er, Tb и Tm были изучены как с помощью магнитных измерений, так и методом дифракции нейтронов в широком температурном интервале. Магнитные исследования показали, что монокристаллы указанных металлов при низких температурах обнаруживают ферромагнитные свойства (иногда это ферромагнитный геликоид), затем при температуре  $\Theta_1$  претерпевают антиферромагнитное превращение геликоидального типа и выше некоторой температуры  $\Theta_2$  переходят в парамагнитное состояние. Для каждой

Таблица 4.5

**Магнитные структуры тяжелых редкоземельных металлов**

	Магнитные структуры и области их существования			$H_{кр}$ , кЭ
Gd	коллинеарный ферромагнетик при $T < \Theta_2 = 298^\circ K$			—
Tb	коллинеарный ферромагнетик $T < \Theta_1 = 219^\circ K$	антиферромагнитный геликоид $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 230^\circ K$		0,2
Dy	коллинеарный ферромагнетик $T < \Theta_1 = 85^\circ K$	антиферромагнитный геликоид $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 179^\circ K$		11
Ho	ферромагнитный геликоид $T < \Theta_1 = 20^\circ K$	антиферромагнитный геликоид $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 133^\circ K$		18
Er	ферромагнитный геликоид $T < \Theta_1 = 20^\circ K$	циклондальная структура $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 50^\circ K$	синусоидальная структура $\Theta < T < \Theta_2 = 85^\circ K$	18
Tm	коллинеарный ферромагнетик $T < \Theta_1 = 20^\circ K$	синусоидальная структура $\Theta_1 < T < \Theta_2 = 60^\circ K$		29

температуры из интервала  $\Theta_1 < T < \Theta_2$  существует критическое поле  $H_{кр}$ , которое разрушает антиферромагнетизм. Табл. 4.5 описывает магнитное строение тяжелых редкоземельных металлов при различных температурах. Названия различных структур в таблице соответствуют рис. 4.22.

Интересно отметить, что угол геликоида  $\alpha_0$ , т. е. угол между направлениями магнитных моментов в соседних слоях, вдоль выделенной оси кристалла монотонно увеличивается в интервале  $\Theta_1 < T < \Theta_2$  у Dy, Tb и Ho. В Dy, например,  $\alpha_0$  изменяется от  $26,5^\circ$  при  $\Theta_1$  до  $43,2^\circ$  при  $\Theta_2$ .

Существование простой геликоидальной структуры качественно можно объяснить тем, что обменное взаимодействие между атомами, находящимися в ближайших плоскостях, положительно, а между атомами, находящимися в плоскостях, следующих за ближайшими, отрицательно. Абсолютная величина отрицательного взаимодействия должна быть не слишком малой по сравнению с положительным. Предположим также для простоты, что кристалл обладает выделенной осью, и одноосная кристаллическая анизотропия заставляет все спины лечь в базисную плоскость. Модификация анизотропных членов позволила бы ввести в рассмотрение синусоидальную и циклоидальную структуры. Положительное обменное взаимодействие между магнитными атомами внутри слоя приводит к параллельной ориентации всех атомных спинов в слое. Тогда обменное взаимодействие между слоями на единицу объема с учетом взаимодействия со вторыми соседями равно

$$\varepsilon_{обм} = -NS^2 \mu_B^2 (I_1 \cos \alpha + I_2 \cos 2\alpha), \quad (4.6.1)$$

где  $N$  — число магнитных атомов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $S$  — спин атома,  $I_1$  и  $I_2$  — обменные интегралы взаимодействия с 1-м и 2-м ближайшими слоями соответственно,  $\alpha$  — угол между спинами в соседних слоях. Равновесный угол  $\alpha_0$  определится из условия минимума выражения (4.6.1)

$$\text{I. } \cos \alpha_0 = -\frac{I_1}{4I_2}. \quad (4.6.2)$$

$$\text{II. } \sin \alpha_0 = 0.$$

Если  $|I_2| > \frac{I_1}{4}$ , (4.6.3)

то минимальной энергией обладает состояние I. Если  $|I_2| < I_1/4$ , то уравнение  $\cos \alpha_0 = I_1/4I_2$  не имеет решения, и устойчивым становится состояние II с  $\alpha_0 = 0$ . Таким образом, условие геликоидальности определяется выражением (4.6.3).

Из формулы I (4.6.2) следует, что изменение  $\alpha_0$  с температурой связано с зависимостью от температуры обменных интегралов  $I_1$  и  $I_2$ . Существование геликоидальных структур и, следовательно, большая абсолютная величина  $I_2$  в редкоземельных металлах указы-

вают на то, что в обменное взаимодействие между далекими соседями основной вклад дает обмен через электроны проводимости, который имеет дальнедействующий характер и зависит от расстояния между взаимодействующими центрами, как  $r^{-3}$  (см. § 2.10).

Последовательная теория геликоидальных структур в редкоземельных металлах с учетом их реальной электронной структуры была построена Дзялошинским [21]. Показано, что периоды геликоидальных (синусоидальных) структур определяются взаимодействием электронов проводимости со спинами магнитных ионов (см. также § 2.10), причем эти периоды имеют порядок обратных экстремальных диаметров поверхности Ферми. Физически это происходит таким образом, что возникающая периодическая по спину структура «приближает» границы зоны Бриллюэна (найденные с учетом этой новой периодичности в кристалле) к размеру экстремального диаметра Ферми-поверхности, и это приблизительное равенство двух указанных характерных размеров соответствует минимуму термодинамического потенциала системы. К сожалению, параметры Ферми-поверхностей редкоземельных металлов еще не настолько хорошо изучены, чтобы проверить количественное соответствие теории Дзялошинского экспериментальным данным.

Еще один широкий класс магнитных кристаллов можно с полным основанием отнести к магнетикам со сложной магнитной структурой. Речь пойдет о ферромагнитных полупроводниках, которые хотя и не всегда обладают сложным подрешеточным строением, но имеют особое магнитное, электрическое и оптическое

Таблица 4.6

Некоторые характеристики монохалькогенидов европия  $\text{EuX}$   
( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

	EuO	EuS	EuSe	EuTe
Постоянная решетки, Å	5,14	5,96	6,19	6,60
$T_N$ , °K	—	—	4,6*	7,8—11,0
$T_C$ , °K	69,4	16,5	28**	7***
$\mu_S, \mu_B$	7,0	6,87	6,7	—
$I_S$ , Гс	2130	1360	1210	971
$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	7,81	7,93	7,7	7,54
Обменные интегралы				
$J_1 \times 10^{18}$ , эрг	0,81—0,93	0,28	$J_1 \cong J_2$	0,04
$-J_2 \times 10^{18}$ , эрг	0,097	0,08—0,19		0,16—0,23

\*  $H = 3$  кЭ, \*\*  $H = 0$ , \*\*\*  $H = 10$  кЭ.

поведение из-за сочетания в них типичных полупроводниковых свойств и магнитного упорядочения. Исторически первыми магнитными полупроводниками явились монокалькогениды европия  $\text{EuX}$ , где  $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ , некоторые характеристики которых приведены в табл. 4.6. Все они кристаллизуются в кубической решетке типа  $\text{NaCl}$ , причем магнитоактивный ион  $\text{Eu}^{2+}$  имеет основное состояние  $^8\text{S}_{7/2}$  без орбитального момента, поэтому монокалькогениды европия являются

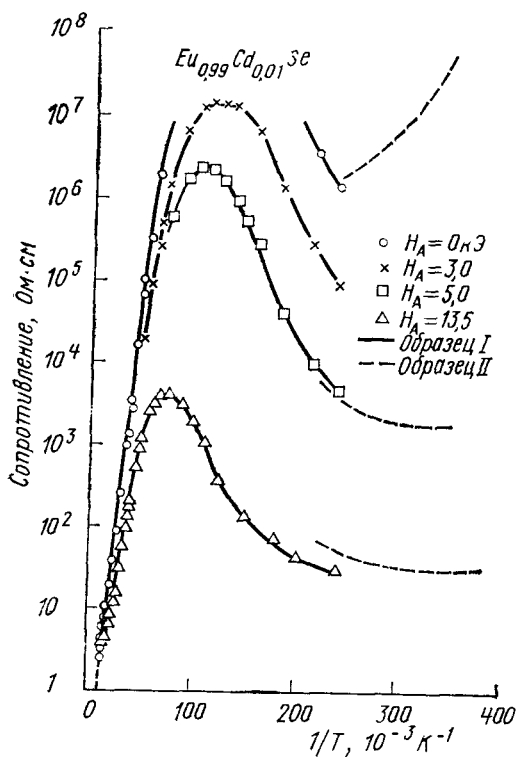


Рис. 4.23. Температурная зависимость удельного электросопротивления ферромагнитного полупроводника  $\text{Eu}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Se}$  при различных магнитных полях [24]

превосходными объектами для проверки теорий температурной зависимости намагниченности, прямого обмена, косвенного обмена, прямого обмена через возбужденные состояния и т. д. Чистые  $\text{EuX}$  стехиометрического состава являются полупроводниками с высоким удельным сопротивлением  $\sim 10^8\text{--}10^{10}$  Ом·см при комнатной температуре (энергия активации  $\sim 1\text{--}2$  эВ). Особенно богатый спектр электрических и оптических свойств появляется у легированных образцов  $\text{EuX}$ . Например, в системе  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  сопротивление при комнатной температуре изменяется от  $10^{+8}$  Ом·см до  $10^{-4}$  Ом·см, т. е. на 12 порядков, при изменении  $x$  от 0 до 1, причем изменение на 7 порядков происходит вблизи  $x=0,01$ . На рис. 4.23 приведены кривые  $\rho(T)$  [22], показы-

вающие температурный переход к металлическому характеру проводимости, а также аномально большое влияние магнитного поля на проводимость. Наложение поля 13,5 кЭ уменьшает сопротивление образца более чем на 5 порядков. Возрастание сопротивления при низких температурах и  $H=0$  связывается с появлением геликоидального спинового упорядочения, которое можно разрушить магнитным полем и тем самым уменьшить сопротивление (пунктирные кривые).

Другим большим классом ферромагнитных полупроводников, также обнаружившим ряд интересных физических свойств, являются халькогенидные шпинели  $3d$ -переходных металлов типа  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  и т. д. В частности, как в халькогенидах европия, так и в халькогенидных шпинелях обнаружены эффекты смещения края собственного поглощения при изменении магнитного упорядочения как при изменении температуры, так и под влиянием поля. В шпинели  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ , как и в  $\text{EuSe}$ , обнаружено сочетание полупроводниковых свойств с геликоидальным упорядочением. Некоторые из эффектов в ферромагнитных полупроводниках удается качественно объяснить на основе простых моделей, исходящих из предположения об обменном расщеплении валентной зоны и зоны проводимости, изменении величины этого расщепления с температурой и перераспределении носителей между этими зонами и примесными уровнями. Однако ряд особенностей ферромагнитных полупроводников остается пока неясным (см., например, [23]). В целом класс ферромагнитных полупроводников представляется весьма перспективным для многих физических и технических применений, таких, например, как магнитооптические явления, различные фотомагнитные эффекты, управляемый магнитным полем эффект Ганна, увлечение фононов и магнонов носителями тока и т. д.

В заключение этого параграфа рассмотрим еще один тип сложных спиновых структур в магнитоупорядоченных кристаллах, отличительная черта которых состоит в том, что они возникают не за счет внутренних взаимодействий в кристалле, а индуцируются сильным внешним магнитным полем.

Тябликовым [24] было показано, что при наложении на коллинеарный двух- или трехподрешеточный ферримагнетик достаточно сильного магнитного поля антипараллельная структура магнитных подрешеток становится неустойчивой, и возникает неколлинеарная угловая магнитная структура, в которой магнитные моменты подрешеток направлены под углами, отличными от  $0$  и  $\pi$  друг к другу и к внешнему магнитному полю. Физически неколлинеарная магнитная структура в ферримагнетиках возникает в результате «конкуренции» внешнего магнитного поля, стремящегося ориентировать магнитные подрешетки параллельно друг другу, и отрицательного межподрешеточного взаимодействия, стремящегося ориентировать их антипараллельно. Расчет угловых магнитных структур в приближении молекулярного поля немногим сложнее расчета поведения антиферромагнетика во внешнем магнитном поле (§ 4.1). Для двухподрешеточного ферримагнетика при учете обменного взаимодействия и внешнего магнитного поля термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = -H(I_1 + I_2) + \omega_{12}I_1I_2 + \omega_{11}I_1^2 + \omega_{22}I_2^2, \quad (4.6.4)$$

где  $I_i$  — намагниченности подрешеток, а  $\omega_{ij}$  — коэффициенты мо-

лекулярного поля, характеризующие обменные взаимодействия между ( $\omega_{12}$ ) и внутри ( $\omega_{11}$  и  $\omega_{22}$ ) подрешеток.

Вводя углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  между полем и направлением намагниченности подрешеток и минимизируя (4.6.4) по этим углам, легко получить, что в слабых полях устойчивой является коллинеарная антипараллельная структура подрешеток, а в интервале полей

$$H_{\text{кр}}^{(1)} = \omega_{12}(I_1 - I_2) \leq H \leq H_{\text{кр}}^{(2)} = \omega_{12}(I_1 + I_2) \quad (4.6.5)$$

возникает неколлинеарная структура. В более сильных полях образуется снова коллинеарная структура, в которой магнитные моменты подрешеток параллельны друг другу.

Как показано в многочисленных работах (см., напр., [25]), переход в неколлинеарную фазу является фазовым переходом (в отсутствие анизотропии — фазовым переходом второго рода) и сопровождается аномалиями различных физических характеристик (намагниченности, восприимчивости, магнитострикции, эффекта Фарадея и т. д.).

Интенсивные экспериментальные исследования эффектов, вызванных индуцированной полем неколлинеарной структурой, выполнены в последние годы на редкоземельных ферритах-гранатах. Это обусловлено тем, что в этих ферримангнетиках обменное взаимодействие между редкоземельной и железной подрешетками сравнительно невелико и вблизи точки магнитной компенсации, когда  $I_1 \cong I_2$ , критические поля перехода в неколлинеарную фазу доступны для экспериментального изучения. Проведенные исследования показали согласие экспериментальных данных с теоретическими соотношениями и позволили построить магнитную фазовую диаграмму ферритов-гранатов вблизи точки магнитной компенсации.



## ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

### § 5.1. ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Если приложить внешнее переменное магнитное поле к магнетiku, то на определенных частотах можно наблюдать пики на кривых зависимости мнимой компоненты восприимчивости от частоты, т. е. резкое увеличение поглощения телом энергии внешнего электромагнитного поля. Здесь мы имеем дело с резонансным или релаксационным откликом магнитной системы на внешнее магнитное гармоническое воздействие. Диапазон частот, в котором наблюдается динамическое возбуждение магнетиков переменным магнитным полем, очень широк и составляет 15—16 порядков (рис. 5.1). Следует указать, что для возбуждения магнитного резонанса необходимо приложить внешнее постоянное магнитное поле, но иногда роль этого поля играет внутреннее эффективное поле. В последнем случае мы имеем дело с так называемым естественным магнитным резонансом.

В магнетиках можно выделить три основных типа резонирующих или релаксирующих центров:

- 1) электронный спин (ферромагнитный, антиферромагнитный, ферримагнитный и парамагнитный резонансы),
- 2) доменная граница (резонанс и релаксация доменных границ),
- 3) ядерный спин (ядерный магнитный резонанс).

Рассмотрим сначала явление ферромагнитного резонанса. Особенность магнитного резонанса в ферромагнетиках состоит в том, что электронные спины здесь связаны сильным обменным взаимодействием, которое заставляет магнитные моменты отдельных атомов прецессировать когерентно, и в результате в большинстве случаев можно рассматривать прецессию вектора намагниченности  $\mathbf{I}$  в целом.

Рассмотрим ферромагнетик, помещенный во внешнее постоянное магнитное поле  $H_0$ , величина которого достаточна для того, чтобы весь образец оказался намагниченным до насыщения, т. е. исключаем влияние доменных границ. Если рассматривать электрон как классический волчок, обладающий механическим и магнитным моментом, то, согласно теореме Лармора, спин электрона, а следовательно, и магнитный момент начнет прецессировать в поле  $H_0$  с частотой ( $\gamma = ge/2\tau c$ )

$$\omega_0 = \gamma H_0. \quad (5.1.1)$$

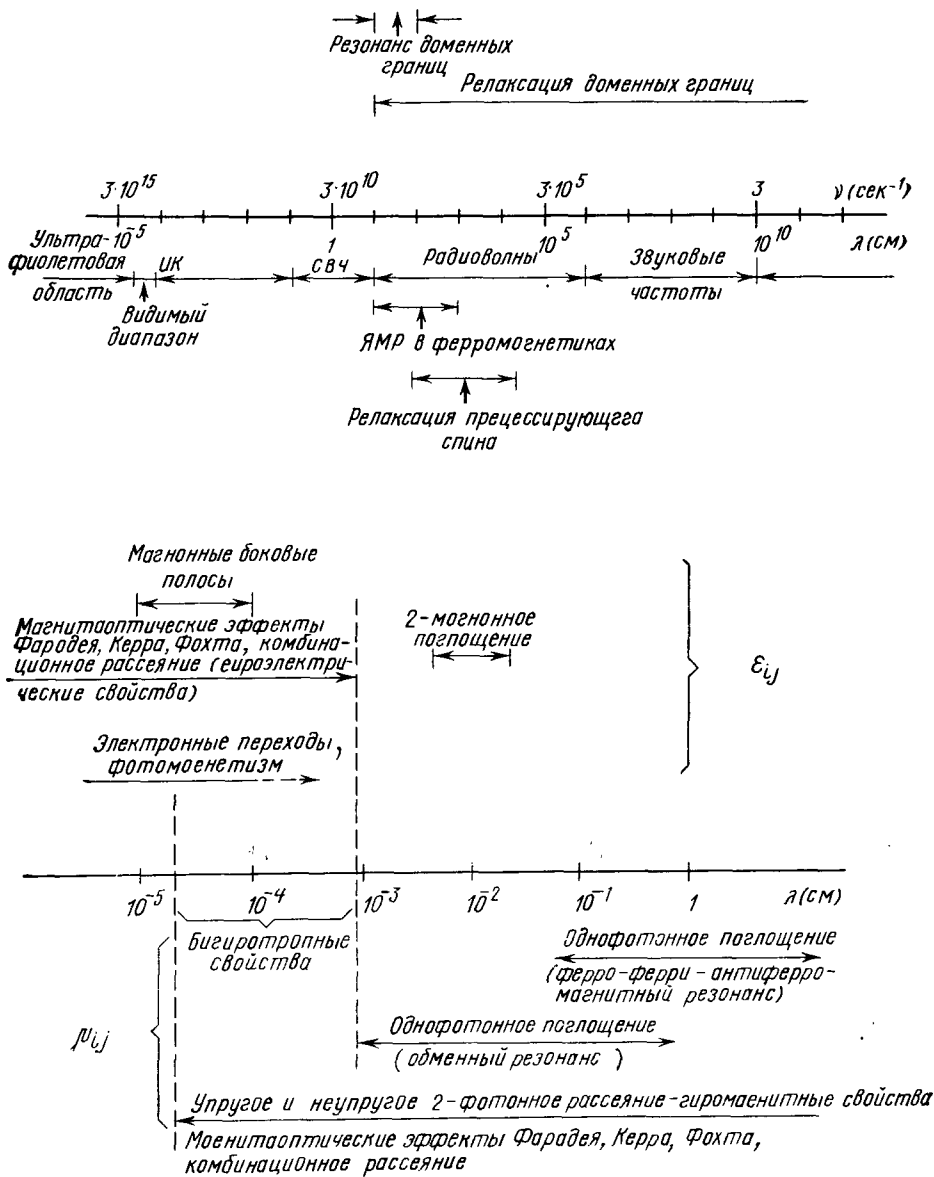


Рис. 5.1. Шкала электромагнитных волн и магнитные резонансы

С точки зрения квантовой механики возможность резонансного поглощения энергии электромагнитного поля системой атомных спинов связана с квантовыми переходами в этой системе между

дискретными зеемановскими уровнями, возникающими во внешнем магнитном поле. Так как наименьшее возможное изменение проекции спина атома равно единице, то разность энергий соседних зеемановских уровней составляет

$$\hbar\omega_0 = g\mu_B H_0. \quad (5.1.2)$$

Как видно, классическая и квантовая резонансные частоты совпадают.  $g$ -фактор в (5.1.1) и (5.1.2) может отличаться от 2 из-за вклада орбитального момента.

Пусть помимо постоянного поля  $\mathbf{H}_0$ , вдоль которого мы направим ось  $z$ , имеется периодическое поле  $\mathbf{h} = h_0 \cos \omega t$ , направленное вдоль оси  $x$ , причем  $h_0 \ll H_0$ . Будем предполагать также, что длина волны электромагнитного поля  $\lambda \gg L$ , где  $L$  — размер образца. При этом условии можно считать, что на образец действует однородное переменное магнитное поле, а следовательно, магнитные моменты во всем объеме образца колеблются когерентно. Для отыскания изменения намагниченности  $\mathbf{I}$  образца как функции времени и внешних полей воспользуемся уравнением Ландау—Лифшица (3.7.5).

Суммарное магнитное поле, действующее на образец,

$$\mathbf{H} = h_x \mathbf{n}_x + H_0 \mathbf{n}_z, \quad (5.1.3)$$

а вектор  $\mathbf{I}$  в исходном положении направлен вдоль оси  $z$ .

Уравнения движения для компонент вектора  $\mathbf{I}$  запишутся в виде

$$\begin{aligned} \dot{I}_x / \gamma &= -I_x H_0 + \varepsilon h_x - \frac{\varepsilon}{I_0^2} (I_x h_x + I_z H_0) I_x, \\ \dot{I}_y / \gamma &= I_x H_0 - I_z h_x - \frac{\varepsilon}{I_0^2} (I_x h_x + I_z H_0) I_y, \\ \dot{I}_z / \gamma &= I_y h_x + \varepsilon H_0 - \frac{\varepsilon}{I_0^2} (I_x h_x + I_z H_0) I_z. \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

Поскольку мы предполагаем, что переменное поле мало по сравнению с постоянным, а образец в отсутствие переменного поля намагничен до насыщения ( $I_z = I_0$ ), то, естественно, компоненты  $I_x$  и  $I_y$  будут малы по сравнению с  $I_0$ , а  $I_z \approx I_0$ . Оставляя в уравнениях (5.1.4) лишь линейные члены по  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $h_x$  и  $\varepsilon$ , получим

$$\dot{I}_x / \gamma = -I_y H_0 + \varepsilon h_x - \frac{\varepsilon H_0}{I_0} I_x, \quad \dot{I}_y / \gamma = I_x H_0 - I_0 h_x - \frac{\varepsilon H_0}{I_0} I_y, \quad \dot{I}_z / \gamma = 0. \quad (5.1.5)$$

Будем искать решение (5.1.5) в виде  $I_x = I_{x0} e^{i\omega t}$ ,  $I_y = I_{y0} e^{i\omega t}$ , где  $I_{x0}$  и  $I_{y0}$  — комплексные амплитуды. Если проделать все необходимые вычисления, то получим в линейном по  $\varepsilon$  приближении

$$\begin{aligned} \kappa_{xx} &= \frac{I_{x0}}{h_{x0}} = \kappa_0 \frac{\omega_0^2 + i\omega\delta}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\delta}, \\ \kappa_{yx} &= \frac{I_{y0}}{h_{x0}} = -\frac{i\omega\gamma I_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\delta}, \end{aligned} \quad (5.1.6)$$

где  $\omega_c = \gamma H_0$  — резонансная частота,  $\kappa_0 = I_0/H_0$ ,  $\delta = \epsilon\gamma H_0/I_0$  — декремент затухания,  $\epsilon$  — феноменологический параметр затухания в уравнении Ландау—Лифшица.

Из (5.1.6) видно, что восприимчивость имеет тензорный характер (строго говоря, для доказательства этого нужно ввести  $y$ -компоненту переменного поля). Тензор восприимчивости в поперечном поле имеет вид

$$\|\kappa\| = \begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} \end{pmatrix}, \quad (5.1.7)$$

причем  $\kappa_{xx} = \kappa_{yy} = \kappa$ ;  $\kappa_{xy} = -\kappa_{yx} = -i\kappa_a$ .

Компоненты тензора восприимчивости являются комплексными, так как среда поглощает энергию магнитного поля. Диссипация энергии связана с мнимыми частями  $\kappa$  и  $\kappa_a$ .

Из формул (5.1.6) можно получить ( $\kappa = \kappa' - i\kappa''$ )

$$\kappa' = \kappa_0 \frac{\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2) + 2\omega^2\delta^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\delta^2}, \quad \kappa'' = \kappa_0 \frac{\omega(\omega_0^2 + \omega^2)\delta}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\delta^2}; \quad (5.1.8)$$

$$\kappa'_a = \frac{\gamma I_0 \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\delta^2}, \quad \kappa''_a = \frac{2\gamma I_0 \delta \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\delta^2}. \quad (5.1.9)$$

При рассмотрении резонансных явлений в магнитных кристаллах оказывается чрезвычайно полезным переход к циркулярным компонентам внешнего переменного поля и поперечных составляющих намагниченности

$$h^\pm = h_x \pm ih_y; \quad I^\pm = I_x \pm iI_y.$$

Тогда для восприимчивости  $\kappa_\pm = I^\pm/h^\pm$  [1] получается выражение

$$\kappa_\pm = \kappa \pm \kappa_a = \gamma I_0 \frac{\omega_0 \pm \omega + i\omega\delta}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\delta\omega} \quad (5.1.10)$$

или при пренебрежении диссипацией

$$\kappa_\pm = \kappa \pm \kappa_a = \frac{\gamma I_0}{\omega_0 \mp \omega}. \quad (5.1.11)$$

При малых  $\delta$   $\kappa''$  и  $\kappa_a''$  максимальны при  $\omega = \omega_0$  и равны

$$\kappa''(\omega_0) = \kappa_a''(\omega_0) = \kappa_0 \omega_0 / 2\delta = \gamma I_0 / 2\delta, \text{ а } \kappa_+'' = \gamma I_0 / \delta. \quad (5.1.12)$$

Наличие поглощения энергии обуславливает конечность ширины резонансной линии. Под шириной резонансной линии понимают расстояние  $\Delta H$  по оси  $H$  при  $\omega = \text{const}$  или интервал  $\Delta \omega$  по оси  $\omega$  при  $H = \text{const}$  между сторонами резонансной кривой на половине ее высоты. Для нахождения полуширины линии  $\Delta \omega$ , где  $\Delta \omega = \omega - \omega_0$ , нужно решить уравнение

$$\kappa''(\omega_0 + \Delta \omega) = \frac{1}{2} \kappa''(\omega_0),$$

где  $\kappa''$  определяется (5.1.8), а  $\kappa''(\omega_0) — (5.1.12)$ .

Считая  $\Delta \omega \ll \omega_0$ , найдем

$$\Delta \omega = \pm \delta. \quad (5.1.13)$$

$\Delta H$  связано с  $\Delta \omega$  соотношением

$$\Delta \omega = \gamma \Delta H. \quad (5.1.14)$$

Ширина и форма резонансной линии зависят от природы процессов релаксации в магнитном кристалле и изменяются в широких пределах для различных классов ферромагнетиков. Для ориентировки укажем, что рекордно малая ширина резонансной линии получена на хороших кристаллах иттриевого феррита-граната, для которых  $2\Delta H \simeq 0,2$  Э при  $H_0 = 10^4$  Э. Для обычных шпинелей  $2\Delta H \simeq 200$  Э. На рис. 5.2 и 5.3 приведены расчетные кривые магнитных восприимчивостей в области ферромагнитного резонанса для параметров, соответствующих параметрам феррита-шпинели.

В предыдущих расчетах не учитывалось влияние формы образца, а для ферромагнетиков она имеет большое значение, так как из-за наличия большого спонтанного магнитного момента у ферромагнетиков истинное поле внутри образца может значительно отличаться от внешнего. Для тел эллипсоидальной формы размагничивающее поле имеет вид

$$\mathbf{H}_0 = -D\mathbf{I}, \quad (5.1.15)$$

где  $D$  — симметричный тензор. Если оси декартовой системы координат направлены по главным осям эллипсоида, то тензор размагничивающих факторов  $D$  имеет диагональный вид (см. § 1.2 и 3.4). В дальнейшем мы рассмотрим именно такой случай.

Помимо размагничивающего поля формы мы учтем также эффективное поле кристаллографической магнитной анизотропии. Для единообразия и сокращения записи поле анизотропии мы запишем в аналогичном виде:  $\mathbf{H}_k = -D_k \mathbf{I}$ , где  $D_k$  — симметричный тензор. Для простоты будем полагать, что главные оси кристалла

совпадают с осями координат и тензор  $D_k$  имеет также диагональный вид.

Полное выражение для поля, действующего на образец, выглядит следующим образом:

$$\mathbf{H} = H_0 \mathbf{n}_z + h_x \mathbf{n}_x + h_y \mathbf{n}_y - (D + D_k) \mathbf{I}. \quad (5.1.16)$$

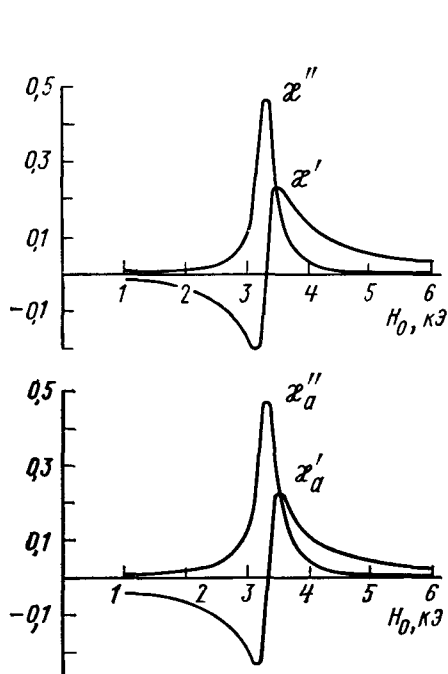


Рис. 5.2. Зависимости вещественных и мнимых частей компонент тензора  $\chi$  от  $H_0$  ( $I_0=160$  Гс,  $\omega/2\pi=9,4$  ГГц,  $2\Delta H=170$  Э)

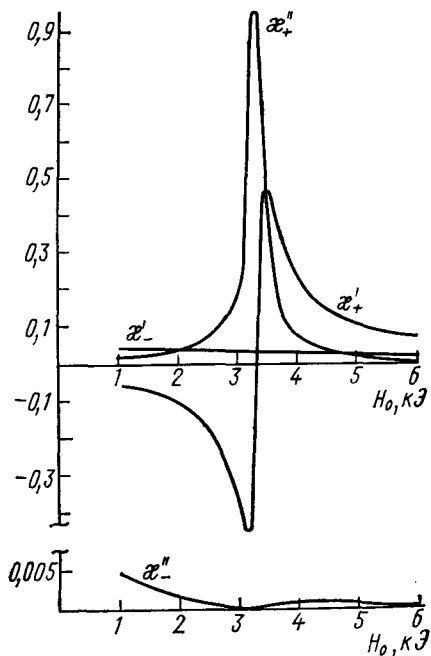


Рис. 5.3. Зависимости вещественных и мнимых частей циркулярных компонент тензора  $\chi$  от  $H_0$ . Значения параметров те же, что на рис. 5.2

Для нахождения собственной частоты системы используем уравнение Ландау—Лифшица без диссипативного члена. В отсутствие переменного внешнего поля будем, как и раньше, предполагать, что образец намагничен внешним полем  $H_0$  до насыщения вдоль оси  $z$ . Переменные поля  $h_x$  и  $h_y$  считаем малыми по сравнению с  $H_0$ , а поперечные компоненты  $I_x$  и  $I_y$  считаем гармоническими и малыми по сравнению с  $I_0$ . В результате получаем линеаризованные уравнения для компонент вектора  $\mathbf{I}$

$$\frac{i\omega I_x}{\gamma} = -I_y [H_0 + (D_y + D_{ky} - D_z - D_{kz}) I_0] + I_0 h_y,$$

$$\frac{i\omega I_y}{\gamma} = I_x [H_0 + (D_x + D_{kx} - D_z - D_{kz}) I_0] - I_0 h_x, \quad (5.1.17)$$

$$I_z = I_0.$$

Резонансную частоту найдем из условия нетривиальности решения для  $I_x, I_y$  при  $h_x = h_y = 0$

$$\begin{vmatrix} \frac{i\omega}{\gamma} H_0 + (D_y + D_{ky} - D_z - D_{kz}) I_0 \\ -H_0 - (D_x + D_{kx} - D_z - D_{kz}) I_0 \end{vmatrix} \frac{i\omega}{\gamma} = 0,$$

и, следовательно,

$$\omega_0 = \gamma \{ [H_0 + (D_y + D_{ky} - D_z - D_{kz}) I_0] \times \\ \times [H_0 + (D_x + D_{kx} - D_z - D_{kz}) I_0] \}^{1/2}. \quad (5.1.18)$$

Допустим, что поле анизотропии отсутствует, и рассмотрим различные частные случаи формулы (5.1.18).

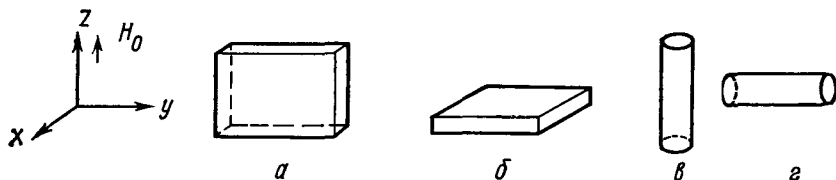


Рис. 5.4

1. Образец имеет форму пластинки;  $D_x = 4\pi$ ;  $D_y = D_z = 0$ , т. е. поле приложено в плоскости образца (рис. 5.4, а),

$$\omega_0 = \gamma [H_0 (H_0 + 4\pi I_0)]^{1/2} = \gamma (H_0 B)^{1/2}. \quad (5.1.19)$$

Около половины периода прецессии идет в нулевом размагничивающем поле (по оси  $y$ ), другая часть периода проходит в размагничивающем поле  $-4\pi I_x$ , препятствующем выходу вектора намагниченности из плоскости пластинки. Это эквивалентно возрастанию эффективного поля вдоль оси  $z$  и приводит к появлению среднего геометрического из  $H_0$  и  $B$  в выражении для  $\omega_0$ .

2. Постоянное поле перпендикулярно плоскости пластины (рис. 5.4, б);  $D_x = D_y = 0$ ,  $D_z = 4\pi$ ,

$$\omega_0 = \gamma (H_0 - 4\pi I_0). \quad (5.1.20)$$

В этом случае внешнее поле просто уменьшается размагничивающим полем.

3. Для длинного цилиндра с постоянным полем вдоль оси (рис. 5.4, в);  $D_x = D_y = 2\pi$ ;  $D_z = 0$ ,

$$\omega_0 = \gamma(H_0 + 2\pi I_0). \quad (5.1.21)$$

В течение всего периода прецессия идет в постоянном по величине размагничивающем поле ( $-2\pi I_0$ ), что эквивалентно увеличению внешнего поля вдоль оси  $z$  на  $2\pi I_0$ .

4. Постоянное поле перпендикулярно длинному цилиндру (рис. 5.4, г);  $D_y = 0$ ,  $D_x = D_z = 2\pi$ ,

$$\omega = \gamma[H_0(H_0 - 2\pi I_0)]^{1/2}. \quad (5.1.22)$$

На образец действует размагничивающее поле ( $-2\pi I_0$ ) вдоль оси  $z$ , уменьшающее внешнее постоянное поле, кроме того, в течение части периода отсутствует размагничивающее поле в плоскости  $xy$  (вдоль оси  $y$ ), в течение другой части действует размагничивающее поле ( $-2\pi I_x$ ), компенсирующее уменьшение эффективного поля вдоль оси  $z$ . В результате намагниченность прецессирует в эффективном поле, меньшем  $H_0$ .

5. Сферический образец;  $D_x = D_y = D_z = 4\pi/3$ ,

$$\omega_0 = \gamma H_0.$$

т. е. сдвиг частоты за счет размагничивающих полей отсутствует.

Рассмотренные случаи показывают, что образцы различной формы из одного и того же материала могут иметь сильно различающиеся резонансные частоты. Для железа, например,  $I_0 \approx \approx 1700$  Гс, следовательно, размагничивающее поле может превышать 20 кЭ.

Рассмотрим теперь влияние энергии кристаллографической магнитной анизотропии. Для простоты и исключения влияния формы возьмем одноосный кристалл в виде шара, для которого  $D_{xx} = = D_{yy} = 0$ ;  $D_{zz} = -2K/I_0^2$ . Из (5.1.18) получаем

$$\omega_0 = \gamma \left( H_0 \pm \frac{2K}{I_0} \right). \quad (5.1.23)$$

Этот результат указывает на возможность наблюдения резонанса в отсутствие внешнего постоянного поля. Это так называемый естественный ферромагнитный резонанс в поле кристаллографической анизотропии. Отсюда также становится ясным способ определения константы кристаллографической анизотропии по частоте естественного резонанса или по сдвигу частоты резонанса в присутствии поля  $H_0$ . Приведенные результаты легко обобщить на случай кубических кристаллов. Если поле  $H_0$  не направлено вдоль одной из осей высокой симметрии кристалла, то формулы для  $\omega$  значительно усложняются.

Мы рассмотрели некоторые конкретные случаи введения эффективного поля Ландау—Лифшица при рассмотрении явления ферромагнитного резонанса. В общем случае все виды взаимодействия



в ферромагнетике можно ввести в формулу эффективного поля с помощью выражения [2]:

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{l}} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \frac{\partial F}{\partial \left( \frac{\partial \mathbf{l}}{\partial x_i} \right)} \right], \quad (5.1.24)$$

где  $F$  — свободная энергия.

## § 5.2. ФЕРРИМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Спиновые резонансы в различных структурах в рамках теории молекулярного поля описываются однотипным образом. Особенности магнитного резонанса в ферримагнетиках и антиферромагнетиках обусловлены существованием двух и более магнитных подрешеток. Рассмотрим случай относительно малых полей, когда подрешетки ферримагнетика находятся в антипараллельном состоянии. Это справедливо, как правило, до полей  $\sim 10^5$  Э. Для простоты рассмотрим двухподрешеточную модель и, как и раньше, будем считать, что межподрешеточное обменное взаимодействие является основным и внутримолекулярными взаимодействиями по сравнению с основным можно пренебречь. Не будем учитывать также энергию кристаллографической магнитной анизотропии и энергию размагничивающих полей. Тогда эффективное магнитное поле, действующее на подрешетки 1 и 2, можно записать в виде

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}}^1 = \mathbf{H} + \omega_{12} \mathbf{l}_2, \quad \mathbf{H}_{\text{эфф}}^2 = \mathbf{H} + \omega_{21} \mathbf{l}_1,$$

и при пренебрежении затуханием уравнения Ландау—Лифшица для двух подрешеток принимают вид

$$\frac{d\mathbf{l}_1}{dt} = -\gamma_1 [\mathbf{l}_1, \mathbf{H}_{\text{эфф}}^1], \quad \frac{d\mathbf{l}_2}{dt} = -\gamma_2 [\mathbf{l}_2, \mathbf{H}_{\text{эфф}}^2]. \quad (5.2.1)$$

Введем следующие обозначения:  $\omega_{12} = -\lambda$  ( $\lambda > 0$ , что учитывает отрицательное обменное взаимодействие между подрешетками);  $h_x = h_{x0} e^{i\omega t}$ ,  $h_y = h_{y0} e^{i\omega t}$ ,  $H_z = H_0$ , причем  $|h_{x0}|, |h_{y0}| \ll H_0$ , т. е. рассмотрим колебания с малыми амплитудами. Вследствие этого  $I_{1z} \simeq I_{10}$ ,  $I_{2z} = I_{20}$ ;  $|I_{1x}|, |I_{1y}|, |I_{2x}|, |I_{2y}| \ll I_{10}, I_{20}$ .

Как и раньше, линеаризуем уравнения движений (5.2.1), оставив лишь члены линейные по малым компонентам поля и намагниченности. Зависимость переменных составляющих от времени будем предполагать гармонической. Получим четыре уравнения относительно четырех независимых переменных  $I_{1x}, I_{1y}, I_{2x}, I_{2y}$ . В этих уравнениях удобно перейти к циркулярным переменным намагниченности и поля

$$h_{\pm} = h_x \pm ih_y, \quad I_{\pm}^{\pm} = I_{1x} \pm iI_{1y}, \quad I_{\pm}^{\pm} = I_{2x} \pm iI_{2y}, \quad (5.2.2)$$

где плюс отвечает колебанию намагниченности с правой круговой поляризацией, а минус — левой.

Уравнения для компонент  $I_i^+$  и  $I_i^-$  ( $i=1, 2$ ) разделяются, т. е. получаем уравнения для нормальных колебаний системы, а собственные частоты, получаемые из этих уравнений, являются нормальными частотами колебаний. Эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} [\pm \omega - \gamma_1 (H_0 + \lambda I_{20})] I_1^\pm - \gamma_1 \lambda I_{10} I_2^\pm &= -\gamma_1 I_{10} h_{\pm}, \\ \gamma_2 \lambda I_{20} I_1^\pm + [\pm \omega - \gamma_2 (H - \lambda I_{10})] I_2^\pm &= \gamma_2 I_{20} h_{\pm}. \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

Для определения собственных частот нужно найти условия, при которых возможны нетривиальные решения системы (5.2.3) в отсутствие внешнего вынуждающего поля. Приравняв нулю определитель левой части (5.2.3), получим уравнение для  $\omega$ :

$$\begin{aligned} \omega_0^2 \pm \omega_0 [\lambda (\gamma_2 I_{10} - \gamma_1 I_{20}) - (\gamma_1 + \gamma_2) H_0] - \\ - \gamma_1 \gamma_2 [\lambda (I_{10} - I_{20}) - H_0] H_0 = 0. \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

Плюс соответствует право-, минус — левополяризованному колебанию. Уравнение (5.2.4) со знаком плюс имеет два решения — положительное и отрицательное. Поскольку решение  $\omega_0$ , отвечающее физически осуществляющемуся случаю, должно быть положительно, то нетрудно заметить, что положительный корень уравнения (5.2.4) со знаком плюс соответствует правополяризованному колебанию, модуль отрицательного корня — левополяризованному.

Рассмотрим решения уравнения (5.2.4) в области малых полей, когда постоянное поле  $H_0$  значительно меньше обменных межподрешеточных полей, т. е.  $H_0 \ll \lambda I_{10}, \lambda I_{20}$ . С точностью до членов, линейных по  $H_0$ :

$$\omega_0^+ = \gamma_{\text{эфф}}^+ H_0, \quad (5.2.5)$$

где

$$\gamma_{\text{эфф}}^+ = \frac{I_{10} - I_{20}}{I_{10}/\gamma_1 - I_{20}/\gamma_2} \quad (5.2.6)$$

эффективный  $\gamma$ -фактор; и

$$\omega_0^- = \omega_E - \gamma_{\text{эфф}}^- H_0, \quad (5.2.7)$$

где

$$\omega_E = \lambda (\gamma_2 I_{10} - \gamma_1 I_{20}), \quad (5.2.8)$$

$$\gamma_{\text{эфф}}^- = \frac{\gamma_2^2 I_{10} - \gamma_1^2 I_{20}}{\gamma_2 I_{10} - \gamma_1 I_{20}}. \quad (5.2.9)$$

Правополяризованные колебания при малых полях имеют собственную частоту, выражение для которой совпадает с выражением для частоты ферромагнитного резонанса с заменой  $\gamma$  на  $\gamma_{\text{эфф}}^+$ . Ча-

стота этого типа колебаний обычно находится в СВЧ-области. Левополяризованные колебания — это принципиально новый тип колебаний, соответствующий обменному резонансу [3], собственная частота которого определяется эффективным обменным полем и лежит в далекой инфракрасной области спектра.

Для того чтобы определить связь между переменными компонентами намагниченности, подставим выражения для собственных частот в уравнения (5.2.3). Пренебрегая членами, содержащими внешнее поле по сравнению с обменными членами, получим

$$\frac{I_1^+}{I_2^+} = -\frac{I_{10}}{I_{20}}$$

для правополяризованных колебаний и

$$\frac{I_1^-}{I_2^-} = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

для левополяризованных колебаний.

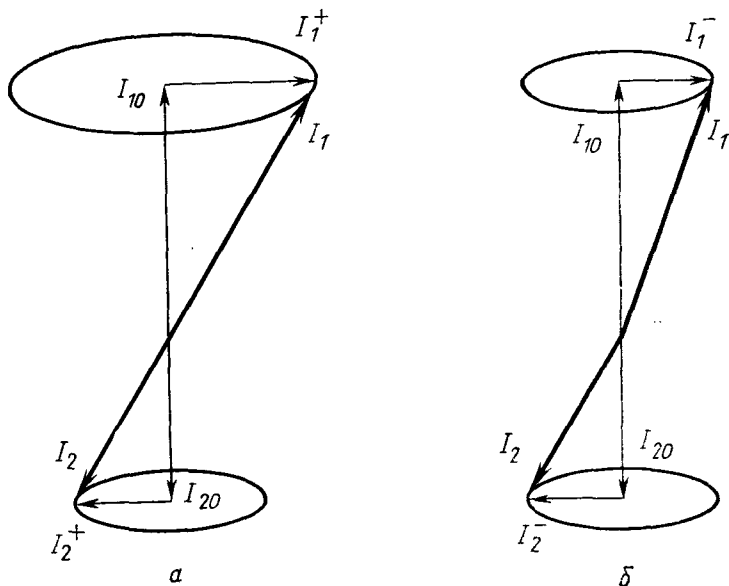


Рис. 5.5. Моды ферримагнитного резонанса двухподрешеточного ферримагнетика: *а* — низкочастотная, *б* — высокочастотная

Первое соотношение означает, что в течение всего периода колебания намагниченности подрешеток антипараллельны, а второе показывает, что для обменного резонанса характерно нарушение антипараллельности подрешеток 1 и 2.

Начинают действовать межподрешеточные обменные силы, подрешетка 1 прецессирует в обменном поле подрешетки 2 и наоборот. По этой причине частоту  $\omega_0^-$  определяет обменное поле. Обе ситуации схематично изображены на рис. 5.5.

Поведение ферромагнитной моды (5.2.5) имеет в ферримагнетиках некоторые специфические особенности. В точке компенсации магнитных моментов подрешеток  $T_{см} (I_{10} = I_{20})$  эффективный  $\gamma$ -фактор обращается в нуль. Возможна также компенсация механических моментов подрешеток, температура которой  $T_{cs}$  может отличаться от  $T_{см}$ .

В точке компенсации механических моментов  $g_{эфф}$  обращается в бесконечность, и принятое нами приближение перестает быть справедливым. Указанные изменения  $\gamma$ -фактора при подходе к точкам компенсации  $T_{см}$  и  $T_{cs}$  наблюдались экспериментально по изменению резонансной частоты низкочастотной ферромагнитной моды [1]. Наблюдались также и соответствующие изменения обменной частоты при подходе к точкам компенсации. Понижение  $\omega_E$  при приближении к магнитной точке компенсации  $T_{см}$  использовалось экспериментаторами для перевода частоты обменного резонанса из далекой инфракрасной области в область СВЧ.

Решая системы (5.2.3) с учетом внешнего переменного поля, можно найти восприимчивости ферримагнетика

$$\chi^+ = \frac{\gamma_{эфф}^+ (I_{10} - I_{20})}{\omega_0^+ - \omega}, \quad (5.2.10)$$

$$\chi^- = \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2 I_{10} I_{20}}{(\omega_E - \omega)(\gamma_2 I_{10} - \gamma_1 I_{20})}. \quad (5.2.11)$$

Формула (5.2.10) имеет тот же вид, что и (5.1.11), а формула (5.2.11) показывает, что обменный резонанс можно возбудить только в таком ферримагнетике, у которого  $g$ -факторы ионов подрешеток сильно различаются.

Внешнее поперечное возбуждающее переменное магнитное поле всегда можно разложить на поля с круговой поляризацией  $h^+$  и  $h^-$ , которые будут возбуждать поперечные колебания с соответствующей круговой поляризацией. Поскольку резонансные частоты  $\omega^+$  и  $\omega^-$  при малых  $H_0$  сильно разнесены, то практически в данной области частот будет возбуждаться лишь один тип колебаний, частота которого близка к частоте вынуждающего поля.

Для того чтобы учесть затухание колебаний, в эффективные поля уравнений (5.2.1) нужно ввести параметры диссипации  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , вообще говоря, различные для разных подрешеток. При этом для право- и левополяризованной мод колебаний будут различными эффективные параметры затухания  $\epsilon_{эфф}^+$  и  $\epsilon_{эфф}^-$ , и, следовательно, ширины резонансных линий поглощения для обеих мод будут разные [1]. Приведем формулы с учетом диссипации для низкочастотного ферримагнитного резонанса, которые можно сопоставить

с соответствующими формулами для ферромагнитного резонанса, полученными в § 5.1:

$$\kappa_+ = \frac{\gamma_{\text{эфф}} (I_{10} - I_{20})}{\gamma_{\text{эфф}} H_0 - \omega + i \varepsilon_{\text{эфф}}^+ \omega}, \quad (5.2.12)$$

где

$$\varepsilon_{\text{эфф}}^+ = \frac{\varepsilon_1 \frac{I_{10}}{\gamma_1} + \varepsilon_2 \frac{I_{20}}{\gamma_2}}{\frac{I_{10}}{\gamma_1} - \frac{I_{20}}{\gamma_2}}. \quad (5.2.13)$$

Следовательно, максимальная восприимчивость при  $\omega = \omega_0$

$$\kappa'' = \frac{\gamma_{\text{эфф}}^+ (I_{10} - I_{20})}{\varepsilon_{\text{эфф}}^+ \omega} \quad (5.2.14)$$

и ширина резонансной кривой

$$\Delta H = \frac{\varepsilon_{\text{эфф}}^+ \omega}{\gamma_{\text{эфф}}^+} = \omega \frac{\varepsilon_1 \frac{I_{10}}{\gamma_1} + \varepsilon_2 \frac{I_{20}}{\gamma_2}}{I_{10} - I_{20}}. \quad (5.2.15)$$

### § 5.3. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ И СЛАБЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Рассмотрим теперь простейший двухподрешеточный антиферромагнетик. Магнитный резонанс в антиферромагнетиках обнаруживает большое разнообразие типов колебаний, при этом существенное влияние на вид колебательных мод оказывает энергия анизотропии. Ограничимся изучением некоторых типов резонанса в одноосных антиферромагнетиках с анизотропией типа легкая ось и легкая плоскость. Ясно, что влияние энергии размагничивающих полей на резонанс в антиферромагнетиках очень мало вследствие отсутствия в них суммарного спонтанного магнитного момента и слабой восприимчивости во внешнем поле (см. § 4.1).

**Антиферромагнетик с анизотропией типа легкая ось.** Внешнее поле  $\mathbf{H}_0$  параллельно намагниченностям подрешеток (продольный антиферромагнитный резонанс), возбуждающее поле перпендикулярно легкой оси анизотропии. Будем считать, что  $H < H_f$ , где  $H_f$  — поле спин-флота, величина которого определяется формулой (4.1.20).

Нам нет необходимости проводить все расчеты от начала до конца, поскольку продольный антиферромагнитный резонанс является частным случаем продольного ферромагнитного резонанса, который был рассмотрен в предыдущем параграфе. Нужно лишь учесть, что в данном случае мы имеем дело с двумя эквивалентными подрешетками  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ,  $I_{10} = I_{20} = I_0$ , а также учесть влияние

поля одноосной кристаллографической анизотропии  $H_K = 2K/I_0$ . Не будем учитывать затухание колебаний, а найдем лишь собственные частоты и вид собственных колебаний системы. Тогда вместо уравнения (5.2.4) для собственных частот получим

$$[\pm \omega - \gamma(H_0 + H_E \mp H_K)] [\pm \omega - \gamma(H_0 - H_E \mp H_K)] + \gamma^2 H_E^2 = 0, \quad (5.3.1)$$

где  $H_E = \lambda_0$ , а знаки плюс и минус относятся к право- и левополяризованным модам соответственно. Положительные решения уравнения (5.3.1) имеют вид

$$\omega_0^\pm = \gamma \sqrt{H_K(2H_E + H_K) \pm H_0}. \quad (5.3.2)$$

При  $H_0 = 0$  частоты обеих мод равны между собой:

$$\omega_0^\pm = \gamma \sqrt{H_K(2H_E + H_K)}. \quad (5.3.3)$$

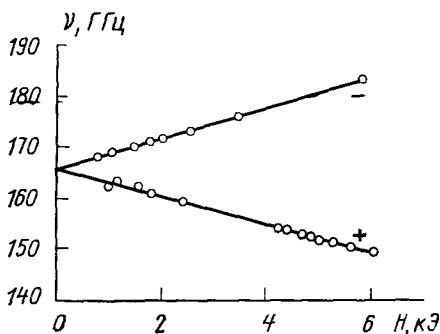


Рис. 5.6. Собственные частоты циркулярных мод антиферромагнитного резонанса в зависимости от магнитного поля для  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  [25]

Таким образом, при достаточно малых внешних полях частоту собственных колебаний определяет эффективное внутреннее поле антиферромагнетика, равное среднему геометрическому обменного поля и поля анизотропии. Формально причина появления в данном случае среднего геометрического  $H$  и  $B$  в выражении резонансной частоты ферромагнитной пластины (5.1.19). На рис. 5.6

представлены экспериментальные результаты для  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ , соответствующие (5.3.2).

Чтобы найти вид собственных колебаний для собственных частот  $\omega_0^\pm$ , нужно подставить выражения для  $\omega_0^\pm$  (5.3.2) в (5.2.3) при  $h=0$  (с учетом поля анизотропии и эквивалентности подрешеток 1 и 2). Тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{I_2^\pm}{I_1^\pm} &= \frac{H_E \mp \sqrt{H_K(2H_E + H_K)} + H_K + H_0(1 \pm 1)}{H_E} \cong \\ &\cong - \left( 1 \pm \frac{\sqrt{H_K(2H_E + H_K)}}{H_E} \right). \end{aligned} \quad (5.3.4)$$

Схематически этот результат представлен на рис. 5.7, который демонстрирует подключение обменного поля  $H_E$  к эффективному полю антиферромагнитного резонанса.

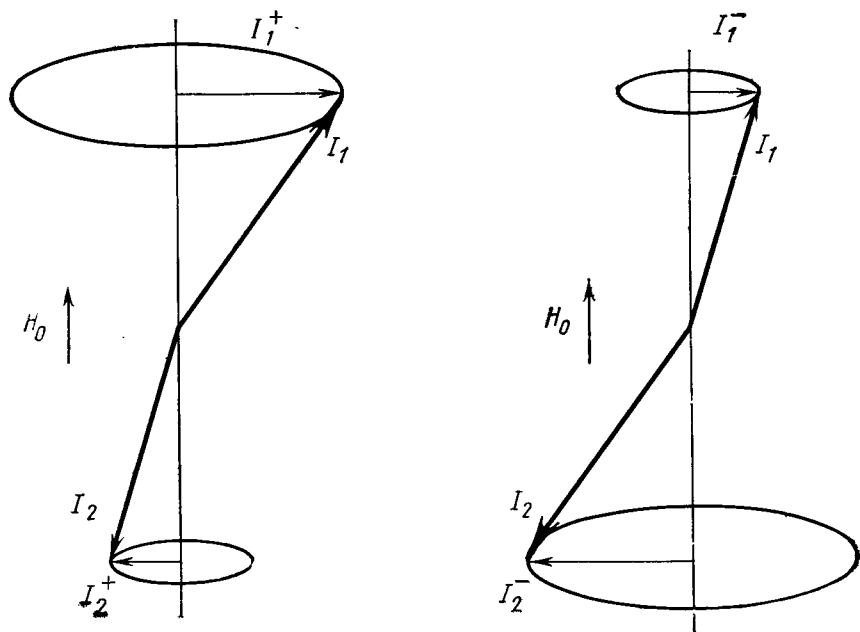


Рис. 5.7. Нормальные моды продольного антиферромагнитного резонанса

Аналогичным образом из уравнений (5.2.3) можно получить высокочастотную восприимчивость  $\kappa_{\pm} = \kappa_{1\pm} + i\kappa_{2\pm}$ :

$$\kappa_{\pm} \cong \frac{2\gamma^2 H_K I_0}{(\omega_0^{\pm} - \omega)(\omega_0^{\pm} + \omega)}. \quad (5.3.5)$$

Таким образом,  $\kappa_{\pm}$  пропорциональна полю анизотропии. Следовательно, необходимым условием возникновения антиферромагнитного резонанса данного типа является наличие поля анизотропии.

**Антиферромагнетик с анизотропией типа легкая плоскость.** К легкоплоскостным относятся одноосные антиферромагнетики с отрицательной константой анизотропии  $K$  (см. § 3.2). Рассмотрим наиболее интересный частный случай, когда внешнее постоянное поле приложено в базисной плоскости.

Прежде всего нужно найти равновесные значения намагниченностей подрешеток в присутствии внешнего поля  $\mathbf{H}_0$ . Пусть  $\mathbf{H}_0$  параллельно оси  $Y$  (рис. 5.8). Если не учитывать влияния анизотропии в базисной плоскости, то из симметрии задачи ясно, что намагниченности подрешеток установятся под одинаковым углом к

внешнему полю, причем  $\sin\varphi = H_0/2H_E$  (см. § 4.1). Теперь можно обычным способом записать уравнение движения для намагниченностей подрешеток без учета диссипации

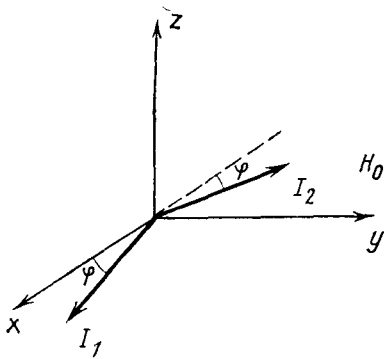


Рис. 5.8

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{I}_1}{\partial t} &= -\gamma [\mathbf{I}_1, \mathbf{H}_{1\text{эфф}}], \\ \frac{\partial \mathbf{I}_2}{\partial t} &= -\gamma [\mathbf{I}_2, \mathbf{H}_{2\text{эфф}}].\end{aligned}\quad (5.3.6)$$

Будем рассматривать малые колебания намагниченности  $\mathbf{m}_1$  и  $\mathbf{m}_2$  в слабом переменном поле. Тогда

$$\begin{aligned}\mathbf{I}_1 &= iI_0 \cos \varphi + \mathbf{j}I_0 \sin \varphi + \mathbf{m}_1, \\ \mathbf{I}_2 &= iI_0 \cos \varphi + \mathbf{j}I_0 \sin \varphi + \mathbf{m}_2,\end{aligned}\quad (5.3.7)$$

где  $m_1, m_2 \ll I_0$  ( $I_0$  — намагниченность насыщения отдельной подрешетки); эффективные поля, действующие на подрешетки,

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{1\text{эфф}} &= H_0 \mathbf{j} + \frac{H_K}{I_0} m_{1z} \mathbf{k} - \lambda \mathbf{I}_2 + \mathbf{h}, \\ \mathbf{H}_{2\text{эфф}} &= H_0 \mathbf{j} + \frac{H_K}{I_0} m_{2z} \mathbf{k} - \lambda \mathbf{I}_1 + \mathbf{h},\end{aligned}\quad (5.3.8)$$

где  $H_K = 2K/I_0 < 0$  — константа поля анизотропии;  $-\lambda \mathbf{I}_1, -\lambda \mathbf{I}_2$  — обменные поля, действующие со стороны 1-й подрешетки на 2-ю и со стороны 2-й на 1-ю подрешетку;  $\mathbf{h}$  — внешнее переменное поле, причем  $h \ll H_0$ .

Подставляя (5.3.7) и (5.3.8) в (5.3.6), оставляя в уравнениях лишь линейные члены по переменным составляющим намагниченности и внешнего поля и предполагая гармонический характер зависимости указанных переменных от времени, получим уравнения для декартовых составляющих  $\mathbf{m}$ :

$$\begin{aligned}\frac{i\omega}{\gamma} m_{1x} + [(H_E + H_K) \sin \varphi - H_0] m_{1z} - H_E \sin \varphi m_{2z} &= -I_0 \sin \varphi h_z, \\ \frac{i\omega}{\gamma} m_{1y} + (H_E - H_K) \cos \varphi m_{1z} + H_E \cos \varphi m_{2z} &= I_0 \cos \varphi h_z, \\ - (H_E \sin \varphi - H_0) m_{1x} - H_E \cos \varphi m_{1y} + \frac{i\omega}{\gamma} m_{1z} + \\ + H_E \sin \varphi m_{2x} - H_E \cos \varphi m_{2y} &= -I_0 \cos \varphi h_y + I_0 \sin \varphi h_x, \\ \frac{i\omega}{\gamma} m_{2x} + [(H_E + H_K) \sin \varphi - H_0] m_{2z} - H_E \sin \varphi m_{1z} &= -I_0 \sin \varphi h_z,\end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{i\omega}{\gamma} m_{2y} - (H_E - H_K) \cos \varphi m_{2z} - H_E \cos \varphi m_{1z} = -I_0 \cos \varphi h_z, \\ - (H_E \sin \varphi - H_0) m_{2x} + H_E \cos \varphi m_{2y} + \frac{i\omega}{\gamma} m_{2z} + \\ + H_E \sin \varphi m_{1x} + H_E \cos \varphi m_{1y} = I_0 \cos \varphi h_y + I_0 \sin \varphi h_x. \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

В этих уравнениях учтено условие равновесия  $H_0 - 2H_E \sin \varphi = 0$ . Вид уравнений (5.3.9) можно упростить, если сложить и вычесть уравнения для  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -компонент намагниченностей  $\mathbf{m}_1$  и  $\mathbf{m}_2$ . Тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{i\omega}{\gamma} m_x - (H_0 - H_K \sin \varphi) m_z = -2I_0 \sin \varphi h_z, \\ \frac{i\omega}{\gamma} m_y - H_K \cos \varphi L_z = 0, \\ H_0 m_x + \frac{i\omega}{\gamma} m_z = 2I_0 \sin \varphi h_x, \\ \frac{i\omega}{\gamma} L_x + H_K \sin \varphi L_z = 0, \\ \frac{i\omega}{\gamma} L_y + (2H_E - H_K) \cos \varphi m_z - 2I_0 \cos \varphi h_z, \\ - 2H_E \cos \varphi m_y + \frac{i\omega}{\gamma} L_z = -2I_0 \cos \varphi h_y. \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

Здесь также учтено указанное выше условие равновесия и введены обозначения

$$\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 = \mathbf{m}, \quad \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 = \mathbf{L}. \quad (5.3.11)$$

Видно, что уравнения (5.3.10) распадаются на две независимые системы: в первую входят 1-е, 3-е и 5-е уравнение с переменными  $m_x$ ,  $m_z$  и  $L_y$ ; во вторую 2-е, 4-е и 6-е уравнения с переменными  $m_y$ ,  $L_x$ ,  $L_z$ . Собственные частоты колебаний получаются из условия нетривиальности решений (5.3.10) при отсутствии внешнего возбуждения. Первая система дает

$$\omega_1 = \gamma H_0 \sqrt{1 + \frac{|H_K|}{2H_E}}, \quad (5.3.12)$$

а вторая

$$\omega_2 = \gamma [2H_E |H_K|]^{1/2} \cos \varphi = \gamma \left[ 2H_E |H_K| - \frac{|H_K|^2}{2H_E} H_0^2 \right]^{1/2}. \quad (5.3.13)$$

Исследуем характер собственных колебаний системы. Подставляя в (5.3.10) при  $h=0$   $\omega = \omega_1$ , получим

$$m_y = L_x = L_z = 0$$

или

$$m_{1y} = -m_{2y}, \quad m_{1x} = m_{2x}; \quad m_{1z} = m_{2z}, \quad (5.3.14)$$

$$m_z = \frac{i}{\sqrt{1 + \frac{|H_K|}{2H_E}}} m_x \cong i m_x, \quad (5.3.15)$$

$$L_y = i \cos \varphi \frac{2H_E + |H_K|}{H_0 \left(1 + \frac{|H_K|}{2H_E}\right)^{1/2}} m_z \cong i \frac{2H_E}{H_0} m_z = -\frac{2H_E}{H_0} m_x. \quad (5.3.16)$$

Используя (5.3.14) и (5.3.15), получаем

$$m_{1z} = i m_{1x}, \quad m_{2z} = i m_{2x}. \quad (5.3.17)$$

Соотношения (5.3.14) и (5.3.16) дают

$$m_{1y} = -m_{2y} = -\frac{2H_E}{H_0} m_{2x}. \quad (5.3.18)$$

При этом мы предполагали, что  $|H_K|, H_0 \ll H_E$ . Из полученных соотношений видно, что суммарная намагниченность первой моды совершает в плоскости  $XZ$  почти круговые правополяризованные малые колебания.  $x$ - и  $z$ -компоненты векторов  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  изменяются когерентно. Проекция  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  на плоскость  $XZ$  совершают круговые когерентные колебания, причем радиус круга равен половине радиуса круга вращения суммарной намагниченности.  $y$ -компоненты  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  изменяются в противофазе, причем переменные составляющие по оси  $y$  в  $2H_E/H_0$  раз превышают переменные составляющие  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  по осям  $x$  и  $z$ . Первую моду можно рассматривать как колебания суммарной, наведенной внешним полем намагниченности антиферромагнетика с частотой  $\omega = \omega_1$  (рис. 5.9).

Подставив теперь в (5.3.9)  $\omega = \omega_2$ , получим

$$m_x = m_z = L_y = 0$$

или

$$m_{1x} = -m_{2x}, \quad m_{1z} = -m_{2z}, \quad m_{1y} = m_{2y}, \quad (5.3.19)$$

$$L_z = -i \left[ \frac{2H_E}{|H_K|} \right]^{1/2} m_y, \quad (5.3.20)$$

$$L_x = \frac{H_0 m_y}{2H_E} \cong 0. \quad (5.3.21)$$

Из (5.3.19) — (5.3.21) следует

$$m_{1x} = m_{2x} = 0, \quad m_{1z} = -i \left[ \frac{2H_E}{|H_K|} \right]^{1/2} m_{1y}, \quad m_{2z} = i \left[ \frac{2H_E}{|H_K|} \right]^{1/2} m_{2y}, \quad (5.3.22)$$

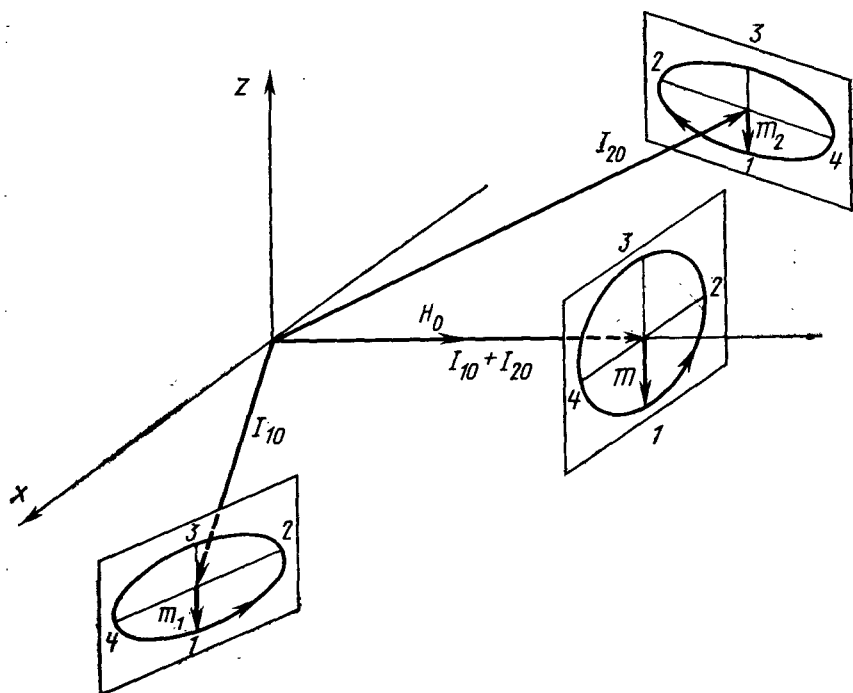


Рис. 5.9. Колебания намагниченностей подрешеток и суммарной намагниченности первой моды легкоплоскостного антиферромагнетика

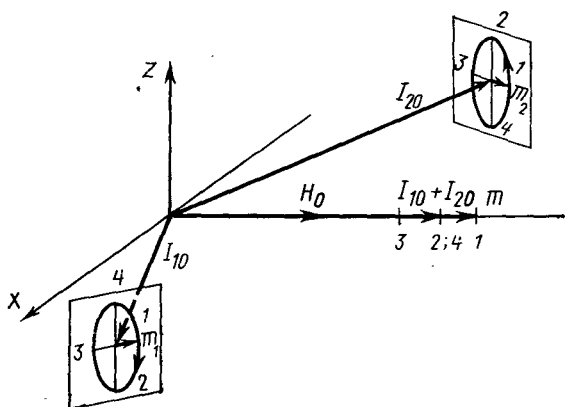


Рис. 5.10. Колебания намагниченностей подрешеток и суммарной намагниченности второй моды легкоплоскостного антиферромагнетика

т. е. концы векторов намагниченности  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  колеблются в плоскости  $YZ$ , описывая эллипсы. Проекции векторов на плоскость  $YZ$  описывают одинаковые вытянутые эллипсы с противоположным направлением вращения, причем  $y$ -компоненты  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  изменяются в фазе, а  $z$ -компоненты — в противофазе так, что суммарная намагниченность имеет только  $y$ -компоненту (рис. 5.10). На рис. 5.11

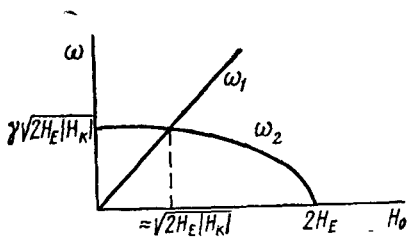


Рис. 5.11. Зависимость собственных частот АФМР от внешнего поля ( $K < 0$ ,  $H_0 \perp z$ )

изображена зависимость частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  от напряженности внешнего поля. Для первой моды колебаний характерно, что угол между  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  в течение всего периода колебаний остается постоянным, поэтому частота  $\omega_1$  (5.3.12) определяется внешним полем. Вторая мода характеризуется тем, что половину периода преобладает движение намагниченностью подрешеток главным образом в эффективном поле анизотропии (когда  $|m_{1z}| = |m_{2z}| = \text{max}$ , угол между подрешетками равен равновесному), а другую половину периода главным является обменное поле (когда  $|m_{1z}| = |m_{2z}| = 0$ , обменное поле максимально). Поэтому частота  $\omega_2$  пропорциональна среднему геометрическому обменного поля  $H_E$  и поля анизотропии  $H_K$ . Особенность данного типа колебаний антиферромагнетика при совпадении частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , т. е. при  $H \approx \sqrt{H_E|H_K|}$  — подробнее будет рассмотрена ниже.

Чтобы определить суммарную высокочастотную восприимчивость, нужно найти зависимость  $\mathbf{m}$  от  $\mathbf{h}$  путем решения уравнений (5.3.10). Восприимчивость является тензором

$$\|\chi\| = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & \chi_{xz} \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ \chi_{zx} & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (5.3.23)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{xx} &= \frac{I_0}{H_E} \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2}, & \chi_{yy} &= \frac{2\gamma^2 I_0 |H_K|}{\omega_2^2 - \omega^2}, \\ \chi_{zz} &= \gamma H_0^2 \frac{I_0}{H_E} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \cong \frac{I_0}{H_E} \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2}, & \text{т. е. } \chi_{xx} &\cong \chi_{zz}, \\ \chi_{xz} &= -i\chi_a, & \chi_a &= \gamma H_0 \frac{I_0}{H_E} \frac{\omega}{\omega_1^2 - \omega^2} \cong \frac{I_0}{H_E} \frac{\omega_1 \omega}{\omega_1^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad (5.3.24)$$

Из (5.3.24) видно, что компоненты  $m_x$  и  $m_z$  возникают лишь при наличии внешнего поля  $\mathbf{H}_0$ , параллельного оси  $y$ , для возникнове-

ния же  $m_y$  это не обязательно, но необходимо наличие поля одноосной анизотропии  $H_K$ . Ясно также, что колебания первой моды возбуждают компоненты внешнего поля  $h_x$  и  $h_z$ , а колебания второй моды — поле  $h_y$ .

Мы подробно рассмотрели малые колебания намагниченности подрешеток легкоплоскостного антиферромагнетика при  $\mathbf{H}_0 \perp$ оси  $z$ , так как решение задач в случае  $\mathbf{H}_0 \parallel$ оси  $z$ , а также в случае легкоосного антиферромагнетика при  $\mathbf{H}_0 \perp$ оси  $z$  проводится по одинаковой схеме. Диссипацию энергии можно учесть, записав уравнения движения намагниченностей подрешеток с диссипативным членом.

Допустим теперь, что симметрия кристалла легкоплоскостного антиферромагнетика допускает в термодинамическом потенциале существование члена (4.2.12), т. е. кристалл обладает слабым магнитным моментом. Выражение (4.2.12) можно представить в виде

$$\varepsilon_d = \beta (L_x m_y - L_y m_x) = 2\beta [\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2]_z = 2\beta (I_{1x} I_{2y} - I_{1y} I_{2x}).$$

Чтобы учесть влияние взаимодействия Дзялошинского на характер магнитного резонанса, введем эффективные поля Дзялошинского, действующие на подрешетки

$$\mathbf{H}_d^i = -\frac{\partial \varepsilon_d}{\partial \mathbf{I}_i}, \quad i = 1, 2, \quad (5.3.25)$$

т. е.

$$\mathbf{H}_d^1 = 2\beta (i I_{2y} - j I_{2x}); \quad \mathbf{H}_d^2 = 2\beta (-i I_{1y} + j I_{1x}). \quad (5.3.26)$$

Пусть постоянное внешнее поле приложено в базисной плоскости,  $\mathbf{H}_0 \parallel$ оси  $y$  (рис. 5.9). Равновесное положение векторов намагниченностей  $\mathbf{I}_1$  и  $\mathbf{I}_2$  можно найти из условия минимума суммарной энергии магнетика, зависящей от угла между подрешетками в базисной плоскости

$$H_0 \cos \varphi - H_E \sin 2\varphi + H_d \cos 2\varphi = 0, \quad (5.3.27)$$

где угол  $\varphi$  имеет тот же смысл, что и на рис. 5.8. В силу симметрии задачи ясно, что энергия одноосной анизотропии не влияет на величину равновесного значения  $\varphi$  в (5.3.27). При

$$H_0, H_d \ll H_E$$

$$\sin \varphi \cong \varphi \cong \frac{(H_0 + H_d)}{2H_E}. \quad (5.3.28)$$

Чтобы записать уравнения движения подрешеток слабого ферромагнетика, учтем вклад поля Дзялошинского (5.3.26) и получим

$$\frac{i\omega}{\gamma} m_{1x} + [(H_E + H_K) \sin \varphi - H_d \cos \varphi - H_0] m_{1z} - H_E \sin \varphi m_{2z} =$$

$$= -I_0 \sin \varphi h_z,$$

$$\frac{i\omega}{\gamma} m_{1y} + [(H_E - H_K) \cos \varphi + H_d \sin \varphi] m_{1z} + H_E \cos \varphi m_{2z} = I_0 \cos \varphi h_z,$$

$$\begin{aligned}
& - (H_E \sin \varphi - H_0) m_{1x} - H_E \cos \varphi m_{1y} + \frac{i\omega}{\gamma} m_{1z} + \\
& + H_E \sin \varphi m_{2x} - H_E \cos \varphi m_{2y} + H_d \cos \varphi (m_{1x} - m_{2x}) - \\
& - H_d \sin \varphi (m_{1y} + m_{2y}) = -I_0 \cos \varphi h_y + I_0 \sin \varphi h_x, \\
\frac{i\omega}{\gamma} m_{2x} + [(H_E + H_K) \sin \varphi - H_d \cos \varphi - H_0] m_{2z} - H_E \sin \varphi m_{1z} = \\
& = -I_0 \sin \varphi h_z, \\
\frac{i\omega}{\gamma} m_{2y} + [-(H_E - H_K) \cos \varphi - H_d \sin \varphi] m_{2z} - H_E \cos \varphi m_{1z} = \\
& = -I_0 \cos \varphi h_z, \\
& - (H_E \sin \varphi - H_0) m_{2x} + H_E \cos \varphi m_{2y} + \frac{i\omega}{\gamma} m_{2z} + \\
& + H_E \sin \varphi m_{1x} + H_E \cos \varphi m_{1y} - H_d \cos \varphi (m_{1x} - m_{2x}) + \\
& + H_d \sin \varphi (m_{1y} + m_{2y}) = I_0 \cos \varphi h_y + I_0 \sin \varphi h_x. \quad (5.3.29)
\end{aligned}$$

Если сложить и вычесть соответствующие уравнения в (5.3.29), получим с учетом (5.3.28)

$$\begin{aligned}
\frac{i\omega}{\gamma} m_x - (H_0 - H_K \sin \varphi + H_d) m_z &= -2I_0 \sin \varphi h_z, \\
\frac{i\omega}{\gamma} m_y + (H_d \sin \varphi - H_K) L_z &= 0, \\
H_0 m_x + \frac{i\omega}{\gamma} m_z &= 2I_0 \sin \varphi h_x, \\
\frac{i\omega}{\gamma} L_x + H_K \sin \varphi L_z &= 0, \\
\frac{i\omega}{\gamma} L_y + (2H_E - H_K + H_d \sin \varphi) m_z &= 2I_0 h_z, \\
-(2H_E + 2H_d \sin \varphi) m_y - H_d L_x + \frac{i\omega}{\gamma} L_z &= -2I_0 h_y. \quad (5.3.30)
\end{aligned}$$

В (5.3.30) учтены лишь члены до порядка  $(H_0/H_E)^2$ ,  $(H_d/H_E)^2$  включительно. Собственные частоты найдем из условия нетривиальности решения (5.3.30) при отсутствии внешнего переменного поля  $\mathbf{h}$ . Получаем с той же точностью

$$\omega_1 = \gamma [H_0 (H_0 + H_d)]^{1/2}, \quad (5.3.31)$$

$$\omega_2 = \gamma [2H_E |H_K| + H_d (H_0 + H_d)]^{1/2}. \quad (5.3.32)$$

Структуры уравнений (5.3.30) и (5.3.10) качественно совпадают, поэтому выводы о характере мод колебаний легкоплоскостно-

го антиферромагнетика применимы к колебаниям слабого ферромагнетика. Не будем приводить формул для компонент тензора восприимчивости, так как способ их нахождения очевиден.

Формулы (5.3.31) и (5.3.32) показывают, что из измерений антиферромагнитного резонанса в слабых ферромагнетиках можно определить не только эффективное поле анизотропии, но и поле Дзялошинского  $H_d$ , что особенно важно для слабых ферромагнетиков. Следует обратить особое внимание на низкочастотную ветвь антиферромагнитного резонанса в слабых ферромагнетиках. Эксперименты показали [4], что формула (5.3.31) нуждается в уточнении. Дело в том, что взаимодействие с другими типами возбуждений существенно искажает низкочастотную ветвь антиферромагнитного резонанса, приводя в области пересечения к смешиванию разных типов колебаний и возникновению связанных волн. Прежде всего это взаимодействие низкочастотной и высокочастотной ветвей антиферромагнитного резонанса. Поскольку  $\omega_1$ , начиная с малых значений, монотонно возрастает с ростом поля  $H_0$ , а  $\omega_2$  практически не зависит от  $H_0$ , то при достаточно больших полях эти ветви должны пересекаться. На рис. 5.12 показано такое смешивание ветвей для  $MnCO_3$ , которое появляется, если внешнее поле  $H_0$  вывести из базисной плоскости всего на  $6^\circ$ .

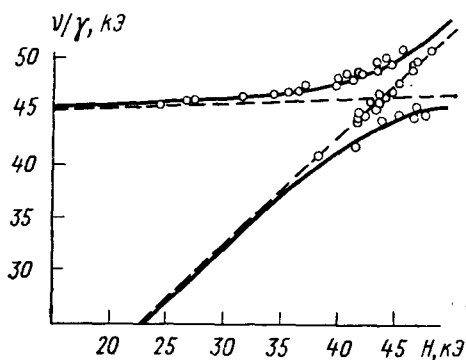


Рис. 5.12. Спектр АФМР  $MnCO_3$  [26]

Еще более интересным является изучение аналогичных взаимодействий с качественно иными типами возбуждений в кристалле, поскольку оно открывает путь изучения этих возбуждений методом антиферромагнитного резонанса. Обнаружен, например, такой интересный эффект, как влияние на низкочастотную ветвь сверхтонкого взаимодействия, т. е. возбуждение связанных электронно-ядерных колебаний в кристаллах  $KMnF_3$ ,  $MnCO_3$  и  $CsMnF_3$ . В гематите в низкочастотной области существенным оказалось влияние магнитоупругого взаимодействия, т. е. возникновение связанных спин-фононных колебаний. Поскольку спектр упругих колебаний (фононов с  $k \approx 0$ ) можно изобразить прямой, совпадающей с осью абсцисс, то пересечение возникает в начале координат, и в результате в спектре низкочастотной ветви антиферромагнитного резонанса возникает щель при  $H=0$ . Боровиком-Романовым и Мещеряковым [4] обнаружено расщепление низкочастотной ветви в  $CoCO_3$ , вызванное взаимодействием неизвестного происхождения.

Еще более интересным является изучение аналогичных взаимодействий с качественно иными типами возбуждений в кристалле, поскольку оно открывает путь изучения этих возбуждений методом антиферромагнитного резонанса. Обнаружен, например, такой интересный эффект, как влияние на низкочастотную ветвь сверхтонкого взаимодействия, т. е. возбуждение связанных электронно-ядерных колебаний в кристаллах  $KMnF_3$ ,  $MnCO_3$  и  $CsMnF_3$ . В гематите в низкочастотной области существенным оказалось влияние магнитоупругого взаимодействия, т. е. возникновение связанных спин-фононных колебаний. Поскольку спектр упругих колебаний (фононов с  $k \approx 0$ ) можно изобразить прямой, совпадающей с осью абсцисс, то пересечение возникает в начале координат, и в результате в спектре низкочастотной ветви антиферромагнитного резонанса возникает щель при  $H=0$ . Боровиком-Романовым и Мещеряковым [4] обнаружено расщепление низкочастотной ветви в  $CoCO_3$ , вызванное взаимодействием неизвестного происхождения.

Предполагается, что дополнительная ветвь в  $\text{CoCO}_3$  является коллективизированным движением спинов магнитных примесей.

#### § 5.4. РЕЗОНАНС И РЕЛАКСАЦИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ

Изменение средней намагниченности, наблюдающееся в слабых полях, обусловлено в основном изменением в соотношении объемов доменов, намагниченных в противоположных направлениях вдоль легкой оси (для одноосного кристалла), путем смещения доменных границ. Обратимость этого процесса указывает на то, что граничный слой, находясь в положении равновесия, удерживается в нем квазиупругой силой. Рассмотрим  $180^\circ$ -ную границу. Пусть внешнее поле  $H$  направлено параллельно границе. Тогда на единицу площади доменной границы действует эффективная сила величиной  $2I_s H$  (см. § 3.8). Это давление приводит к упругому смещению  $x$ , причем

$$\alpha x = 2I_s H, \quad (5.4.1)$$

где  $\alpha$  — упругая постоянная. Можно найти соотношение между начальной восприимчивостью  $\chi_a$  и константой  $\alpha$ .

Если через  $l$  обозначить среднее расстояние между двумя граничными слоями, то величина  $x/l$  представляет собой долю перемагниченного поля  $H$  объема, а  $I_s x/l$  — возникающее при этом изменение результирующей намагниченности. Таким образом, с учетом (5.4.1) получаем

$$\chi_a = \frac{2I_s^2}{l\alpha}. \quad (5.4.2)$$

В § 3.7 было показано, что движущаяся граница обладает эффективной массой  $m_{\text{гр}}$  (на  $1 \text{ см}^2$  границы). Движущаяся граница испытывает также действие сил трения. С учетом сказанного можно записать уравнение движения границы в малых полях

$$m_{\text{гр}} \ddot{x} + \beta \dot{x} + \alpha x = 2I_s H. \quad (5.4.3)$$

Если внешнее поле изменяется периодически ( $H = H_0 e^{i\omega t}$ ), то решение (5.4.3) будет иметь вид

$$x = \frac{x_0}{1 + i \frac{\omega}{\omega_1} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}. \quad (5.4.4)$$

Для восприимчивости получаем выражение

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_a}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + i \frac{\omega}{\omega_1}}, \quad (5.4.5)$$



где  $\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m_{гр}}}$  — резонансная частота, а  $\omega_1 = \frac{\alpha}{\beta}$  — релаксационная частота.

Таким образом, зависимость восприимчивости от  $\omega$  может иметь резонансный характер. Если  $\chi(\omega)$  имеет резонансный вид (рис. 5.13), то вещественная часть восприимчивости  $\chi_1$  ( $\chi = \chi_1 - i\chi_2$ ) обладает максимумом и минимумом, лежащими недалеко от резонансной частоты  $\omega_0$ . Максимум мнимой части  $\chi_2(\omega)$  практически совпадает с  $\omega_0$ . При увеличении затухания максимум  $\chi_1$  исчезает, а минимум, сглаживаясь, смещается в сторону высоких частот. Максимум  $\chi_2$ , уменьшаясь, смещается в сторону низких частот. Спектр приобретает релаксационный характер, который характеризуется наличием максимума  $\chi_2(\omega)$  и релаксационным спадом  $\chi_1(\omega)$  в области релаксационной частоты  $\omega_1$ , причем, как следует из (5.4.5),  $\chi_2^{\max} = \frac{1}{2} \chi_a$ .

Величина затухания определяется многими причинами, которые могут иметь различную степень важности в том или другом конкретном материале.

1. Токи Фуко, возникающие при изменении магнитного потока в материале. В металлах этот вид затухания является преобладающим.

2. Так называемое истинное затухание, связанное с релаксацией спина при прецессии и определяемое величиной  $\epsilon$  в уравнении Ландау — Лифшица (3.7.11).

3. Магнитная вязкость или магнитное последствие. Этими терминами объединяются проявления сил трения, которые нельзя непосредственно связать ни с первой, ни со второй причинами. Экспериментально наблюдалась вязкость с необычайно большими постоянными времени порядка нескольких часов.

Собственные частоты спинового резонанса и резонанса доменных границ лежат в различных частотных диапазонах. Спиновый

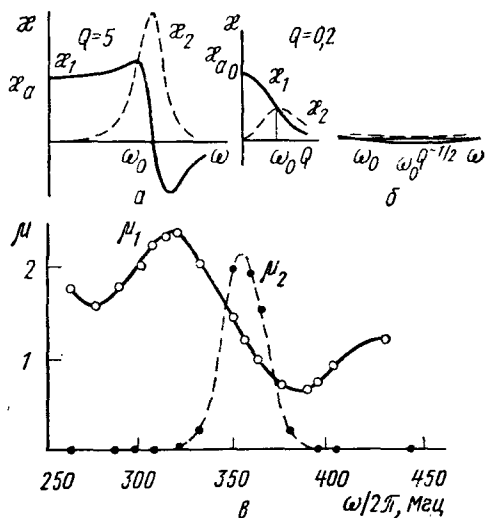


Рис. 5.13. Магнитные спектры, обусловленные колебаниями границ: а — резонансный спектр (добротность  $Q = \sqrt{\alpha m_{гр} / \beta} > 1$ ); б — релаксационный спектр ( $Q < 1$ ); в — магнитный спектр монокристалла кобальтового феррита [27]

резонанс наблюдается в сантиметровом диапазоне, а резонанс границ — в области метровых волн. Это создает возможность для уверенного наблюдения и выделения спектров колебаний границ.

Рассмотрим теперь несколько детальнее некоторые из резонансных и релаксационных процессов, определяющих динамическое поведение смещающихся доменных границ.

Самый простой из релаксационных механизмов — потери на токи Фуко. Эти потери можно рассчитать непосредственно из уравнений Максвелла. И хотя было показано [5], что правильное выражение для диссипативной части магнитной восприимчивости можно получить непосредственно из рассмотрения смещения плоскопараллельных  $180^\circ$ -ных границ, учет дискретной структуры может стать существенным при малом числе доменных границ в образце. В подавляющем большинстве случаев можно ограничиться рассмотрением непрерывной среды, которое дает

$$\kappa_2 = \frac{1}{12\rho c^2} \mu_a h^2 \omega, \quad (5.4.6)$$

и рассматривать токи Фуко как фон, который нужно вычесть, чтобы выявить наличие других типов релаксации.

Наиболее сложными являются релаксационные механизмы магнитной вязкости. В качестве примера рассмотрим один из сравнительно хорошо изученных вязкостных процессов, обусловленный диффузией примесных атомов в решетке кристалла.

Как показано в § 3.2, физическая причина ориентационной анизотропии состоит в стабилизации ориентации вектора  $\mathbf{I}_s$  путем диффузии примесных атомов или других дефектов решетки. Понятно, что эта же причина должна приводить и к стабилизации положения доменной границы в образце путем стабилизации вектора  $\mathbf{I}_s$  в каждом участке самой доменной границы. При движении доменной границы этот процесс должен вызывать вязкостные эффекты с характерным временем диффузии.

Поскольку время диффузии можно регулировать изменением температуры в широких пределах, мы получаем возможность получения времен релаксации намагниченности порядка нескольких минут, часов и даже месяцев.

Этот же физический механизм приводит и к другому интересному процессу, известному под названием дезаккомодации магнитной проницаемости. Если достаточно резко изменить положение доменных границ в образце и затем начать измерять его начальную проницаемость  $\mu_a$  как функцию времени, то опыт показывает, что  $\mu_a$  уменьшается. Это можно понять как результат постепенной стабилизации положения доменной границы в данном месте, углубления потенциальной ямы, в которой она находится, и соответствующего увеличения ее крутизны, определяющей (см. § 3.9) величину начальной магнитной проницаемости материала.

Наиболее интересными, важными и хорошо изученными явля-

ются процессы, связанные с истинным затуханием, т. е. с релаксационным членом  $\epsilon$  в уравнении Ландау — Лифшица.

Следует обратить внимание на относительную величину релаксационного члена. Как раз переход к случаю истинного затухания (т. е. резкое уменьшение абсолютной величины затухания при движении доменных границ в тонких металлических пленках и в совершенных диэлектрических монокристаллах) дал возможность

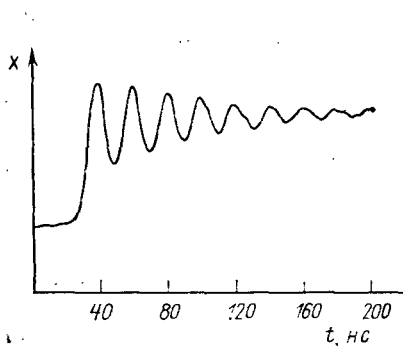


Рис. 5.14. Резонансные колебания доменной границы около положения равновесия, наблюдавшиеся с помощью эффекта Фарадея

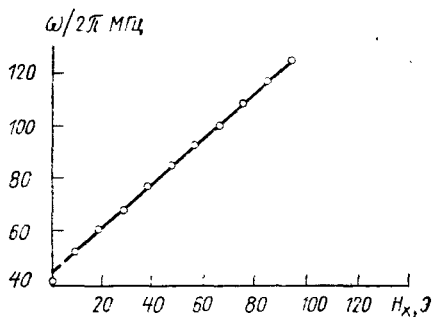


Рис. 5.15. Резонансные частоты доменной границы, полученные из кривых типа изображенной на рис. 5.14

наблюдать процессы резонанса и релаксации доменных границ в чистом виде. При воздействии переменного магнитного поля неоднократно наблюдались резонансные пики на кривых  $x_1(\omega)$ , обусловленные резонансом доменных границ (рис. 5.13).

Наиболее эффективными в этом отношении являются недавно осуществленные эксперименты по непосредственному наблюдению колебательного режима при установлении равновесного положения доменной границы магнитооптическим методом. Поскольку эффект Фарадея  $\alpha_f$  пропорционален намагниченности (см. § 5.5), то, освещая небольшой участок вблизи доменной границы, можно легко осуществить вариант, при котором  $\alpha_f$  будет пропорционален амплитуде смещения границы  $x$ . На рис. 5.14 представлены экспериментальные результаты [6], полученные на гранатовой пластинке для смещения границы  $x$  в зависимости от времени после включения поля  $H$ . Решение уравнения (5.4.3) для этого случая запишется в виде

$$x = x_0 \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) [\cos \omega_0 t - (\omega_0 \tau)^{-1} \sin \omega_0 t] \right\}, \quad (5.4.7)$$

где

$$x_0 = \frac{2I_s H}{\alpha}, \quad \tau = \frac{2m_{\text{ГР}}}{\beta}, \quad \omega_0^2 = \frac{\alpha}{m_{\text{ГР}}} - \frac{\beta^2}{4m_{\text{ГР}}^2}.$$

Время релаксации  $\tau$  и резонансную частоту  $\omega_0$  можно определить непосредственно из кривых, представленных на рис. 5.14, а постоянную  $\alpha$  — из статических измерений. На рис. 5.15 представлены определенные таким образом значения  $\omega(H_z)$ , где  $H_z$  — поле в плоскости пластинки (управляющее поле для аппликаций в устройствах с ЦМД (см. § 3.6)). Значение  $\omega$  при экстраполяции  $H_z \rightarrow 0$  использовано в табл. 5.1 для определения  $m_{гр}$ , а значение  $\tau$  — для определения постоянных затухания в уравнении Ландау — Лифшица  $\varepsilon$  и  $\alpha$  (3.7.11), (3.7.12). При этом учтены следующие соотношения, связывающие  $\tau$ ,  $\varepsilon$  и подвижность границы  $\eta$ :

$$\frac{v}{H} \equiv \eta = I_s \tau / m_{кр}, \quad (5.4.8)$$

$$\alpha = \left( \frac{\gamma}{\eta} \right) \left( \frac{A}{K} \right)^{1/2}, \quad (5.4.9)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon / \gamma^2 = \alpha I_s / \gamma. \quad (5.4.10)$$

Для сравнения укажем, что значения  $\varepsilon'$ , найденные из измерений ферромагнитного резонанса для чистых ферритов-гранатов, равны  $0,006 \cdot 10^{-7}$  для  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $0,19 \cdot 10^{-7}$  для  $GdFe_5O_{12}$ . Представленные в табл. 5.1 результаты расчетов обнаруживают неплохое согласие с экспериментом ( $h$  — толщина пластинки). При этом следует учесть, что для гранатов данного состава не измерялись обменная константа  $A$  и параметры затухания с помощью ферромагнитного резонанса.

Таблица 5.1

Резонансные и релаксационные характеристики доменной границы в пластинке феррита-граната  $Cd_{0,45}Y_{2,55}F_{3,9}Ga_{1,1}O_{12}$

$h$ , мм	$4\pi I_s$ , Гс	$H_k$ , Э	$A$ , $10^{-7}$ эрг/см	$m_{гр}$ теор	$m_{гр}$ эксп	$\alpha$	$\varepsilon'$ , $10^{-7}$ Э <sup>2</sup>	$v_{\omega}$ , м/с	$v_p$ , м/с	$v_0$ , м/с	$v_p$	$v_0$	в макс- экспе- римент
				$10^{-10}$	г/см <sup>2</sup>						$A = 3 \cdot 10^{-9}$ эрг см		
4,52	132	347	1,52	0,56	0,96	0,024	0,14	105	33	9,8	46	14	20

Подвижность доменной границы может быть аналогичным образом определена из аналогичных магнитооптических измерений зависимости  $x(\omega)$  в области релаксационной частоты  $\omega_1$  [7]. Если  $\omega_1 \ll \omega_0$ , то в (5.4.4) можно пренебречь резонансным членом и получить для  $x(\omega)$  релаксационный спад в виде

$$x(\omega) = \frac{x_0}{1 + (\omega/\omega_1)^2}. \quad (5.4.11)$$

При релаксационной частоте  $\omega_1$  амплитуда раскачки границы в переменном поле уменьшается вдвое. Упругий коэффициент  $\alpha$  легко определяется из статических измерений, коэффициент трения

$\beta$  — из выражения  $\omega_1 = \alpha/\beta$ , а подвижность границы по определению

$$\eta \equiv \frac{2I_s}{\beta} = \frac{x_0 \omega_1}{H}. \quad (5.4.12)$$

На рис. 5.16 представлены экспериментальные зависимости  $x(\omega)$  для гольмиевого феррита-граната при различных температурах, а

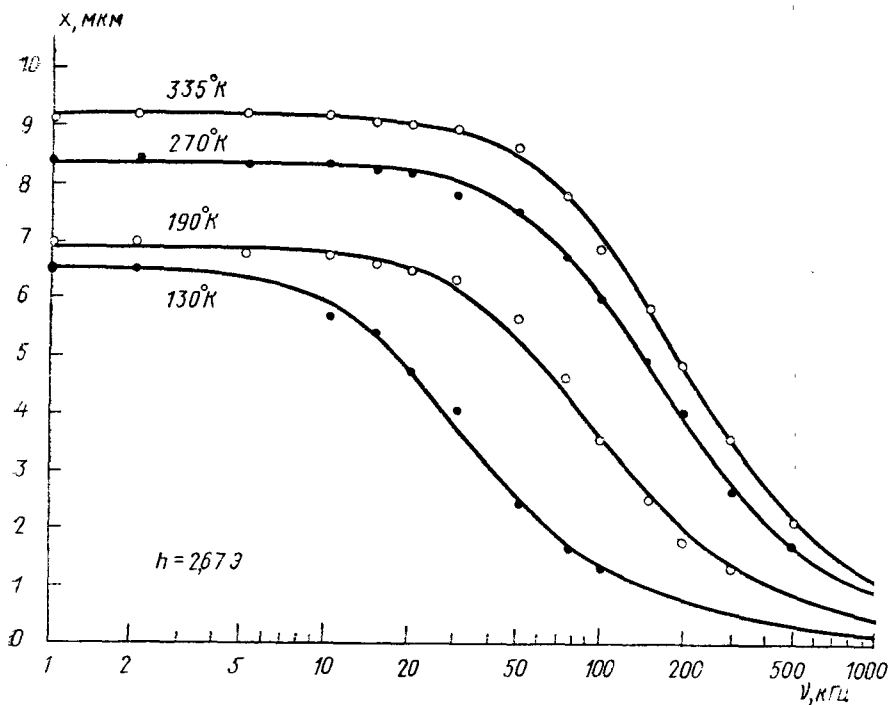


Рис. 5.16. Кривые частотной зависимости амплитуды раскачки доменной границы в  $\text{HoFeO}_3$ , полученные магнитооптическим методом

на рис. 5.17 вычисленные значения подвижностей доменных границ для различных ферритов-гранатов.

Заметим, что релаксационные спектры для магнитной восприимчивости типа представленных на рис. 5.16 являются одной из основных характеристик радиотехнических ферритов, поскольку они определяют рабочую частотную область данного материала.

Завершая рассмотрение релаксации доменной границы, напомним, что учет коэрцитивности материала (в хороших материалах при сравнительно больших внешних полях ею можно пренебречь) проводится путем вычитания из действующего поля эффективной

высоты потенциальных барьеров, критического поля  $H_0$ , или, что в данном случае то же самое, коэрцитивной силы  $H_c$ , т. е.

$$v = \eta (|H| - H_c), |H| > H_c. \quad (5.4.13)$$

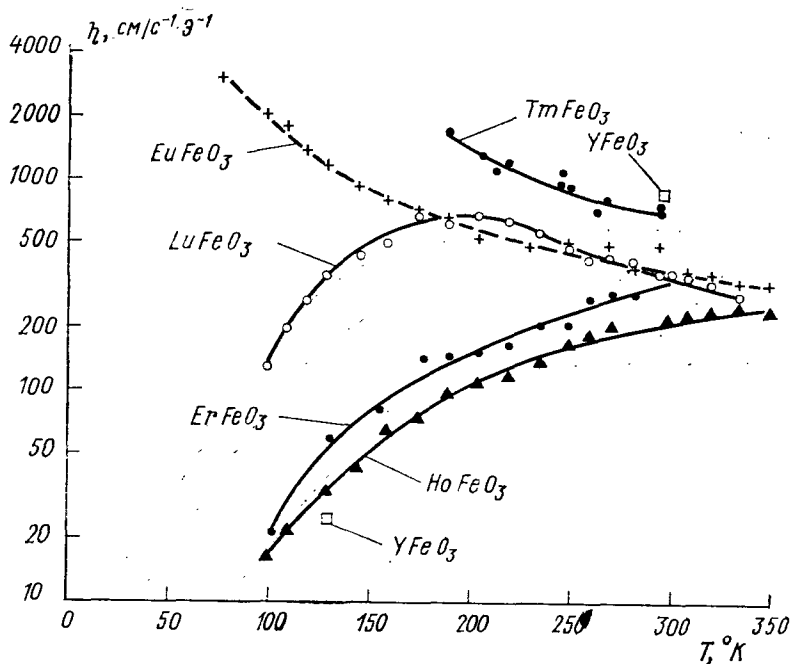


Рис. 5.17. Температурная зависимость подвижности доменных границ в ортоферритах, полученная из измерений типа представленных на рис. 5.16

В важном случае движения цилиндрического домена в неоднородном магнитном поле уравнение (5.4.13) преобразуется в

$$v = \frac{\eta'}{2} \left( |\Delta H| - \frac{8}{\pi} H_c \right), |\Delta H| > \frac{8H_c}{\pi}, \quad (5.4.14)$$

где  $\Delta H = d \frac{\partial H}{\partial x}$ ,  $d$  — диаметр ЦМД.

Очень интересен вопрос о предельной скорости движения доменной границы. Интерес к этой проблеме возрос в последнее время из-за практической важности скорости движения доменных границ в устройствах с ЦМД.

Само утверждение, что предельные режимы в скорости движения доменной границы должны существовать, т. е. что формула (3.7.18) не может остаться справедливой при сколь угодно боль-

ших  $H$ , можно сделать на основании самых общих соображений. Если вспомнить (§ 3.7), что движение доменной границы можно рассматривать как прецессию спинов, находящихся внутри доменной границы, в поле  $H_x = -4\pi I_{sx}$ , можно легко получить выражение для предельной скорости движения  $180^\circ$ -ной доменной границы  $v_{\text{крит}}$ . Понятно, что величина  $H_x$  не может превысить значения  $-4\pi I_s$ , поэтому, воспользовавшись формулами (3.7.26) и (3.7.27) и оценкой  $\theta' = \pi/\delta$ , получаем

$$v_{\text{крит}} = -\frac{\dot{\theta}}{\theta'} = \frac{\delta}{\pi} \gamma 4\pi I_s = 4\delta\gamma I_s = 4\pi\gamma I_s \sqrt{\frac{A}{K}}. \quad (5.4.15)$$

Понятно, что это — завышенное значение для критической скорости, поскольку в рассмотренном случае движущаяся граница полностью изменяет свою блоховскую структуру. Однако, во-первых, мы увидим, что реальное расчетное значение критической скорости всего в два раза меньше полученного и, во-вторых, здесь отчетливо видно, что существование критической скорости имеет не диссипативную, а гироскопическую природу.

Уокер [8] первый поставил вопрос о существовании критической скорости движения плоской бесконечной границы и получил для нее формулу

$$v_w = 2\pi\gamma I_s \sqrt{\frac{A}{K}}. \quad (5.4.16)$$

Тот факт, что численный коэффициент в (5.4.16) всего в два раза меньше по сравнению с (5.4.15), можно истолковать таким образом, что граница при скорости  $v_w$  еще сохраняет свою структуру, но составляющая намагниченности на ось  $x$  уже достигла величины, сравнимой по порядку, с  $I_s$ .

Для тонких пленок и пластинок толщиной  $h$  расчеты  $v_{\text{крит}}$  с учетом структуры границы и влияния поверхности проводили Шлеманн и Слончевский, и в результате Слончевским [9] получены формулы для пикового значения критической скорости

$$v_p = 24 \gamma A/h \sqrt{K}, \quad (5.4.17)$$

и для критической скорости в режиме установившегося движения с учетом не только вертикальных, но и горизонтальных блоховских линий (в том числе и процессов их генерации, движения и аннигиляции в границе)

$$v_0 = 7,1 \gamma A/h \sqrt{K}. \quad (5.4.18)$$

Причины, приводящие к появлению вертикальных блоховских линий в доменных границах, рассмотрены в § 3.5 и 3.6. Возможность появления в границе также и горизонтальных блоховских линий можно пояснить на примере  $180^\circ$ -ной доменной границы,

расположенной в тонкой пластинке в плоскости  $xz$  (ось  $x$  направлена вдоль границы). Ось легкой анизотропии параллельна оси  $z$ , поэтому вектор намагниченности в соседних доменах направлен вдоль  $\pm z$ . При такой геометрии в центральном сечении рассматриваемой  $180^\circ$ -ной границы вектор  $I_s$  должен был быть направлен вдоль оси  $x$ . Однако магнитные полюса соседних доменов стремятся повернуть вектор  $I_s$  доменной границы вблизи поверхности в плоскости  $xy$ . Понятно, что это может привести к образованию в границе переходного участка типа блоховской линии, но уже не вертикальной, а горизонтальной. А генерация, движение и аннигиляция таких горизонтальных блоховских линий в движущейся доменной границе, как показали расчеты Слончевского, оказывают существенное влияние на величину критической скорости ее движения.

В таблице 5.1 приведены расчетные значения  $v_w$ ,  $v_p$  и  $v_0$ , а также экспериментальное значение  $v_{\max}$ , полученное в работе [6]. Видно удовлетворительное согласие теории с экспериментом. Вместе с тем следует отметить, что экспериментальные наблюдения критических режимов движения доменных границ еще только начались и здесь много неясного. Например, в работе [10] сообщается, что в монокристаллах иттриевого ортоферрита достигнуты режимы движения границ со скоростями, значительно превышающими предельную уокеровскую скорость (5.4.16). Расчет по (5.4.16) дает для иттриевого ортоферрита значение  $v_w = 3200$  м/с. В то же время при  $H = 200$  Э получено экспериментальное значение  $v = 8300$  м/с. Наблюдался только небольшой излом линейной зависимости  $v(H)$  при  $v = 3400$  м/с ( $H = 70$  Э), который можно интерпретировать как проявление уокеровского механизма. Заметим также, что для слабых ферромагнетиков необходим учет поля Дзялошинского и по причине малости  $I_s$  уже недостаточно рассматривать прецессию спинов только в размагничивающем поле границы  $4\pi I_x$ , а необходимо учитывать и непосредственно прецессию спинов во внешнем магнитном поле  $H$  (для иттриевого ортоферрита  $4\pi I_x \sim 100$  Гс).

В заключение этого параграфа кратко рассмотрим вопрос об особенностях ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в ферромагнетиках. На первый взгляд не видно никакой связи между движением доменных границ в переменных магнитных полях и резонансной прецессией ядерного спина. Однако именно в ферромагнетиках такая связь существует. Дело в том, что для ядер, находящихся внутри движущихся доменных границ ферромагнетика, интенсивность ЯМР увеличивается примерно в  $10^5$ — $10^6$  раз, и поэтому в основном наблюдаемый сигнал ЯМР обусловлен как раз этими ядрами.

Поясним это на простой модели. Пусть образец состоит из малых сферических частиц радиуса  $r$ , каждая из которых является двухдоменной, и  $180^\circ$ -ная доменная граница разделяет частицу на две полусферы. При наложении переменного радиочастотного



поля  $H$  граница будет колебаться с амплитудой  $2x$ . Если  $x < \delta$ , где  $\delta$  — ширина границы, то угол, на который поворачивается спин, находящийся в перемагничивающемся объеме, в среднем равен

$$\theta = \frac{\pi x}{\delta}. \quad (5.4.19)$$

Из-за колебания спина на угол  $\theta$  возникает поперечная переменная, слагающая поля на ядре  $H_n^\perp$ , которая при малых  $\theta$  равна

$$H_n^\perp = H_n \theta. \quad (5.4.20)$$

Переменные поля  $H$  и  $H_n^\perp$  имеют одинаковую частоту, и их роль в ЯМР будет определяться отношением их амплитуд. Отношение  $\eta_H = H_n^\perp/H$  назовем коэффициентом усиления ЯМР по полю. Тогда из (5.4.19) и (5.4.20) получаем

$$\eta_H = \frac{H_n^\perp}{H} = \frac{\pi H_n x}{H \delta}. \quad (5.4.21)$$

Отношение  $x/H$  оценим, предполагая, что начальная восприимчивость сферических частиц равна восприимчивости формы  $1/N = 3/4\pi$  (§ 1.2). Тогда, с одной стороны,  $I = H/N$ , а с другой  $I = 3\pi r^2 x I_s / 4\pi r^3$  и  $x/H = r/\pi I_s$ . В результате

$$\eta_H = \frac{r}{\delta I_s} H_n. \quad (5.4.22)$$

Подставляя сюда значения  $H_n = 2,2 \cdot 10^5$  Э и  $I_s = 1400$  Гс для кобальта (на котором в 1959 г. Госсард и Портис впервые обнаружили ЯМР в ферромагнетиках), а также принимая  $r/\delta = 10$ , получаем  $\eta_H = 1600$ . Поскольку интенсивность поглощения мощности при наблюдении ЯМР пропорциональна квадрату амплитуды действующего радиочастотного поля, т. е. коэффициент усиления ЯМР по мощности  $\eta_p = \eta_H^2$ , получаем, что даже при учете объема, занимаемого доменной границей, сигнал ЯМР должен усилиться за счет рассмотренного эффекта более чем в  $10^5$  раз. Аналогичное усиление сигнала ЯМР в объеме домена за счет восприимчивости вращения  $\chi_a^{\text{вп}}$  также происходит, но должно иметь значительно меньшую величину.

Отметим также другую существенную особенность ЯМР в ферромагнетиках. Поскольку резонансная частота ЯМР определяется величиной постоянной слагающей действующего на ядро магнитного поля, а это поле в ферромагнетиках составляет величину  $10^5$ — $10^6$  Э, то частота ЯМР оказывается сдвинутой в длинноволновый диапазон на несколько порядков по сравнению с частотой ЯМР в неферромагнитных веществах. Экспериментальное обнаружение ЯМР в ферромагнетиках задержалось, поскольку это обстоятельство не учитывалось.

## § 5.5. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НА ОПТИЧЕСКИХ ЧАСТОТАХ

Намагниченный ферромагнетик (так же, как и диа- и парамагнитные вещества), помещенный во внешнее магнитное поле, обнаруживает свойства двойного кругового и линейного двупреломления и дихроизма. Это приводит к появлению различных магнитооптических эффектов на проходящем и отраженном поляризованном свете. Взаимодействие света с магнитоупорядоченными кристаллами отличается такими особенностями, которые дают основание выделить вопросы, относящиеся к физике магнитооптических явлений в магнитоупорядоченных кристаллах. Открытие и исследование целого ряда оптических эффектов, существующих только в магнитных кристаллах, позволяют говорить о том, что оптика магнитных кристаллов оформилась в самостоятельное направление.

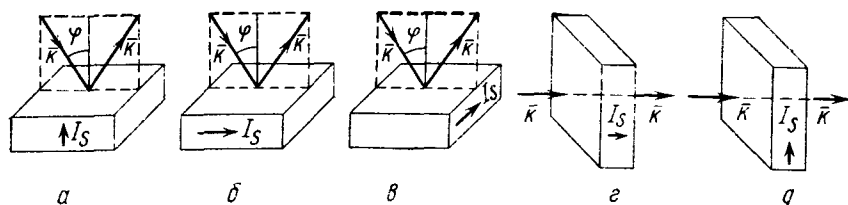


Рис. 5.18. Классификация магнитооптических эффектов в ферромагнетиках. Эффекты отражения: *a* — полярное намагничивание, *1* — полярный эффект Керра, *2* — изменение интенсивности линейно-поляризованного света; *б* — меридиональное намагничивание, *1* — меридиональный эффект Керра, *2* — изменение интенсивности линейно-поляризованного света; *в* — экваториальное (поперечное) намагничивание, *1* — экваториальный эффект Керра, *2* — ориентационный магнитооптический эффект. Эффекты прохождения: *г* — продольное намагничивание, эффект Фарадея; *д* — поперечное намагничивание, эффект Фохта

Можно на магнитооптику ферромагнетиков взглянуть и с другой стороны, как на распространение исследования динамических свойств магнитных кристаллов вплоть до частот оптического диапазона. Исследование магнитоупорядоченных кристаллов магнитооптическими методами стало за последние годы одним из популярнейших направлений в физике магнитных явлений. Наряду с этим магнитооптические методы находят все большее распространение и в технике. Этот параграф посвящен классификации магнитооптических эффектов, а следующий — способам их использования в физике и технике. Мы не будем давать ссылки на работы, которые упоминаются в обзоре [11, 12].

На рис. 5.18 представлены способы наблюдения различных магнитооптических эффектов. Можно разделить их на эффекты, наблюдающиеся на проходящем через магнитный кристалл свете, и эффекты влияния на отраженный от кристалла свет. Можно так-

же разделить магнитооптические эффекты на продольные и поперечные по характеру распространения света относительно вектора  $\mathbf{I}_s$ . К продольным относится эффект Фарадея и эффекты при полярном и меридиональном намагничивании, к поперечным — эффект Фохта и эффекты при экваториальном намагничивании. Важным является также разделение магнитооптических эффектов на четные и нечетные по  $\mathbf{I}$ . Из представленных на рис. 5.18 квадратичными по намагниченности являются эффект Фохта и ориентационный магнитооптический эффект, остальные эффекты в первом приближении зависят от намагниченности линейно.

В 1845 г. Фарадей открыл первый магнитооптический эффект, названный его именем. Эффект Фарадея обусловлен круговым дупреломлением, т. е. различием показателей преломления для лево- и правополяризованного по кругу света, что вызывает поворот плоскости поляризации и появление эллиптичности линейно-поляризованного света:

Эффект Фохта (его часто называют эффектом Коттона — Мутона) обусловлен линейным дупреломлением света, т. е. различием комплексных показателей преломления для линейно-поляризованного света с  $\mathbf{e} \parallel \mathbf{I}$  и  $\mathbf{e} \perp \mathbf{I}$ .

Полярный и меридиональный эффекты Керра выражаются во вращении плоскости поляризации и в появлении эллиптичности отраженного от магнетика линейно-поляризованного света. Они родственны эффекту Фарадея и по происхождению, поскольку обусловлены круговым дупреломлением света. Ниже мы покажем, что при полярном и меридиональном намагничивании магнитоупорядоченного кристалла можно также при определенных условиях наблюдать эффекты изменения интенсивности линейно-поляризованного света.

Экваториальный эффект Керра состоит в изменении интенсивности и сдвиге фазы линейно-поляризованного света, отраженного магнитным кристаллом.

При изменении ориентации вектора намагниченности от поперечной к продольной наблюдается также квадратичный по намагниченности эффект изменения интенсивности отраженного света — ориентационный магнитооптический эффект.

Различные магнитооптические эффекты должны быть связаны между собой, поскольку они имеют единое происхождение, обусловлены наличием кругового или линейного дупреломления света, причем линейное дупреломление должно также обязательно появляться, как эффект второго порядка при рассмотрении кругового дупреломления. В простейшем случае изотропной среды или кубического кристалла тензоры диэлектрической и магнитной проницаемости, описывающие гиротропные свойства среды, представляют собой антисимметричные тензоры второго ранга с одной комплексной недиагональной компонентой. Если эта компонента отлична от нуля в тензоре диэлектрической проницаемости, то среда называется гироэлектрической, если в тензоре магнитной

проницаемости — гиромагнитной, если в обоих — бигиротропной. Выведем формулы для магнитооптических эффектов в общем случае бигиротропной среды, а также рассмотрим вопрос о разделении giroэлектрического и гиромагнитного вкладов.

Пусть среда, намагниченная вдоль оси  $z$ , характеризуется тензорами  $\epsilon$  и  $\mu$  вида

$$(\epsilon_{ik}) = \begin{pmatrix} \epsilon & -i\epsilon M & 0 \\ i\epsilon M & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 \end{pmatrix}, \quad (\mu_{ik}) = \begin{pmatrix} \mu & -i\mu M' & 0 \\ i\mu M' & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_0 \end{pmatrix}, \quad (5.5.1)$$

где  $M = M_1 - iM_2$ ,  $M' = M'_1 - iM'_2$  — комплексные магнитооптические параметры среды, которые пропорциональны намагниченности среды, а  $\mu = \mu_1 - i\mu_2$ ,  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  — комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости среды. Будем искать решение уравнений Максвелла

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, & \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, & \operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \\ \mathbf{D} = (\epsilon) \mathbf{E}, & \mathbf{B} = (\mu) \mathbf{H}, \end{cases} \quad (5.5.2)$$

в виде плоской монохроматической волны частоты  $\omega$ :

$$\begin{aligned} H &= H_0 e^{i\omega \left( t - \frac{\alpha^*x + \beta^*y + \gamma^*z}{c} \right) \mathfrak{N}^*}, \\ E &= E_0 e^{i\omega \left( t - \frac{\alpha^*x + \beta^*y + \gamma^*z}{c} \right) \mathfrak{N}^*}. \end{aligned} \quad (5.5.3)$$

Здесь  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  — направляющие косинусы волновой нормали;  $\mathfrak{N}^* = n^* - ik^*$  — комплексный показатель преломления намагниченной среды (при  $I = 0$   $\mathfrak{N}^* \equiv \mathfrak{R} \equiv n - ik$ );  $c$  — скорость света в вакууме. Подставляя (5.5.3) в (5.5.2) и выражая  $E$  через  $H$ , получаем систему уравнений относительно  $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$ :

$$\begin{aligned} H_x - \alpha^* \Delta H &= p \left\{ B_y \left[ m'_1 + \frac{\epsilon_0}{\epsilon} (iMn_\alpha - 1) \right] + \right. \\ &\quad \left. + B_x \left[ \frac{\alpha^*}{\beta^*} m + \frac{\epsilon_0}{\epsilon} (n_\alpha - iM) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.5.4)$$

$$\begin{aligned} H_y - \beta^* \Delta H &= p \left\{ B_x \left[ m + \frac{\epsilon_0}{\epsilon} (iMn_\beta - 1) \right] + \right. \\ &\quad \left. + B_y \left[ \frac{\beta^*}{\alpha^*} m + \frac{\epsilon_0}{\epsilon} (n_\beta - iM) \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$H_z - \gamma^* \Delta H = p \left\{ i \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \left( \frac{\gamma^*}{\beta^*} B_y - \frac{\gamma^*}{\alpha^*} B_x \right) - \right. \\ \left. - \mu_0 M n_\gamma H_z \right\} M + \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{n^{*2}} H_z,$$

где

$$\Delta H = \alpha^* H_x + \beta^* H_y + \gamma^* H_z, \quad B_x = \mu H_x - i\mu M' H_y,$$

$$B_y = i\mu M' H_x + \mu H_y, \quad m = 1 - M^2, \quad n_l = \frac{1 - l^{*2}}{\alpha^* \beta^*}, \quad l = \alpha, \beta, \gamma;$$

$$p = \frac{\varepsilon^2 \alpha^* \beta^*}{\mathfrak{N}^{*2} [\varepsilon_0 \gamma^{*2} + \varepsilon (\alpha^{*2} + \beta^{*2})]}.$$

Эта система имеет отличное от нуля решение при условии равенства нулю ее определителя, откуда и получается уравнение для определения показателя преломления бигиротропной среды

$$[\varepsilon_0 \gamma^{*2} + \varepsilon (\alpha^{*2} + \beta^{*2})] [\mu_0 \gamma^{*2} + \mu (\alpha^{*2} + \beta^{*2})] \mathfrak{N}^{*4} - \\ - [\varepsilon^2 \mu_0 (1 - M^2) (\alpha^{*2} + \beta^{*2}) + \varepsilon_0 \varepsilon \mu^2 (1 - M'^2) (\alpha^{*2} + \beta^{*2}) + \\ + 2\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon \mu (1 + MM')] \mathfrak{N}^{*2} + \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon^2 \mu^2 (1 - M^2) (1 - M'^2) = 0. \quad (5.5.5)$$

Корни уравнения (5.5.5) можно найти в общем случае, т. е. при произвольных  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ .

Рассмотрим эффект Фарадея в бигиротропной среде при произвольном  $\gamma^*$ . Из (5.5.5) при условии  $M \ll 1$ ,  $M' \ll 1$  получим следующее выражение для показателя преломления:

$$\mathfrak{N}_\pm^{*2} = \varepsilon_0 \mu_0 [1 \pm \gamma^* (M - M')], \quad (5.5.6)$$

где плюс и минус, как обычно, соответствуют право- и левополяризованным эллиптическим волнам. Так как эффект Фарадея пропорционален величине  $n_+ - n_-$ , то параметры  $M$  и  $M'$  войдут в формулу для угла вращения аддитивно, и, следовательно, разделить влияние гироэлектрических и гиромангнитных свойств в этом случае невозможно. Аналогичный результат получается для полярного и меридионального эффектов Керра. Заметим, что эта группа магнитооптических эффектов, в формулах для которых параметры  $M$  и  $M'$  не разделяются, характеризуется одним общим свойством: слагающая вектора намагниченности на волновую нормаль отлична от нуля, т. е. эти эффекты являются продольными. Возможность разделения влияния параметров  $M$  и  $M'$  получается в случае поперечных магнитооптических эффектов, к рассмотрению которых мы и перейдем.

Рассмотрим отражение электромагнитной волны от бигиротропной среды, намагниченной в направлении  $z$ , перпендикулярном плоскости падения (экваториальное намагничивание). В этом случае  $\gamma = 0$ , нормальными типами волн являются  $s$ - и  $p$ -волны, что

следует из системы уравнений (5.5.4). Действительно, при  $H_z \neq 0$ ,  $H_x = H_y = 0$  ( $p$ -волна) первое и второе уравнения обращаются в тождества, а из последнего уравнения системы следует

$$n_1^2 \equiv n_p^2 = \epsilon \mu_0 (1 - M^2). \quad (5.5.7)$$

При  $H_x \neq 0 \neq H_y$ ,  $H_z = 0$  ( $s$ -волна) из первых двух уравнений системы следует, что

$$n_2^2 \equiv n_s^2 = \epsilon_0 \mu (1 - M^2). \quad (5.5.8)$$

Запишем падающую, отраженную и преломленную волны соответственно в виде

$$H_a = A e^{i\omega\tau_a}, \quad H_r = R e^{i\omega\tau_r}, \quad H_d = D e^{i\omega\tau_d},$$

где

$$\tau_a = t - \frac{\alpha_x + \beta_y}{c}, \quad \tau_r = t + \frac{\alpha_x - \beta_y}{c}, \quad \tau_d = t - \frac{\alpha_x^* + \beta_y^*}{c} \mathfrak{R}^*,$$

и учтем, что проекции напряженности магнитного поля на координатные оси выражаются через амплитуды падающих и отраженных  $s$ - и  $p$ -волн следующим образом:

$$\begin{aligned} H_x^a &= -\beta A_s e^{i\omega\tau_a}; & H_y^a &= \alpha A_s e^{i\omega\tau_a}; & H_z^a &= A_p e^{i\omega\tau_a}; \\ H_x^r &= -\beta R_s e^{i\omega\tau_r}; & H_y^r &= -\alpha R_s e^{i\omega\tau_r}; & H_z^r &= R_p e^{i\omega\tau_r}; \\ H_x^d &= D_1 e^{i\omega\tau_d}; & H_y^d &= D_2 e^{i\omega\tau_d}; & H_z^d &= D_3 e^{i\omega\tau_d}. \end{aligned} \quad (5.5.9)$$

Тогда находим выражения для тангенциальных компонент электрического поля в падающей, отраженной и преломленной волнах:

$$\begin{aligned} E_y^a &= \frac{1}{i\omega} \alpha A_p e^{i\omega\tau_a}; & E_z^a &= -\frac{1}{i\omega} A_s e^{i\omega\tau_a}; \\ E_y^r &= -\frac{1}{i\omega} \alpha R_p e^{i\omega\tau_r}; & E_z^r &= -\frac{1}{i\omega} R_s e^{i\omega\tau_r}; \\ E_y^d &= \frac{\mathfrak{R}^*}{i\omega\epsilon} \frac{\alpha^* + i\beta^* M}{1 - M^2} D_3 e^{i\omega\tau_d}; \\ E_z^d &= \frac{i\mathfrak{R}^*}{i\omega\epsilon_0} [\beta^* D_1 - \alpha^* D_2]. \end{aligned} \quad (5.5.10)$$

Условия непрерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей на границе раздела

$$\begin{aligned} E_y^a + E_y^r &= E_y^d; & E_z^a + E_z^r &= E_z^d; \\ H_y^a + H_y^r &= H_y^d; & H_z^a + H_z^r &= H_z^d \end{aligned}$$

с учетом (5.5.9) и (5.5.10) приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha A_p - \alpha R_p &= \frac{\mathfrak{N}^*}{\varepsilon} \frac{\alpha^* + i\beta^* M}{1 - M^2} D_3; \\ A_s + R_s &= \frac{\mathfrak{N}^*}{\varepsilon_0} (\beta^* D_1 - \alpha^* D_2); \\ \alpha A_s - \alpha R_s &= D_2; \quad A_p + R_p = D_3. \end{aligned} \quad (5.5.11)$$

Из (5.5.11) получаем коэффициент отражения (по амплитуде) для  $p$ -волны

$$\frac{R_p}{A_p} = \frac{\alpha n_1 - \mu_0 (\alpha^* + i\beta^* M)}{\alpha n_1^* + \mu_0 (\alpha^* + i\beta^* M)}. \quad (5.5.12)$$

Имея в виду, что из условия  $\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$  следует

$$D_1 = \frac{iM'\alpha^* - \beta^*}{\alpha^* + iM'\beta^*} D_2,$$

получаем коэффициент отражения для  $s$ -волны

$$\frac{R_s}{A_s} = \frac{\alpha n_2^* - \varepsilon_0 (\alpha^* + iM'\beta^*)}{\alpha n_2^* + \varepsilon_0 (\alpha^* + iM'\beta^*)}. \quad (5.5.13)$$

Если считать, что  $M$  и  $M' \ll 1$  и положить

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + bM^2 + \dots); \quad \mu = \mu_0 (1 - b' M'^2 + \dots), \quad (5.5.14)$$

то вместо (5.5.12) и (5.5.13) можно записать

$$\frac{R_p}{A_p} = \frac{\alpha n - \alpha^* \mu_0}{\alpha n + \alpha^* \mu_0} - 2iM \frac{\alpha \beta \mu_0}{(\alpha n + \alpha^* \mu_0)^2}; \quad (5.5.15)$$

$$\frac{R_s}{A_s} = \frac{\alpha n - \alpha^* \varepsilon_0}{\alpha n + \alpha^* \varepsilon_0} - 2iM' \frac{\alpha \beta \varepsilon_0}{(\alpha n + \alpha^* \varepsilon_0)^2}. \quad (5.5.16)$$

Изменение интенсивности отраженного света при намагничивании для  $p$ - и  $s$ -волн выразится следующим образом:

$$\delta_p = 2 \sin 2\varphi \frac{M_1 A + M_2 B}{A^2 + B^2}, \quad (5.5.17)$$

где

$$A = \varepsilon_2 \cos^2 \varphi - \mu_2 - \frac{\varepsilon_2 \sin^2 \varphi}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2},$$

$$B = \varepsilon_1 \cos^2 \varphi - \mu_1 + \frac{\varepsilon_1 \sin^2 \varphi}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2};$$

$$\delta_s = 2 \sin 2\varphi \frac{M_1' A - M_2' B}{A^2 + B^2}, \quad (5.5.18)$$

где

$$A = \mu_2 \cos^2 \varphi - \varepsilon_2 - \frac{\mu_2 \sin^2 \varphi}{\mu_1^2 + \mu_2^2},$$

$$B = \mu_1 \cos^2 \varphi - \varepsilon_1 + \frac{\mu_1 \sin^2 \varphi}{\mu_1^2 + \mu_2^2}.$$

Таким образом, мы получили формулы для экваториального эффекта Керра, которые можно использовать для определения величины гироэлектрического и гиромагнитного параметров в отдельности, поскольку они разделились в формулах (5.5.17) и (5.5.18). Однако поиски гиромагнитных эффектов — это самостоятельная сложная проблема, поскольку в подавляющем большинстве случаев магнитооптические эффекты определяются гироэлектрическими свойствами среды. Поэтому приведем сначала удобные для использования формулы для различных магнитооптических эффектов в предположении  $M' = 0$ , а затем вернемся к вопросу о тензоре магнитной проницаемости.

Для эффекта Фарадея

$$\alpha_\Phi = Re \frac{\omega}{2c} (\mathfrak{R}_- - \mathfrak{R}_+) \quad (5.5.19)$$

получаем (используя (5.5.6) при  $\gamma^* = 1$ ,  $M' = 0$ ) формулу

$$\alpha_\Phi = \frac{\tilde{\gamma}\omega}{2c} Re (\mathfrak{R} M) = \frac{\omega}{2c} (nM_1 - kM_2). \quad (5.5.20)$$

Вводя для недиагональной компоненты тензора  $\varepsilon$  в (5.5.1) обозначение

$$\varepsilon M = \varepsilon' = \varepsilon_1' - i\varepsilon_2', \quad (5.5.21)$$

можно получить из (5.5.17) следующие формулы для экваториального эффекта Керра:

$$\delta_\rho = a\varepsilon_1' + b\varepsilon_2', \quad (5.5.22)$$

где

$$a = 2 \sin 2\varphi \frac{A_1}{A_1^2 + B_1^2}, \quad b = 2 \sin 2\varphi \frac{B_1}{A_1^2 + B_1^2},$$

$$A_1 = \varepsilon_2 (2\varepsilon_1 \cos^2 \varphi - 1), \quad B_1 = (\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2) \cos^2 \varphi + \varepsilon_1 - \sin^2 \varphi.$$

Приведем без вывода полученные аналогичным образом формулы для других магнитооптических эффектов. Вращение плоскости поляризации при полярном эффекте Керра

$$\alpha_{s,p}'' = a_{s,p} \varepsilon_1' + b_{s,k} \varepsilon_2', \quad (5.5.23)$$



где

$$a_{s,p} = - \frac{\cos \varphi [\varepsilon_2 (n \cos \varphi \pm \sin^2 \varphi) + (\varepsilon_1 - 1) k \cos \varphi]}{[(\varepsilon_1 - 1)^2 + \varepsilon_2^2] [(n \cos \varphi \pm \sin^2 \varphi)^2 + k^2 \cos^2 \varphi]},$$

$$b_{s,p} = \frac{\cos \varphi [(\varepsilon_1 - 1) (n \cos \varphi \pm \sin^2 \varphi) - \varepsilon_2 k \cos \varphi]}{[(\varepsilon_1 - 1)^2 + \varepsilon_2^2] [(n \cos \varphi \pm \sin^2 \varphi)^2 + k^2 \cos^2 \varphi]}. \quad (5.5.24)$$

Вращение плоскости поляризации при меридиональном эффекте Керра

$$\alpha_{s,p}^M = \alpha_{s,p} \varepsilon_1' + b_{s,p} \varepsilon_2'; \quad (5.5.25)$$

$$a_{s,p} = \frac{\sin 2\varphi [\varepsilon_2 (n \sin^2 \varphi \pm \varepsilon_1 \cos \varphi) + \varepsilon_1 (k \sin^2 \varphi \pm \varepsilon_2 \cos \varphi)]}{2 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) [(n \cos \varphi \pm 1)^2 + k^2 \cos^2 \varphi] [(\cos \varphi \mp n)^2 + k^2]}, \quad (5.5.26)$$

$$b_{s,p} = \frac{\sin 2\varphi [\mp \varepsilon_1 (\varepsilon_1 \cos \varphi \pm n \sin^2 \varphi) \pm \varepsilon_2 (\varepsilon_2 \cos \varphi \pm k \sin^2 \varphi)]}{2 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) [(n \cos \varphi \pm 1)^2 + k^2 \cos^2 \varphi] [(\cos \varphi \mp n)^2 + k^2]}.$$

Приведенные выше формулы определяют величину поворота плоскости поляризации линейно-поляризованного света при намагничивании образца. Интенсивность отраженного света при этом не изменяется. Оказалось [13], что если плоскость поляризации линейно-поляризованного света занимает некоторое промежуточное положение между  $p$ - и  $s$ -поляризациями, то интенсивность отраженного света изменяется уже в линейном приближении по  $I$ . Соответствующие формулы для этих эффектов имеют вид:

$$\delta_{\text{пол}}^{45^\circ} = \sin 2\varphi \sin \varphi \frac{M_2 q}{(q + \cos^2 \varphi) (q \cos^2 \varphi + 1) - 4n^2 \cos^2 \varphi} \equiv \frac{m}{C},$$

$$\delta_{\text{пол}}^\theta = \sin 2\theta \frac{m}{C - D \cos 2\theta}, \quad (5.5.27)$$

$$\delta_{\text{мер}}^{45^\circ} = \sin 2\varphi \cos \varphi \frac{(n^2 - k^2 - 1) M_2 - 2nkM_1}{(\cos^2 \varphi + q) (q \cos^2 \varphi + 1) - 4n^2 \cos^2 \varphi} \equiv \frac{m'}{C},$$

$$\delta_{\text{мер}}^\theta = \sin 2\theta \frac{m'}{C - D \cos 2\theta}, \quad (5.5.28)$$

где  $q = n^2 + k^2$ ,  $D = \sin 2\varphi \sin \varphi n (q - 1)$ ,  $\theta$  — угол отклонения плоскости поляризации от  $p$ -компоненты.

Перейдем теперь к магнитооптическим эффектам, пропорциональным квадрату намагниченности. Эффект Фохта ((5.5.7), (5.5.8)) мы рассматривать не будем. Это малый эффект второго порядка по  $M$ , сопутствующий эффектам первого порядка аналогично тому, как поперечный эффект Зеемана сопутствует продольному (эта аналогия имеет глубокий физический смысл, иногда полезно рассматривать магнитооптические эффекты как следствие эффекта Зеемана). Наиболее интересными оказались квадратичные магнитооптические эффекты, обусловленные другими физиче-

скими причинами, поскольку, во-первых, они могут достигать большой величины и, во-вторых, с их помощью можно изучать другие особенности строения магнитных кристаллов и их взаимодействия со светом.

Например, при повороте вектора  $I$  на  $90^\circ$  от экваториального намагничивания к меридиональному (см. рис. 5.18) возникает ориентационный магнитооптический эффект, т. е. квадратичное по намагниченности изменение интенсивности отраженного света, обусловленное (см. § 2.7) изменением электронной структуры ферромагнетика за счет спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрим анизотропию ориентационного эффекта [14]. Перепишем формулы для  $\varepsilon$  (5.5.7) в следующем виде:

$$\begin{aligned}\varepsilon_p &= n_{\perp}^{*2} = \varepsilon \mu_0 (1 - M^2) = n_0^2 [1 + (1 - f) M^2], \\ \varepsilon_s &= n_z^{*2} = \varepsilon_0 \mu_0 = n_0^2.\end{aligned}\quad (5.5.29)$$

Таким образом, линейное двупреломление, возникшее благодаря намагничиванию кубического кристалла, определяется квадратичной по  $I$  добавкой в  $n_{\perp}^2$ . Подставляя  $\Delta n_{\perp}$  в (5.5.15), можно выделить члены второго порядка по  $M$  и в результате получить формулу для интересующего нас изменения интенсивности отраженного света (при условии  $\alpha^* \equiv \cos \psi = 1$ )

$$\delta^{(2)} = Re \left( \frac{4a \Delta n_{\perp}}{\alpha^2 n_0^2 - 1} \right). \quad (5.5.30)$$

Используя это выражение, можно записать ориентационный эффект таким образом:

$$\delta_{op} = (\Delta n_{\perp} - \Delta n_{\parallel}) f(n_0, \varphi), \quad (5.5.31)$$

где  $\Delta n_{\perp}$  и  $\Delta n_{\parallel}$  — соответствующие изменения показателя преломления при экваториальном и меридиональном намагничивании, а  $f(n_0, \varphi)$  от  $I$  не зависит. Задавая направление намагниченности в плоскости  $(l, m, n)$  по отношению к кристаллографическим осям направляющими косинусами  $\alpha_i$  и  $\gamma_i$  соответственно для экваториального и меридионального случаев, запишем (5.5.31) в виде

$$\delta_{op}^{[\alpha_i]} = (\Delta n_{\alpha_i \gamma_i} - \Delta n_{\gamma_i \alpha_i}) f(n_0, \varphi). \quad (5.5.32)$$

Для каждого  $\Delta n$  в (5.5.32), как и для любого четного по намагниченности эффекта, справедлив закон анизотропии (3.3.13), т. е.

$$\begin{aligned}\Delta n_{\alpha_i \beta_i} &= \frac{3}{2} (\Delta n_{\parallel})_{100} \left\{ \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right\} - \\ &- 3 (\Delta n_{\parallel})_{111} \{ \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 \},\end{aligned}\quad (5.5.33)$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — направляющие косинусы векторов  $\mathbf{I}$  и напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  световой волны, а  $(\Delta n_{\parallel})_{100}$  и  $(\Delta n_{\parallel})_{111}$  — изменение  $n$  для световой волны с  $E \parallel I$  для осей  $[100]$  и  $[111]$ . Подставляя теперь  $\Delta n$  из (5.5.33) в (5.5.32), получим выражение для  $\delta_{ор}$  в любом кристаллографическом направлении  $\alpha_i$ , т. е. при переориентации вектора  $\mathbf{I}$  от направления  $\alpha_i$  к перпендикулярному направлению  $\gamma_i$

$$\delta_{ор(i,m,n)}^{[\alpha_i]} = -\delta_{ор(100)}^{[001]} \{ \gamma_1^2 (\alpha_1^2 - \gamma_1^2) + \gamma_2^2 (\alpha_2^2 - \gamma_2^2) + \gamma_3^2 (\alpha_3^2 - \gamma_3^2) \} - 2\delta_{ор(100)}^{[110]} \{ \gamma_1 \gamma_2 (\alpha_1 \alpha_2 - \gamma_1 \gamma_2) + \gamma_2 \gamma_3 (\alpha_2 \alpha_3 - \gamma_2 \gamma_3) + \gamma_1 \gamma_3 (\alpha_1 \alpha_3 - \gamma_1 \gamma_3) \}, \quad (5.5.34)$$

где коэффициенты

$$\delta_{ор(100)}^{[001]} = -3 (\Delta n_{\parallel})_{100} f(n_0, \varphi) / 2$$

$$\delta_{ор(100)}^{[110]} = -3 (\Delta n_{\parallel})_{111} f(n_0, \varphi) / 2$$

соответствуют ориентационному эффекту, измеренному для осей  $[001]$  и  $[110]$  в плоскости  $(110)$ . На рис. 5.19 приведено сравнение экспериментальных измерений анизотропии  $\delta_{ор}$  в плоскости  $(110)$  с расчетом по (5.5.34). Линейный по намагниченности экваториальный эффект Керра в первом приближении изотропен.

Таким образом, квадратичные магнитооптические эффекты могут быть резко анизотропными и даже изменять знак при переходе от одной кристаллографической оси к другой. Кроме того, квадратичный эффект  $\delta_{ор}$  сравним по порядку величины с линейным экваториальным эффектом Керра  $\delta_{ЭК}$ . Еще более ярко это обстоятельство выступило при изучении линейного дупреломления света, проходящего через намагниченный кристалл. Смоленский с сотрудниками [15] показали, что в ферритах-гранатах и других ферритмагнетиках и слабых ферромагнетиках

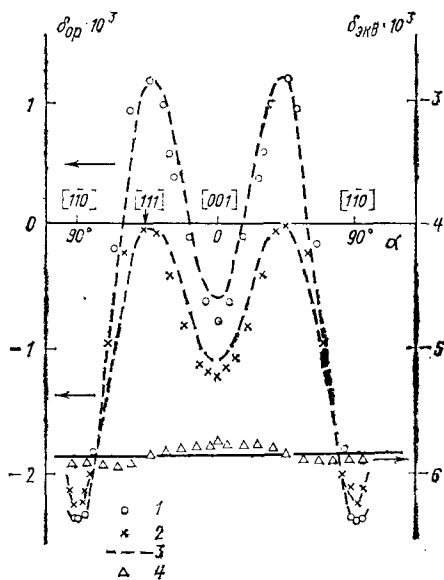


Рис. 5.19. Анизотропия ориентационного магнитооптического эффекта в плоскости  $(110)$  для двух длин волн: 1 — 0,31 эВ, 2 — 0,7 эВ, 3 — значения ОМЭ, рассчитанные по формуле (5.5.34), 4 — экваториальный эффект Керра,  $h\omega = 0,7$  эВ,  $\varphi = 80^\circ$

магнитное линейное двупреломление света может даже превосходить по величине круговое двупреломление, приводящее к эффекту Фарадея (табл. 5.2). Затем Боровик-Романов с сотрудниками [16] исследовали антиферромагнитные кристаллы и также нашли большое линейное двупреломление, возникающее благодаря их магнитному упорядочению. Следует обратить внимание на то, что основным в линейном магнитном двупреломлении некубических антиферромагнетиков оказался вклад изотропного члена, пропорционального квадрату вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$ . Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее на примере фторидов группы железа типа  $\text{MnF}_2$  (пространственная группа  $D_{4h}$ ).

Таблица 5.2

Линейное и круговое двупреломление света в магнитных кристаллах

	$T_N, ^\circ\text{K}$	$T_{\text{экср}}, ^\circ\text{K}$	Длина волны, $\lambda$ , мкм	Двупреломление Фохта		Эффект Фарадея	
				$\Delta n \cdot 10^5$	град/см	$\Delta n \cdot 10^5$	град/см
EuSe	7	4,2	0,75	1150	$5,5 \times 10^4$	5900	$14 \times 10^4$
EuO	69	4,2	10,6	1070	3600	400	660
RbNiF <sub>3</sub>	139	77	0,55	2,2	142	3	95
RbFeF <sub>3</sub>	102	77	0,56	25	1600	22	680
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	950	295	1,15	21	657	2,5	40
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	550	295	1,15	4	125	16	260
Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	568	77	1,15	72	2250	120	1900

Из соображений симметрии, используя инварианты относительно преобразований симметрии группы  $D_{4h}$ , можно записать выражение для плотности внутренней электромагнитной энергии для антиферромагнитных фторидов в виде [16]

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{1}{8\pi} [\lambda_1 E_z^2 L^2 + \lambda_2 (E_x^2 + E_y^2) L^2 + \lambda_3 E_z^2 L_z^2 + \\ + \lambda_4 (E_x^2 + E_y^2) L_z^2 - \lambda_5 E_z L_z (E_x L_x - E_y L_y) + \lambda_2 E_x L_y L_x L_y + \\ + \lambda_6 (E_x^2 - E_y^2) (L_x^2 - L_y^2)]. \end{aligned} \quad (5.5.35)$$

Ось  $Z$  направлена по оси четвертого порядка  $[001]$ , оси  $X$  и  $Y$  — по осям второго порядка  $[100]$  и  $[010]$ ,  $E_a$  — компоненты электрического поля падающей волны,  $\lambda_n$  — магнитооптические коэффициенты. В выражении (5.5.35) не учитываются члены, зависящие от  $m$ , т. е. предполагается, что двупреломление в антиферромагнетиках определяется в первую очередь вектором антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$ , поскольку величина  $m$  на два-три порядка меньше величины  $L$ . Заметим, что, как и в предыдущем случае ориентационного эффекта, при получении инвариантов типа (5.5.35) для конкретных кристаллов можно воспользоваться имеющимися в литературе выражениями для магнитоупругой энергии, нужно только

произвести замену компонент тензора деформаций  $e_{ik}$  на произведения  $E_i \cdot E_k$ .

Дифференцируя  $\mathcal{E}$  по  $E_i, E_k$ , находим компоненты тензора диэлектрической проницаемости

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{\perp}^0 + 2\lambda_2 L^2 + 2\lambda_4 L_z^2 + 2\lambda_8 (L_x^2 - L_y^2), \\ \varepsilon_{yy} &= \varepsilon_{\perp}^0 + 2\lambda_2 L^2 + 2\lambda_4 L_z^2 - 2\lambda_8 (L_x^2 - L_y^2), \\ \varepsilon_{zz} &= \varepsilon_{\parallel}^0 + 2\lambda_1 L^2 + 2\lambda_3 L_z^2, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \lambda_2 L_x L_y, \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} &= \frac{1}{2} \lambda_5 L_z L_x, \quad \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \lambda_5 L_z L_y. \end{aligned} \quad (5.5.36)$$

Здесь  $\varepsilon_{\perp}^0$  и  $\varepsilon_{\parallel}^0$  — главные диэлектрические проницаемости данного одноосного кристалла в парамагнитном состоянии.

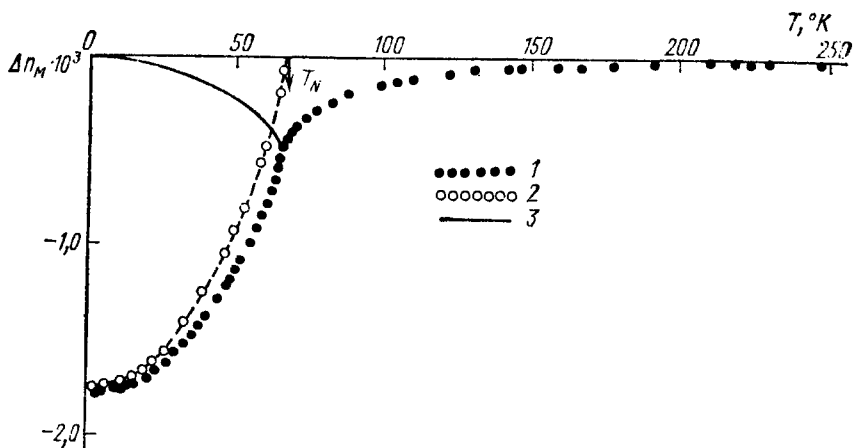


Рис. 5.20. 1 — температурная зависимость магнитного двупреломления в  $MnF_2$ , 2 — зависимость квадрата намагниченности подрешеток от температуры из экспериментов по ЯМР, 3 — разность этих величин

Если в (5.5.35) учитывать только изотропнообменные члены, то, как видно из (5.5.36), кристалл и при переходе в магнитоупорядоченное состояние остается оптически одноосным, причем возникающее изотропное магнитное двупреломление пропорционально квадрату вектора антиферромагнетизма

$$\Delta n_M^{\text{изотр}} = L^2 \left( \frac{\lambda_1}{n_{\parallel}^0} - \frac{\lambda_2}{n_{\perp}^0} \right). \quad (5.5.37)$$

Возвращаясь опять к аналогии с магнитоупругими эффектами, можно заметить, что это явление аналогично спонтанному изотропному изменению размеров кристалла при его переходе из парамаг-

нитного в ферромагнитное состояние, которое Н. С. Акулов назвал термострикцией. На рис. 5.20 представлена температурная зависимость  $\Delta n_M$  для  $MnF_2$ , полученная из экспериментальных данных [16] после выделения вклада, связанного с термическим расширением кристалла. Для  $MnF_2$  величина естественного двупреломления  $\Delta n = n_{\perp}^0 - n_{\parallel}^0 = 1,499 - 1,472 = 0,027$ . Из рис. 5.20 видно, что изотропное магнитное двупреломление довольно велико при сравнении его с естественным.

Анализ выражений (5.5.36) в общем случае позволяет получить выводы о характере анизотропного магнитного двупреломления, возникающего при повороте вектора  $\mathbf{L}$ , которое также наблюдалось экспериментально, и об оптической двуосности кристалла магнитного происхождения. Заметим, что если вектор  $\mathbf{L}$  направлен вдоль оси [001] кристалла  $MnF_2$ , то и учет анизотропных по  $\mathbf{L}$  членов в (5.5.36) не приводит к двуосности кристалла, а только изменяют вид формулы (5.5.37) за счет появления членов с  $\lambda_3$  и  $\lambda_4$  ( $\lambda_1$  заменяется на  $\lambda_1 + \lambda_3$ , а  $\lambda_2$  — на  $\lambda_2 + \lambda_4$ ). На этом мы закончим рассмотрение магнитооптических эффектов, связанных с тензором диэлектрической проницаемости, и вернемся к вопросу о гиромагнитных оптических эффектах в магнитных кристаллах.

Вопрос об отличной от нуля недиагональной компоненте тензора  $\mu' \equiv \mu M'$  в (5.5.1) в физическом смысле формулируется так: можно ли намагнитить кристалл магнитным полем световой волны? Мы покажем, что ответ на этот вопрос положителен, причем эффекты, связанные с магнитной восприимчивостью ферромагнетика на оптических частотах, удалось наблюдать как на ферродиелектриках — прозрачных кристаллах, так и на ферромагнитных металлах (при отражении света).

При измерении магнитной восприимчивости ферродиелектриков — ферритов-гранатов — было использовано то обстоятельство, что в области прозрачности ферритов-гранатов, т. е. на большом удалении от линий поглощения ионов  $Fe^{3+}$  или редкоземельных ионов, можно свести к минимуму гироэлектрический вклад в эффект Фарадея и по измеренной величине  $\alpha_f$  определить магнитную восприимчивость феррита-граната в оптическом диапазоне частот. Связь между  $\alpha_f$  и  $\kappa$  можно получить из решений уравнения Ландау — Лифшица для восприимчивости при ферромагнитном резонансе. Из (5.1.11), полагая  $\omega \gg \omega_0$ , получаем

$$\kappa_{\pm} = \mp \gamma I_s / \omega, \quad (5.5.38)$$

и затем, используя (5.5.19), находим

$$\alpha_f = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon} \omega}{c} (\kappa_- - \kappa_+) = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon}}{c} \gamma I_s. \quad (5.5.39)$$

Таким образом,  $\alpha_f$  не зависит от  $\omega$  и, определяя экспериментально независящую от частоты часть  $\alpha_f$ , можно измерить величину магнитной восприимчивости для право- и левополяризованных элек-

ромагнитных волн в оптической области частот, или, что то же самое, величину  $\kappa_{xy} = i \frac{1}{2}(\kappa_+ - \kappa_-) = -i \frac{\gamma I_s}{\omega} = -i\kappa'$ . Измерить диагональную компоненту магнитной восприимчивости  $\kappa_{xx}$  в оптической области частот значительно труднее, поскольку  $\kappa_{xx} = \frac{\kappa_+ + \kappa_-}{2} = -\frac{\omega_0 \gamma I_s}{\omega^2}$  обратно пропорционально  $\omega^2$ .

Аналогичный расчет для двухподрешеточного ферритмагнетика при  $\omega \gg \omega_0, \omega_{обм}$  приводит к формуле

$$\alpha_{\Phi} = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon}}{c} (\gamma_1 I_1 - \gamma_2 I_2), \quad (5.5.40)$$

где  $I_1$  и  $I_2$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — соответственно намагниченности и  $\gamma$ -факторы железной и редкоземельной подрешеток феррита-граната. Перепи-сывая эту формулу в виде

$$\alpha_{\Phi} = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon}}{c} \left[ \gamma_{эфф} I - \frac{\gamma_{эфф} I_1 I_2 (\gamma_1 - \gamma_2)^2}{\gamma_1 \gamma_2 I} \right], \quad (5.5.41)$$

где  $I = I_1 - I_2$ ,  $\gamma_{эфф} = \frac{I_1 - I_2}{I_1/\gamma_1 - I_2/\gamma_2}$ ,

мы видим, что  $\alpha_{\Phi}$  определяется как вкладом ферритмагнитного (первое слагаемое), так и вкладом обменного резонансов.

На рисунке 5.21 приведены экспериментальные зависимости  $\alpha_{\Phi}(\lambda)$  в ближней инфракрасной области для различных ферритов-гранатов. Частотно-независимый эффект Фарадея — это следствие прецессии спина под действием магнитного вектора световой волны, т. е. следствие магнитной восприимчивости на оптических частотах. Увеличение эффекта в коротковолновой области обуслов-

Таблица 5.3

Частотно-независимый эффект Фарадея в ферритах-гранатах

Феррит-гранат	n	Основной уровень иона		H, Э	$\epsilon_{эфф}$	Теория, град/см		эксперимент $\alpha_{\Phi}$
		подрешет-ка 1	подрешет-ка 2			$\alpha_{\Phi}$ с учетом ферри-магнитного резонанса	$\alpha_{\Phi}$ с учетом ферри-магнитного и обменного резонансов	
$Y_3Fe_5O_{12}$	2,2	$^6S_{5/2}$	—	2400	2,0	63	—	61
				2400		84	—	68*
				2800		84	—	74*
$Ho_3Fe_5O_{12}$	2,2	$^6S_{5/2}$	$^6I_6$	2400	8,5	117	41	42
$Er_3Fe_5O_{12}$	2,2	$^6S_{5/2}$	$^4I_{15/2}$	2400	3,1	63	50	47

\* при  $T = 77^\circ K$

лено вкладом гирозлектрических свойств среды, следовательно, в области 3—5 мкм мы имеем бигиротропную среду с примерно равными вкладами недиагональных компонент тензоров  $\epsilon$  и  $\mu$ . Из табл. 5.3 видно хорошее согласие экспериментальных значений  $\alpha_{\phi}$  с рассчитанными по формулам (5.5.39) и (5.5.41). Частотно-

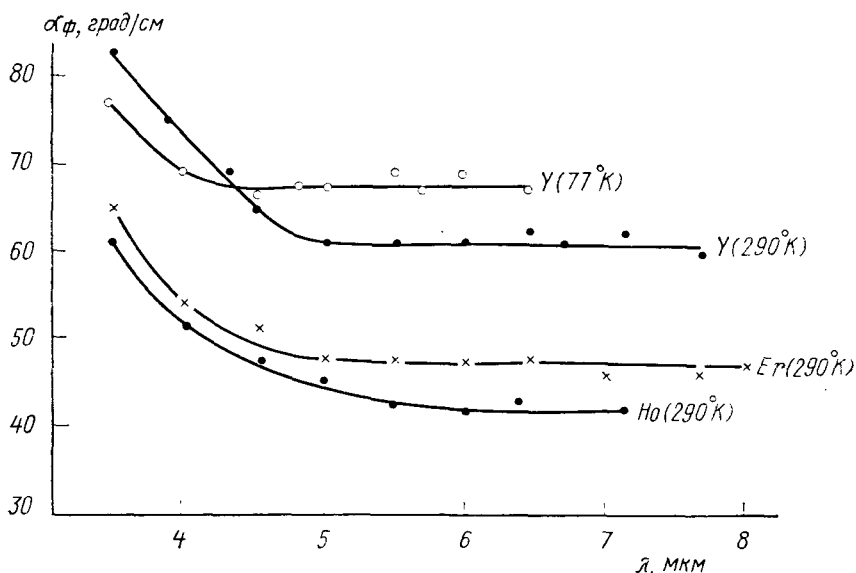


Рис. 5.21. Эффект Фарадея в ферритах-гранатах иттрия, эрбия и гольмия в инфракрасной области спектра

независимый эффект Фарадея наблюдался для многих других ферромагнитных и даже антиферромагнитных и парамагнитных кристаллов.

Измерение оптической магнитной восприимчивости на ферромагнитных металлах можно провести, используя разделение гирозлектрического и гиромангнитного вкладов в экваториальный эффект Керра для  $p$ - и  $s$ -компонент линейно-поляризованного света. В случае экваториального эффекта уже не происходит компенсации зависимости  $\kappa_{\pm}$  от  $\omega$  в (5.5.38), и поэтому гиромангнитный эффект очень мал по величине. Тем не менее он был обнаружен и изменен. Подставляя (см. (5.5.38))

$$\mu' = \frac{4\pi}{2} (\kappa_+ - \kappa_-) = \frac{4\pi\gamma I_s}{\omega} \quad (5.5.42)$$

в (5.5.16) с учетом  $\mu_1=1$ ,  $\mu_2=0$ , находим формулу для экваториального эффекта Керра для  $s$ -компоненты



$$\delta_s = -\sin 2\varphi \frac{8\pi\gamma\epsilon_2}{(1 - \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} \cdot \frac{I_s}{\omega}. \quad (5.5.43)$$

Расчет по этой формуле дает для ферромагнитного железа в видимой и ближней инфракрасной области спектра  $\delta_s \sim 10^{-5}$ . Измерения подтвердили это предсказание теории [12], и это показывает, что эффект на  $s$ -компоненте действительно вызван намагничиванием железа магнитным полем световой волны. Для оптической магнитной проницаемости расчет по формуле (5.5.42) дает при  $\lambda = 0,6328$  мкм значение  $1,18 \cdot 10^{-4}$  и при  $\lambda = 0,435$  мкм значение  $0,81 \cdot 10^{-4}$ , а экспериментальные значения  $\mu'$  равны соответственно  $(1,14 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$  и  $(0,66 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$ , т. е. теория хорошо согласуется с экспериментом. Вместе с тем приведенные цифры показывают, что магнитная проницаемость ферромагнетиков на оптических частотах не столь уж мала—порядка магнитной проницаемости парамагнетиков в статических магнитных полях.

### § 5.6. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ МАГНИТООПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В этом параграфе на нескольких конкретных примерах будут продемонстрированы возможности и некоторые результаты применения магнитооптических методов и использования магнитооптических эффектов в физических исследованиях и технических приложениях.

**Магнитооптическая спектроскопия ферродиелектриков и ферромагнитных металлов.** Основным применением магнитооптических методов в физике магнитоупорядоченных кристаллов является исследование энергетического спектра магнитоактивных ионов в ферромагнитных и антиферромагнитных диэлектриках, а также изучение электронной структуры ферромагнитных металлов и сплавов. Собственно говоря, новый интенсивный этап в развитии магнитооптики ферромагнетиков и начался в 50-х годах с появления этого направления исследований.

Дело в том, что «классический» этап развития магнитооптики завершился в начале века созданием феноменологической теории магнитооптических эффектов для гироэлектрической среды и ее экспериментальной проверкой на отдельных длинах волн в основном видимого диапазона света. Затем наступил длительный перерыв в развитии магнитооптических исследований магнитоупорядоченных кристаллов. Вопрос о физическом применении магнитооптических методов для спектроскопии магнитных кристаллов был поставлен в связи с тем, что наиболее важные для ферромагнетизма межзонные интервалы, интервалы между энергетическими уровнями, обменные, спин-орбитальные расщепления уровней попадают как раз в оптическую область спектра, и это делает магнитооптические методы очень перспективными для изучения основных взаимодействий, ответственных за происхождение

ферромагнетизма [12]. Для этого пришлось измерить магнитооптические спектры магнетиков в широкой области частот инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазонов.

Принципиальная сторона применения магнитооптических методов для указанных выше целей совершенно ясна. Это — обычная спектроскопическая методика: на кривых частотной зависимости самих магнитооптических эффектов или лучше на определенных из них кривых недиагональных компонент тензора  $\epsilon$  обнаруживают некоторые особенности, которые затем отождествляются с определенными оптическими переходами, допустимыми в рамках рассчитанных энергетических спектров кристалла. При сравнении с обычными оптическими магнитооптические методы имеют два существенных преимущества. Во-первых, магнитооптические методы чувствительны к знаку спина, т. е., например, для ферромагнитного металла они в принципе позволяют выяснить, к какой спиновой подзоне относится данный переход. Во-вторых, магнитооптический метод является по существу своему дифференциальным или модуляционным методом измерения спектров, а дифференциальные методы имеют на два-три порядка большую чувствительность в определении собственных частот, чем обычные статические.

На рис. 5.22 приведена кривая частотной зависимости ориентационного магнитооптического эффекта, измеренная на поверхности (100) монокристалла никеля. На кривой видно большое количество особенностей, сравнительно узких и резких максимумов, смен знака эффекта и т. д.

В связи с этим заметим, что до самого последнего времени высказывались мнения, что из оптических спектров металла нельзя будет извлечь никакой информации о его зонной структуре вследствие «размытия» спектров, возникающего благодаря тому, что каждой частоте соответствуют возможные оптические переходы в различных областях зоны Бриллюэна. Однако затем была обоснована возможность наблюдения особенностей, связанных с переходами в окрестности критических точек Ван-Хова, с переходами между «параллельными» зонами, а также с началом или концом переходов к уровню Ферми.

Пример ориентационного эффекта является наиболее ярким в этом отношении. Оптические переходы, с которыми связан ориентационный эффект, «локализованы» в относительно узких частотных интервалах, поскольку поворот вектора  $\mathbf{I}$  особенно сильно влияет на зонную структуру металла только в окрестности вырожденных энергетических зон, вырождение которых может быть снято спин-орбитальным взаимодействием, а таких мест в зоне Бриллюэна не так уж много: это некоторые линии и точки высокой симметрии и некоторые точки случайного вырождения — пересечения кривых  $E(k)$  (см. § 2.7). Именно к последнему типу, по видимому, относятся переходы, связанные с двумя острыми максимумами ориентационного эффекта, наблюдающимися при 0,3 и 1,1 эВ (рис. 5.22), причем первый из них непосредственно опреде-

ляет величину обменного расщепления  $3d$ -зон ферромагнитного никеля. Для изучения электронной структуры ферромагнитных металлов и сплавов широко использовались также измерения экваториального эффекта Керра и определенные из магнитооптических измерений недиагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости.

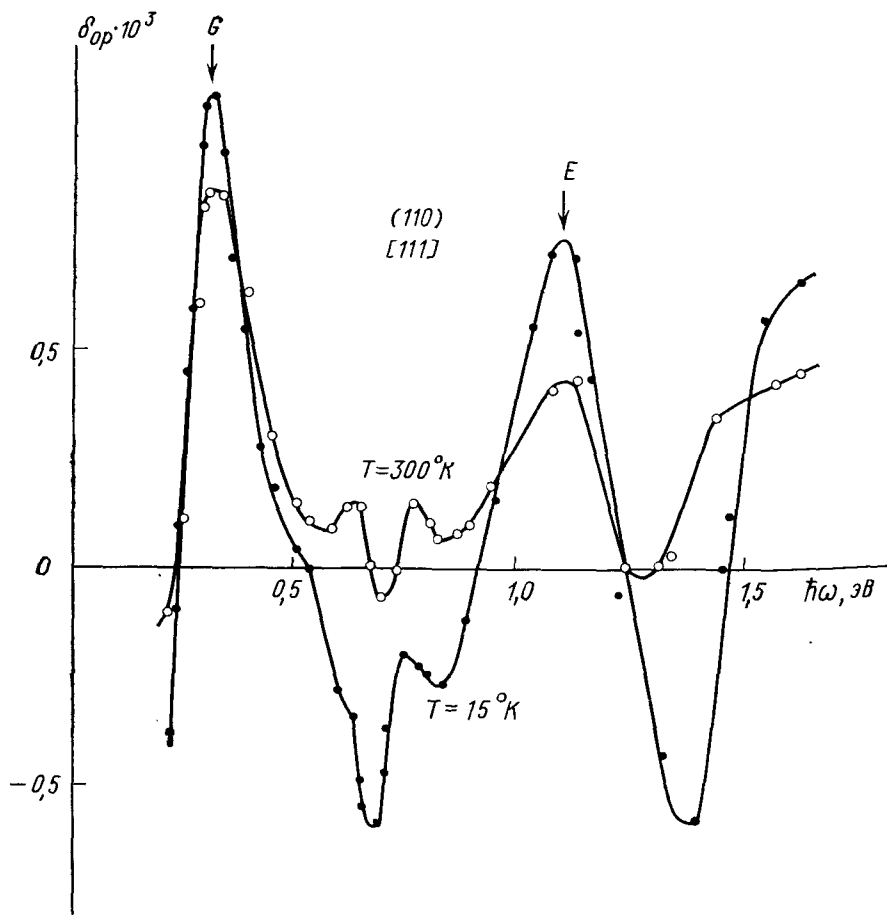
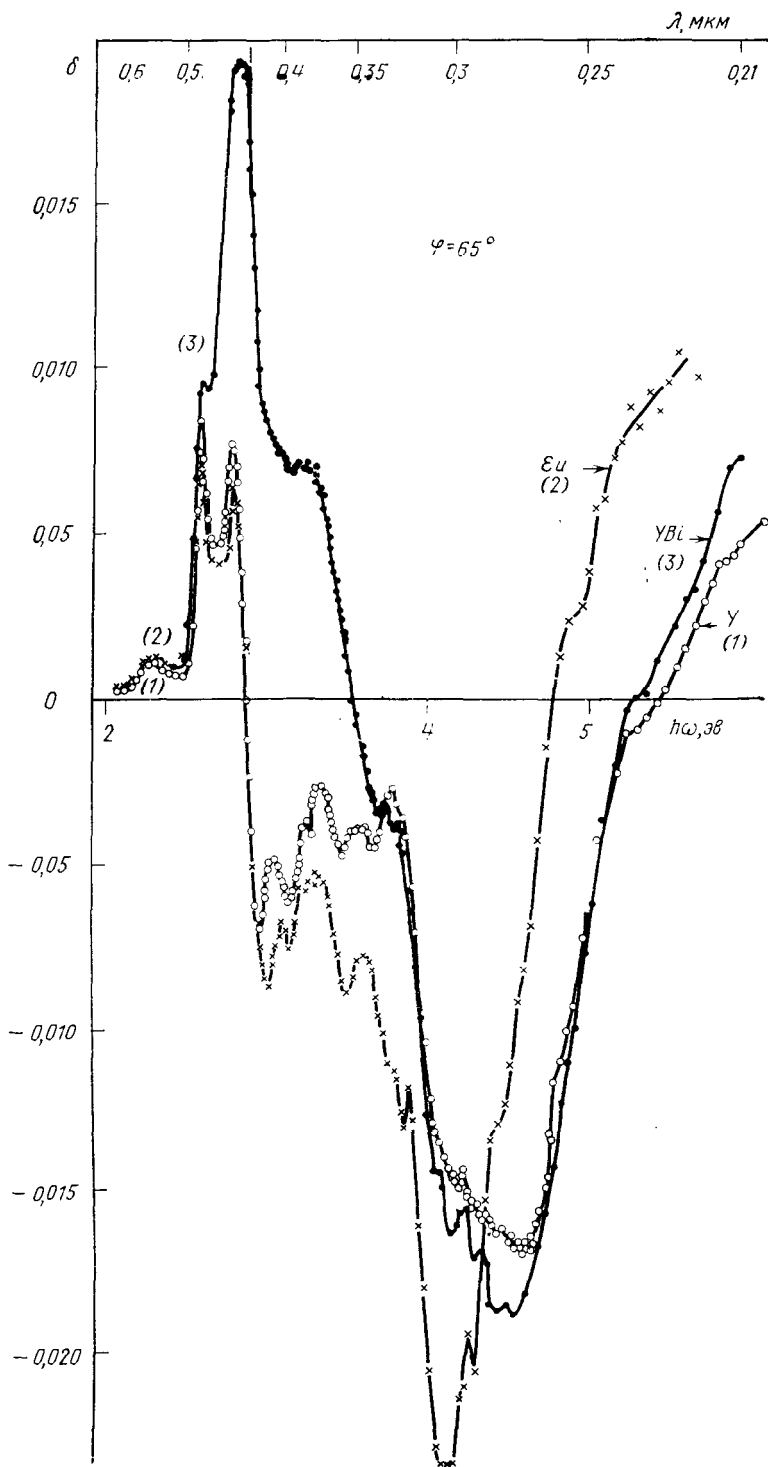


Рис. 5.22. Ориентационный магнитооптический эффект для монокристалла Ni в плоскости (110) при двух температурах

На рис. 5.23 приведены частотные зависимости экваториального эффекта Керра для трех ферритов-гранатов в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Хотя наиболее интересные практические применения ферромагнитных диэлектриков ожидаются в их области прозрачности (см. ниже), исследование магнитооптических



эффектов отражения на этих же кристаллах представляет большой интерес. В этой области лежат первые разрешенные интенсивные оптические переходы, изучение которых должно привести к расшифровке электронной структуры ферромагнитных диэлектриков и к пониманию их магнитооптических свойств, в том числе и в области их прозрачности, т. е. в видимой и инфракрасной области спектра.

Например, если отождествить максимумы на кривых для стехиометрических ферритов-гранатов с первыми разрешенными молекулярно-орбитальными переходами в тетраэдрических комплексах (рис. 5.23), то появляется интересная возможность объяснить происхождение аномального влияния диамагнитных ионов висмута на магнитооптические свойства ферритов-гранатов в инфракрасной области спектра. Дело в том, что эффект Фарадея в иттриевом гранате в видимой и ближней инфракрасной областях определяется преобладанием вклада октаэдрической подрешетки ионов  $Fe^{3+}$  по сравнению с тетраэдрической. Резкое усиление магнитооптической активности тетраэдрических переходов при введении ионов висмута, которое видно на рис. 5.23, обеспечивает преобладание вклада тетраэдрической подрешетки и, таким образом, смену знака вращения плоскости поляризации и возрастание  $\alpha_F$  по величине.

Механизм усиления магнитооптической активности состоит, по-видимому, в частичном включении *6p*-орбиталей ионов висмута (с аномально сильным спин-орбитальным взаимодействием) в молекулярные орбитали тетраэдрических комплексов  $FeO_4$ . При дальнейшем увеличении содержания висмута даже магнитооптические эффекты отражения значительно возрастают, и это представляет практический интерес. Например, на гранате  $Ca_{1,96}Bi_{1,04}V_{0,98}Fe_{4,02}O_{12}$  экваториальный эффект Керра в области 0,55 мкм достигает величины, соответствующей изменению интенсивности света на 16% при изменении знака поля. Интересно, что намагниченность насыщения этого смешанного граната чрезвычайно мала — примерно в 50 раз меньше, чем у чистого иттриевого граната.

Понятно, что исследование магнитооптических спектров, подобных тем, которые изображены на рис. 5.23, в принципе позволяет получить информацию о других тетраэдрических и октаэдрических переходах в ионах  $Fe^{3+}$ , а также наблюдать их изменение при переходе от одного магнитного кристалла, содержащего ионы  $Fe^{3+}$ , к другому.

Наиболее интересным и важным для магнетизма, как и в случае ферромагнитных металлов, является спектральное магнитооптическое определение величины обменного расщепления энергетических уровней магнитоактивных ионов. Можно назвать эту задачу также задачей наблюдения обменного Зееман-эффекта. Если

---

Рис. 5.23. Частотная зависимость экваториального эффекта Керра для ферритов-гранатов иттрия, европия и висмутсодержащего граната  $Y_{2-9c}Bi_{0,07}Fe_3O_{12}(YBi)_{28}$

редкоземельный или переходный ион находится в магнитоупорядоченном кристалле, т. е. в некотором эффективном магнитном поле, то следует считать, что в оптическом отношении он должен дать картину Зееман-эффекта, однако с соответственно увеличенными на два-три порядка интервалами между зеемановскими компонентами. Очевидно, что обменный Зееман-эффект можно использовать для изучения энергетического спектра магнитоактивных ионов в магнитных кристаллах с таким же успехом, как и Зееман-эффект в обычной оптической спектроскопии.

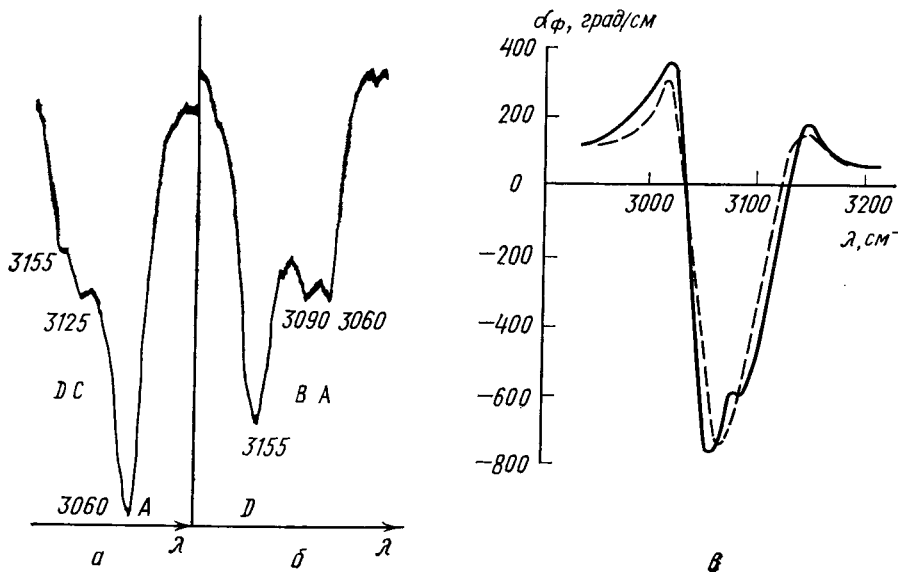


Рис. 5.24. Форма полосы поглощения  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  для право- и левополяризованного (а, б) света, в — эффект Фарадея в области этой полосы, пунктир — расчет по а, б [29]

Поскольку продольность или поперечность эффекта Зеемана в данном случае определяется ориентацией вектора намагниченности, то он может также служить для изучения ориентации магнитных подрешеток ферритмагнетика. На рис. 5.24 две циркулярно-поляризованные компоненты продольного обменного эффекта Зеемана в европиевом феррите-гранате соответствуют переходу  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_4$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ . Интервал между интенсивными компонентами  $3060 \text{ см}^{-1}$  и  $3155 \text{ см}^{-1}$  соответствует обменному расщеплению возбужденного уровня. Если теперь к магнитному кристаллу приложить внешнее магнитное поле, то по величине изменения этого обменного расщепления можно непосредственно определить величину эффективного обменного поля, действующего на ион  $\text{Eu}^{3+}$ .

Знак обменного поля определяется тем, увеличится или уменьшится обменное расщепление. Таким способом было измерено

обменное поле в европиевом и диспрозиевом гранатах. При  $H = 25$  кЭ расщепление перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_4$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  уменьшилось с 92 до 80  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно, обменное поле направлено противоположно внешнему полю и величина его равна  $220 \pm 30$  кЭ. В  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  аналогичным методом получено значение  $H_{\text{обм}} = 150 \pm 50$  кЭ.

Исследование температурной зависимости этого расщепления также подтвердило рассмотренную выше интерпретацию, поскольку расщепление линии  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_4$  увеличилось на 30% в соответствии с намагниченностью подрешетки железа при переходе от комнатной температуры к  $T = 77^\circ\text{K}$ .

Наличие обменного Зееман-эффекта непосредственно приводит, как это видно из рис. 5.24, к явлению циркулярного дихроизма при продольном намагничивании ферромагнетика. Если теперь по известным из эксперимента полосам поглощения  $k_+(\omega)$  и  $k_-(\omega)$  для циркулярно-поляризованных обменных компонент восстановить соответствующие кривые  $n_+(\omega)$  и  $n_-(\omega)$ , то можно прямо рассчитать кривую дисперсии эффекта Фарадея в области данной линии поглощения. На рис. 5.24 продемонстрировано хорошее согласие рассчитанной таким образом кривой  $\alpha_f$  с измеренной. Таким образом, мы наглядно убеждаемся в существовании принципиально нового типа магнитооптических эффектов обменного происхождения, в то время как ранее для ферромагнитных диэлектриков и металлов обсуждались только спин-орбитальные механизмы возникновения магнитооптической активности.

Таблица 5.4

Анизотропия  $g$ -фактора ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и эффективного обменного поля в иттербиевом феррите-гранате [10]

Ион	Основное состояние	$\Delta\nu = \Delta E/n, \text{см}^{-1}$	$g_{\text{теор}}$	$H_{\text{эфф}}, \text{кЭ}$	$H_{\text{обм}}, \text{кЭ}$
$\text{Yb}^{3+}$	${}^2F_{7/2}$	11,6	2,82	87,2	349
		25,7	3,61	157	611
		29,9	-3,84	169	678

Наблюдение обменного Зееман-эффекта позволило впервые экспериментально наблюдать анизотропию обменного поля, действующего на редкоземельный ион в феррите-гранате. В табл. 5.4 приведены полученные магнитооптическим методом данные об анизотропии  $g$ -фактора и анизотропии обменного поля, действующего на ион  $\text{Yb}^{3+}$  в иттербиевом феррите-гранате.

Наблюдение доменных структур, измерение магнитных характеристик, магнитооптическое считывание информации. Наблюдение доменов магнитооптическими методами основано на различии поворота плоскости поляризации света или изменения интенсивности света по-разному намагниченными доменами. При этом с одинаковым успехом используются и магнитооптические эффекты

прохождения света, и магнитооптические эффекты отражения. Применения магнитооптических методов для наблюдения доменных структур столь широки и многообразны, что для их описания потребовалась бы специальная монография.

Близко к этой теме стоит и вопрос об измерении магнитных характеристик материала магнитооптическими методами. Все они основаны на использовании того обстоятельства, что величина большинства магнитооптических эффектов пропорциональна намагниченности магнетика, поэтому, измеряя зависимость эффекта от поля, мы получаем в относительных единицах зависимость  $I(H)$ . Таким способом можно, очевидно, определить все обычные магнитные характеристики материала: кривую намагничивания, петлю гистерезиса, остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, магнитную восприимчивость, константу кристаллографической анизотропии (по поперечной составляющей намагниченности) и т. д. Огромное число хорошо действующих измерительных установок разработано на основе этих принципов.

Наконец, определение магнитного состояния отдельных образцов или отдельных участков одного и того же образца, если на этих участках была каким-либо способом записана магнитная информация, есть магнитооптическое считывание информации. Проблемы магнитооптического считывания информации легче будет представить себе после знакомства с методами магнитооптических измерений при микронном разрешении.

**Прозрачные магнитные кристаллы.** Хотя в неявном виде вопрос о возможности существования прозрачных магнитоупорядоченных кристаллов уже стоял ранее, его значение и перспективность следует подчеркнуть специально. Ферромагнитные диэлектрики, прозрачные в радио- и СВЧ-диапазонах, открыты давно, и это привело к известным техническим применениям и созданию целой отрасли промышленности. В последние годы началось успешное изучение ферродиэлектриков, прозрачных в буквальном смысле слова, т. е. пропускающих инфракрасный и видимый свет.

Хотя прозрачность — понятие относительное, обычно принято считать прозрачными вещества, для которых глубина проникновения сравнима с длиной волны электромагнитного излучения. Список ферромагнитных соединений, имеющих «окна прозрачности» такого типа, уже достаточно обширен: здесь имеются ферромагнетики  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrI}_3$ , редкоземельные ферримагнетики со структурой граната  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , ферримагнетики с магнитоактивными  $d$ -ионами  $\text{RbNiF}_3$ ,  $\text{RbFeF}_3$ ,  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , слабые ферромагнетики — редкоземельные ортоферриты  $\text{RFeO}_3$ , карбонаты  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ , соединения  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{F}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{CsMnF}_3$ ,  $\text{NaNiF}_3$ . Обнаружено также большое количество прозрачных антиферромагнитных кристаллов — это прежде всего фториды  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ , классические антиферромагнетики  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , соединения  $\text{RbMnF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$ ,  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{RbCoF}_3$ ,  $\text{TlCoF}_3$ , «двумерные» антиферромагнетики  $\text{K}_2\text{MnF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  и др.



Наиболее интересные физические эффекты, обнаруженные на прозрачных магнитоупорядоченных кристаллах, рассматриваются специально в соответствующих местах книги, здесь хотелось бы обратить внимание на возможности практического использования прозрачных ферромагнетиков. На первое место здесь можно поставить создание управляемых устройств типа гираторов, модуляторов, оптических вентилях для лазеров, аналогичных устройствам, работающим на ферритах в диапазоне СВЧ.

Описанный в предыдущем параграфе частотно-независимый эффект Фарадея открывает перспективу создания широкополосных устройств для инфракрасного диапазона частот, а обнаружение ферромагнетиков типа  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , прозрачных вплоть до  $\sim 10$  мкм, позволяет охватить и диапазон излучения лазера на  $\text{CO}_2$ .

Далее можно указать на эффекты, частично рассматривавшиеся выше и называемые управляемой оптикой редкоземельных ионов [12]. Наличие обменного эффекта Зеемана в ферромагнитных кристаллах позволяет изменять интенсивность линии поглощения кристалла на поляризованном свете практически на 100% с помощью слабого внешнего магнитного поля. Поворачивая вектор  $\mathbf{I}$  в кристалле, можно управлять появлением, исчезновением, смещением узких линейно- или циркулярно-поляризованных компонент в спектре редкоземельных ионов.

Все эти особенности можно наблюдать и в явлениях люминесценции, поскольку возможность изменять с помощью внешнего магнитного поля ориентацию поглощающих центров в кристалле позволяет управлять спектром поляризованной люминесценции. Это в свою очередь открывает возможность создания управляемых лазеров, эффективной модуляции лазерного излучения и т. д. Первые успешные попытки в этом направлении уже сделаны.

Серьезно обсуждаются перспективы разработки магнитооптических устройств с управляемой плоской системой цилиндрических магнитных доменов (экранов, дисплеев), которые могут найти самые разнообразные применения.

Наконец, последней по перечислению, но не по значению, можно назвать проблему объемной голографической записи и магнитооптического считывания информации в прозрачных ферромагнитных пластинках, а также создания управляемых магнитооптических дифракционных решеток на периодических доменных структурах.

**Неупругое рассеяние света в магнитоупорядоченных кристаллах. Боковые спин-волновые линии в спектрах поглощения.** В этом разделе мы кратко рассмотрим большую область исследования прозрачных магнитоупорядоченных кристаллов, связанную с процессами фотон-магнитного взаимодействия, иначе говоря, с процессами возбуждения спиновых волн светом.

Первое теоретическое указание на возможность таких процессов было сделано Бассом и Кагановым в 1959 г., которые развили теорию комбинационного рассеяния света на спиновых волнах,

связанного с существованием магнитной восприимчивости ферромагнетика на оптических частотах. Первое экспериментальное наблюдение, интерпретированное как результат возбуждения комбинационных спиновых волн светом при оптических переходах, было сделано при изучении обменного эффекта Зеемана в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  в 1964 г. А именно слабые линии  $B$  и  $C$  на рис. 5.24,  $a$  были отождествлены со стоковской и антистоксовской компонентами возбуждения и поглощения оптического магнона при  $k=0$ . Позже такие линии были обнаружены и надежно идентифицированы в антиферромагнитных кристаллах и называются сейчас спин-волновыми боковыми линиями или полосами поглощения.

В результате последующих экспериментальных исследований и соответствующих теоретических работ можно выделить три типа родственных фотон-магнонных процессов в магнитоупорядоченных кристаллах: 1) комбинационное рассеяние света на магнонах в магнитоупорядоченных кристаллах, 2) спин-волновые боковые линии и 3) линии поглощения инфракрасного света, соответствующие одновременному возбуждению двух магнонов. Наиболее интенсивно и результативно развивалось первое направление, поэтому мы только на нем и остановимся. На рис. 5.25 показаны результаты первого наблюдения комбинационного рассеяния света на спиновых волнах, проведенного в 1966 г. [17] на  $\text{FeF}_2$ . Пик, отстоящий от основной частоты на  $52 \text{ см}^{-1}$ , представляет рассеяние света одномагнонными возбуждениями, а пик  $154 \text{ см}^{-1}$  — двухмагнонными.

Для одномагнонных процессов рассеяния законы сохранения энергии и импульса определяют частоту  $\Omega$  и волновой вектор  $\mathbf{q}$  спиновой волны

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 \pm \hbar\Omega, \quad \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{q}, \quad (5.6.1)$$

где индексы 1 и 2 относятся к падающему и рассеянному излучению, знак плюс — к стоковскому, а минус — к антистоксовскому процессам. Из этих соотношений видно, что условия приблизительного равенства длин волн падающего и рассеянного света можно достичь только при возбуждении спиновых волн в центре зоны Бриллюэна, т. е. при  $\mathbf{q} \approx 0$ . Отсюда следует, что сдвиг частоты одномагнонного пика должен равняться частоте антиферромагнитного резонанса (см. § 5.3). Действительно, частота антиферромагнитного резонанса для  $\text{FeF}_2$  примерно равна  $52 \text{ см}^{-1}$ .

Для случая возбуждения двух магнонов вместо (5.6.1) получаем

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\Omega + \hbar\Omega', \quad \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q} + \mathbf{q}', \quad (5.6.2)$$

где  $\Omega$ ,  $\Omega'$  и  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{q}'$  — частоты и волновые векторы двух одновременно родившихся спиновых волн. Эти соотношения уже не накладывают ограничений на величину  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}'$ , а требуется только  $\mathbf{q} = -\mathbf{q}'$ , т. е. одновременное возбуждение двух спиновых волн с противоположно направленными волновыми векторами.

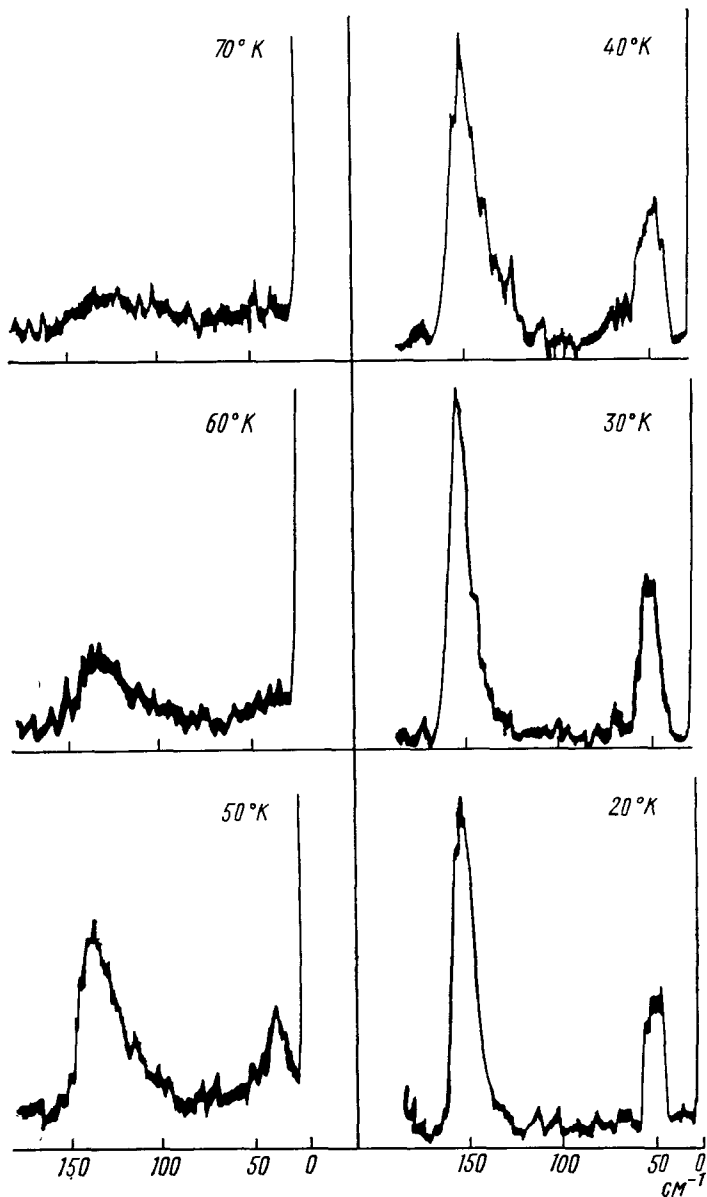


Рис. 5.25. Комбинационное рассеяние света на спиновых волнах в  $\text{FeF}_2$  (по вертикальной оси отложена интенсивность, а по горизонтальной — сдвиг частоты относительно частоты излучения лазера)

Плотность состояний спиновых волн максимальна вблизи границы зоны Бриллюэна, поэтому максимум интенсивности рассеянного света для двухмагнонных процессов будет соответствовать удвоенной частоте магнонов с максимальными значениями волновых векторов вдоль направлений высокой симметрии. В этом случае нужно сравнивать частоту возбуждений с частотами, определенными методом рассеяния нейтронов, потому что для них получаются аналогичные условия. В табл. 5.5 приведены экспериментальные значения собственных частот магнонов, определенных различными методами для некоторых из изучавшихся магнитоупорядоченных кристаллов. Как правило, наблюдается хорошее согласие между частотами, измеренными разными методами.

Таблица 5.5

Одно- и двухмагнонные процессы поглощения и рассеяния  
в магнитных кристаллах [11]

	Магнитная структура	$T_N, ^\circ\text{K}$	$\nu_0, \text{см}^{-1}$		$2\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	
			АФМ-резонанс	комбинационное рассеяние света	рассеяние нейтронов	комбинационное рассеяние света
MnF <sub>2</sub>	АФМ	67,4	8,6		109,6 101,4	106 98
FeF <sub>2</sub>	АФМ	78,5	52,7	52	155,4 158,4	154
NiF <sub>2</sub>	СФМ	73,2	3,3 31,0	3,3 31,0	228 220	203
CoF <sub>2</sub>	АФМ	37,7	37,7	37,5	129 125	118
RbMnF <sub>3</sub>	АФМ	82,5	0,3		146 134	133
RbNiF <sub>3</sub>	фм	139			570	510
K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>	двумерный АФМ	97,1	19,1		616	520
NiO	АФМ	523	8,4 36,5		1820	1560
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	АФМ	308		396	710 890	685
CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	ФМ	129,5		168		

Обозначения: АФМ—антиферромагнетик, СФМ—слабый ферромагнетик, ФМ—ферромагнетик, фм—ферримagnetик.

Можно обратить внимание на две собственные частоты 3,3 см<sup>-1</sup> и 31 см<sup>-1</sup> в слабом ферромагнетике NiF<sub>2</sub> для одномагнонного рассеяния. Первая из них соответствует низкочастотной ферромагнитной моде антиферромагнитного резонанса, а вторая — высокочастотной (антиферромагнитной) моде, которые обсуждались в § 5.3. Значение низкочастотной моды в комбинационном рассеянии получено экстраполяцией, поскольку в слабых магнитных полях пик

рассеяния не удается выделить из основного фона. Однако в поле 32 кЭ ее частота составляет уже  $8,2 \text{ см}^{-1}$ , а в поле 95 кЭ —  $14,4 \text{ см}^{-1}$ , и этот пик наблюдается так же отчетливо, как и высоко-частотный.

Более сложным оказался вопрос об интенсивности двухмагнотного комбинационного рассеяния света. Если бы двухмагнотное рассеяние определялось тем же физическим механизмом, как и одномагнотное, то его интенсивность была бы значительно ниже, как у процесса более высокого порядка по теории возмущений. Однако, как правило, интенсивность двухмагнотного рассеяния даже значительно выше, чем одномагнотного (см., напр., рис. 5.25). Эту трудность удалось преодолеть при создании микроскопической теории комбинационного рассеяния света на магнонах. Даже появление пика одномагнотного рассеяния в эксперименте оказалось неожиданным, потому что оценка интенсивности рассеяния для указанного выше прямого магнитодипольного взаимодействия света со спиновыми волнами дала слишком малую величину. Реалистичным механизмом рассеяния в этом случае оказалось косвенное взаимодействие электрического вектора световой волны со спиновой системой через спин-орбитальное взаимодействие, так называемый спин-орбитальный механизм. Интенсивность рассеянного света характеризуется коэффициентом экстинкции  $h$  ( $I = I_0 e^{-hx}$ ), который определяет ослабление падающего света в рассеивающей среде и равен отношению числа фотонов, рассеянных единицей объема вещества в единицу времени в единицу телесного угла, к числу падающих фотонов.

Для обычного комбинационного рассеяния света на фононах

$$h \sim \Gamma^2 \frac{\omega}{c} \left( \frac{a}{\lambda} \right)^3 \text{cth} \frac{\hbar\Omega}{2kT} \quad (\text{см}^{-1}), \quad (5.6.3)$$

где  $\Gamma = \frac{d\varepsilon}{d\rho}$ ,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\rho$  — плотность,  $\omega$  и  $\lambda$  — частота и длина волны падающего света,  $a$  — постоянная решетки,  $\Omega$  — собственная частота возбуждения.

Для магнитодипольного механизма Бассом и Кагановым получен результат, согласно которому рассеяние определяется выражением (5.6.3), где  $\Gamma = 2\pi\gamma I_s/\omega$ , т. е. определяется магнитной восприимчивостью на оптических частотах, и, следовательно, рассеяние можно, пользуясь формулами предыдущего параграфа, связать с эффектом Фарадея.

Для спин-орбитального механизма Эллиот и Лоудон [18] получили выражение (5.6.3), где  $\Gamma = \varepsilon_{LS}/\varepsilon_{\text{крист}}$ ,  $\varepsilon_{LS}$  — энергия спин-орбитального взаимодействия,  $\varepsilon_{\text{крист}}$  — энергия расщепления уровней в кристаллическом поле. Поскольку  $2\pi\gamma I_s/\omega \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ , а  $\varepsilon_{LS}/\varepsilon_{\text{крист}} \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ , то определяющим является спин-орбитальный механизм, хотя в инфракрасной области спектра роль магнитодипольного механизма может выйти на первый план.

Для объяснения интенсивного двухмагнотного рассеяния при-

шлось привлечь так называемый обменный механизм рассеяния, который был ранее предложен для создания теории двухмагнного поглощения света [19]. Характерной особенностью этого механизма является одновременное рождение двух магненов, поэтому он не дает вклада в одномагнное рассеяние, что и может в принципе объяснить наблюдаемое на опыте соотношение интенсивностей одно- и двухмагнного комбинационного рассеяния света. Коэффициент экстинкции для обменного механизма определяется выражением (5.6.3), где  $\Gamma = \epsilon_{\text{обм}}/\epsilon_{\text{крист}}$ , а  $\epsilon_{\text{обм}}$  — расщепление энергетических уровней в обменном поле, т. е. у этого механизма есть все основания конкурировать по интенсивности рассеяния со спин-орбитальным. Обменный механизм эффективен только для антиферромагнетиков и ферримагнетиков, поэтому для оценки интенсивности двухмагнного рассеяния в ферромагнетиках проводились расчеты во втором порядке теории возмущения по спин-орбитальному взаимодействию.

Все рассмотренные выше процессы рассеяния света связаны с возбуждением магненов на таких ветвях, которые отделены значительной энергетической щелью от основного состояния при  $\mathbf{q}=0$ . Это приводит к существенному изменению частоты рассеянного света и облегчает наблюдение комбинационных пиков рассеяния. В последнее время предпринимаются значительные усилия по наблюдению рассеяния света на обычных спиновых волнах из ветвей, не имеющих энергетической щели при  $\mathbf{q}=0$ .

Имеются два различных подхода к решению этой сложной задачи. Первый состоит в улучшении экспериментальной методики до такой степени, чтобы оказалось возможным наблюдать рассеяние света на обычных спиновых волнах, существующих благодаря термическому возбуждению (см., напр., [20]). Второй подход основан на искусственном увеличении числа спиновых волн в образце, например, путем параметрической накачки, что должно значительно увеличить интенсивность рассеяния. В работе [21] процессы параметрического возбуждения спиновых волн в образце иттриевого граната наблюдались косвенно по изменению эффекта Фарадея на  $z$ -компоненте статической намагниченности образца.

**Исследование поверхностных магнитных свойств магнитных кристаллов магнитооптическим методом.** Напомним, что линейные магнитооптические эффекты в ферромагнетиках пропорциональны намагниченности, т. е. в том случае, когда намагниченность характеризует магнитные свойства материала, например, при намагничивающем поле, параллельном поверхности образца, можно, измеряя зависимость эффекта от  $H$ , получить в относительных единицах все интересующие нас магнитные характеристики. Кроме того, поскольку всегда можно подобрать такую частоту света, чтобы он проникал в магнитный кристалл на малую глубину порядка  $0,1$  мкм, то появляется интересная возможность измерять указанные магнитные характеристики не для всего образца в целом, а только для его поверхностного слоя. На этом и основан магнито-

оптический метод измерения магнитных свойств тонкого поверхностного слоя ферромагнетика.

Путем измерения поверхностных магнитных свойств магнетика, независимо от объемных или еще лучше параллельно с объемными, можно решать разнообразные физические задачи. Например, новый тип доменной структуры страйп-пленок, изображенный на рис. 3.17, был обнаружен путем измерения остаточной намагниченности в тонком поверхностном слое страйп-пленки и сравнения ее с остаточной намагниченностью всей пленки в целом. Таким образом, измерялись отдельно характеристики поверхностных замыкающих доменов и характеристики объемных слоистых доменов. Были обнаружены «аномальные» петли гистерезиса поверхности монокристалльных образцов из кремнистого железа, в которых нисходящая и восходящая ветви поменялись местами, т. е. наблюдалась отрицательная коэрцитивная сила. Изучалось влияние химических реакций на поверхностные магнитные свойства ферромагнетиков и т. д.

Остановимся подробнее на наиболее интересном явлении, обнаруженном при магнитооптическом исследовании поверхностных магнитных свойств монокристаллов гематита, — явлении поверхностного магнетизма [22].

Поверхностный магнетизм представляет собой переходный макроскопический магнитный слой типа доменной границы, в котором происходит непрерывный переход от объемного состояния намагниченности к поверхностному. При этом характер магнитного состояния кристалла в объеме и на поверхности качественно различается. Например, гематит является кристаллом с легкой плоскостью анизотропии, а поверхностный магнитный слой в отношении анизотропии подобен ортоферриту — одноосному слабому ферромагнетiku. Возникновение этого слоя можно объяснить понижением симметрии окружения магнитных ионов на поверхности и появлением дополнительных членов в выражении для энергии Дзялошинского и для энергии магнитного дипольного взаимодействия поверхностных ионов. Обнаружение этого явления оказалось возможным благодаря использованию магнитооптического метода. Например, по отсутствию полярного эффекта Керра на небазисных гранях гематита удалось установить равенство нулю нормальной составляющей намагниченности на поверхности, а по анизотропии экваториального эффекта Керра — доказать магнитную одноосность поверхностного слоя.

Толщина возникающего поверхностного магнитного слоя может достигать по проведенным расчетам нескольких микрон. Рассчитаны также характер поведения поверхностного магнитного слоя во внешних магнитных полях и при изменении температуры, оценена величина поля, при котором происходит «стирание» поверхностного магнетизма, показано, что температура фазового перехода в поверхностном слое должна быть сдвинута по отношению к температуре того же перехода в объеме. Теоретический расчет показывает,

что, определяя характер поверхностного магнетизма, можно судить о том, на какой из атомных плоскостей закончился рост грани кристалла. На основании принятого симметричного подхода в объяснении поверхностного магнетизма можно предсказать новый интересный эффект — возможность появления поверхностного слабого ферромагнетизма на определенных «низкосимметричных» гранях антиферромагнитных кристаллов, даже для наиболее простых кубических антиферромагнетиков  $MnO$  и  $NiO$ .

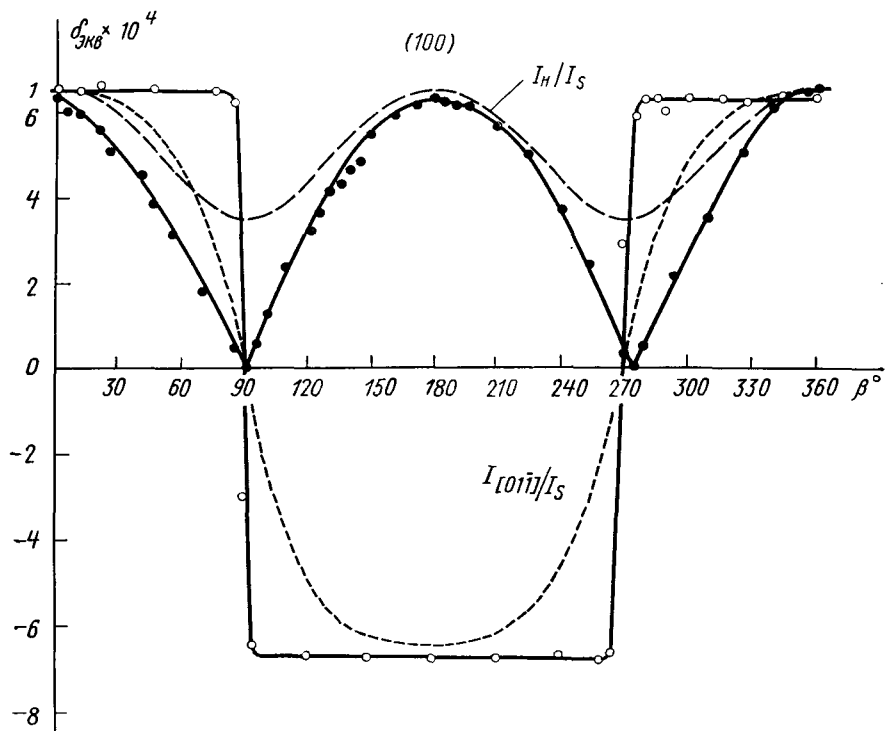


Рис. 5.26. Зависимость проекций поверхностной намагниченности на направление магнитного поля при повороте образца (черные кружки) и на направление  $[01\bar{1}]$  при повороте магнитного поля (светлые кружки), измеренных с помощью экваториального эффекта Керра ( $\beta$  — угол между  $\mathbf{H}$  и направлением  $[01\bar{1}]$ ). Пунктирные линии изображают расчетные кривые для тех же компонент намагниченности в объеме образца

На рисунке 5.26 приведены экспериментальные кривые измерения магнитооптического эффекта на небазисной грани  $(100)$  монокристалла гематита. Черные кружки изображают кривую зависимости экваториального эффекта Керра от угла поворота образца относительно плоскости падения света вокруг оси, перпендикулярной плоскости  $(100)$ . Магнитное поле при этом лежит в плоскости  $(100)$  и направлено все время перпендикулярно плоскости падения



света. Пунктиром изображена расчетная кривая для проекции вектора намагниченности в объеме образца на направление  $H$  с учетом того, что угол между плоскостями (100) и (111) составляет  $57^{\circ}35'$ . Так должен был бы зависеть эффект от угла  $\beta$ , если бы намагниченности образца на поверхности в объеме были равны. Кривая пронормирована по значению максимального экваториального эффекта. Светлыми кружками изображена кривая зависимости экваториального эффекта от поворота магнитного поля в плоскости (100) при неподвижном образце.

При  $\beta=90^{\circ}$  магнитное поле изменяет направление относительно легкой оси, и экваториальный эффект должен изменить знак. Соответствующая расчетная кривая для объемной намагниченности изображена пунктирной линией. В данном случае пунктирная кривая изображает изменение проекции вектора намагниченности в объеме на направление [011]. Описанные эксперименты однозначно свидетельствуют о том, что на грани (100) слабого ферромагнетика с легкой плоскостью анизотропии появляется поверхностный одноосный слабый ферромагнетизм ортоферритного типа. Особенно четко это видно в случае вращения  $H$ , когда прохождение внешнего магнитного поля через направление, перпендикулярное оси легкой анизотропии [011], приводит к перемагничиванию поверхностного слоя от  $+I$  к  $-I$  вдоль этой оси.

Оценки показали, что определяющую роль в закреплении  $m_s$  на поверхности в гематите играет магнитодипольное взаимодействие. Энергия магнитной анизотропии в объеме кристалла гематита складывается из двух противоположных по знаку и почти равных по величине компонент — энергии магнитодипольного взаимодействия и одноионной кристаллической анизотропии. В противоположность магнитодипольной одноионная анизотропия может мало измениться на поверхности по сравнению с объемом. При указанном предположении была рассчитана энергия поверхностной анизотропии (см. § 3.2) для граней (100) и (111) гематита в двух случаях — когда последняя атомная плоскость ионов  $Fe^{3+}$  состоит из ионов двух типов (рис. 4.4). Ниже приводятся выражения для плотностей указанных энергий (в эрг/см<sup>2</sup>):

$$\sigma_{(100)}^1 = -0,1 \sin^2 \theta \cos^2 \Phi + 0,1 \sin^2 \theta \sin^2 \Phi - 0,01 \cos^2 \theta - 0,25 \sin \theta \cos \theta \sin \Phi, \quad (5.6.4)$$

$$\sigma_{(100)}^2 = 0,24 \sin^2 \theta \cos^2 \Phi - 0,03 \sin^2 \theta \sin^2 \Phi - 0,21 \cos^2 \theta + 0,04 \sin \theta \cos \theta \sin \Phi, \quad (5.6.5)$$

$$\sigma_{(111)}^1 = 0,24 \cos^2 \theta, \quad (5.6.6)$$

$$\sigma_{(111)}^2 = -0,24 \cos^2 \theta, \quad (5.6.7)$$

$\theta, \Phi$  — сферические углы вектора  $L$ .

На большинстве исследованных небазисных граней гематита наблюдался поверхностный магнетизм, который объясняется уче-

том энергии  $\sigma_{(100)}^2$ . Отсюда можно сделать интересное обратное заключение — естественный рост граней типа (100), как правило, заканчивается атомной плоскостью, состоящей из ионов  $Fe^{3+}$  типа 2. Расчет показал, что при учете  $\sigma_{(100)}^2$  ширина поверхностного магнитного слоя в поле  $H=1$  кЭ примерно 0,4 мкм, и этот слой

уничтожается путем уменьшения его ширины и разворота вектора  $L$  в перпендикулярном поперек поверхности поле  $H$  порядка 20 кЭ.

Действительно, эксперимент по измерению полярного эффекта Керра на небазисных гранях кристаллов гематита обнаружил постепенное нарастание полярного эффекта с увеличением поля, перпендикулярного поверхности образца (рис. 5.27), что можно интерпретировать как результат стирания поверхностного магнетизма. Из хода кривой  $\alpha_h(H)$  видно, что полного разрушения поверхностного магнетизма в поле 13,5 кЭ еще не произошло. Заметим, что процесс намагничивания монокристалла гематита при отсутствии влияния

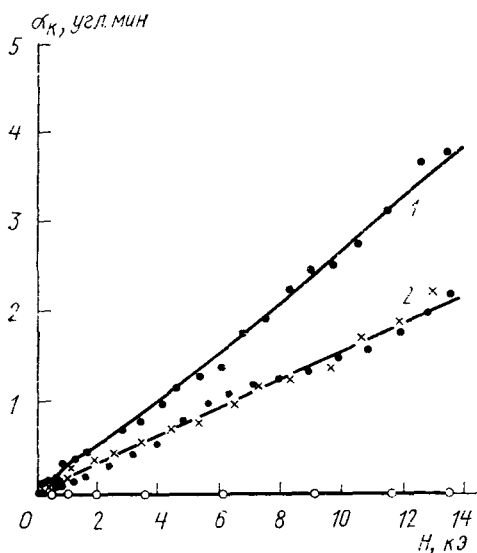


Рис. 5.27. «Стирание» поверхностного магнетизма внешним магнитным полем на небазисной грани гематита (1 —  $H \perp (100)$ , 2 —  $H \parallel [011]$ ), наблюдавшееся с помощью полярного эффекта Керра,  $\circ$  — отсутствие эффекта на базисной грани гематита при  $H \parallel [111]$ .  $\lambda=0,55$  мкм

поверхностного магнетизма заканчивается в полях  $\sim 200$  Э. Полученный результат подтверждается наличием полярного эффекта при наложении поля в плоскости образца вдоль оси трудного намагничивания на поверхности  $[011]$ . При этом точки кривой 1 при пересчете на эквивалентное значение  $m_s^n$  хорошо ложатся на кривую 2 (крестики на рис. 5.27).

Здесь возникает еще одна интересная проблема магнитооптики. Сравнение величины экваториального и полярного эффектов Керра для слабого ферромагнетика — гематита и ферримгнетика — итриевого граната показывает, что, несмотря на значительную разницу в значениях намагниченности (2 и 400 Гс/см<sup>2</sup> для  $\alpha-Fe_2O_3$  и октаэдрической подрешетки в  $Y_3Fe_5O_{12}$  соответственно), магнитооптические эффекты в этих магнетиках примерно одинаковы. На гематите был поставлен специальный эксперимент для

выяснения физической природы аномально большой магнитооптической активности слабых ферромагнетиков.

На рис. 5.27 представлены экспериментальные точки, полученные при измерении полярного эффекта Керра на базисной плоскости гематита (111) при  $\mathbf{H} \parallel [111]$ . Видно, что полярный эффект отсутствует, хотя индуцированная магнитным полем нормальная компонента намагниченности  $m_n^n$  примерно равна нормальной компоненте намагниченности  $m_s^n$  на небазисной грани в предыдущем случае. Этот результат доказывает, что аномально большие магнитооптические эффекты в слабых ферромагнетиках определяются не вектором  $\mathbf{m}$ , а переориентацией всей спин-системы слабого ферромагнетика, в том числе и его вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$ .

Это не означает, однако, что вектор  $\mathbf{L}$  слабого ферромагнетика аналогичен в магнитооптических свойствах вектору  $\mathbf{I}$  ферро- или ферримангнетика. Например, наличие нормальной компоненты  $\mathbf{L}$  на поверхности не вызывает появления полярного эффекта Керра. Более того, даже переориентация вектора  $\mathbf{L}$  в антиферромагнетике может не сопровождаться большими нечетными магнитооптическими эффектами. Дело, по-видимому, обстоит таким образом, что те же микроскопические механизмы, которые приводят к появлению поля Дзялошинского и вектора  $\mathbf{m}_s$ , приводят также и к появлению аномально больших недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости, которые изменяют знак при переориентации векторов  $\mathbf{m}_s$ ,  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{H}_D$  и тем самым вызывают аномально большие линейные по  $\mathbf{m}_s$  магнитооптические эффекты в слабых ферромагнетиках.

**Магнитооптические исследования при микронном оптическом разрешении.** Если в дополнение к ограничению на глубину проникновения света  $\delta$ , которое рассматривалось в предыдущем пункте, добавить пространственное ограничение пучка света, т. е. предельно ограничить размер площадки, от которой отражается свет, то получим новый принцип измерения магнитных характеристик ферромагнетика (магнитооптический микроманетометр).

Принцип действия этого прибора состоит в совмещении падающего и отраженного света в одном объективе отражательного микроскопа и в последующей фиксации изменения интенсивности света, пришедшего в плоскость изображения микроскопа от малого участка поверхности исследуемого образца. Измеренный магнитооптический эффект соответствует изменению намагниченности засвеченного участка поверхности при периодическом изменении внешнего магнитного поля. Переход от одного магнитооптического эффекта к другому путем изменения ориентации образца, плоскости падения и угла падения света, введения анализатора позволяет в принципе определить вклады различных слагающих намагниченности. Существенную информацию дает также и изменение амплитуды внешнего магнитного поля.

Для характеристики возможностей методики приведем примеры операций, с помощью которых можно провести измерения той или иной компоненты намагниченности на микроучастке поверхности магнитного кристалла.

1. При использовании обычного объектива мы имеем симметричный пучок в том смысле, что каждому лучу света с положительным углом падения соответствует луч с отрицательным углом падения, что приводит к исчезновению экваториального и меридионального эффектов Керра, нечетных по углу падения и зависящих линейно от параллельных поверхности образца компонент намагниченности.

При введении анализатора регистрируется полярный эффект Керра, т. е. изменение нормальной компоненты намагниченности.

При отсутствии анализатора регистрируется ориентационный магнитооптический эффект, т. е. изменение интенсивности отраженного света, пропорциональное изменению квадрата тангенциальной составляющей намагниченности, перпендикулярной плоскости падения света.

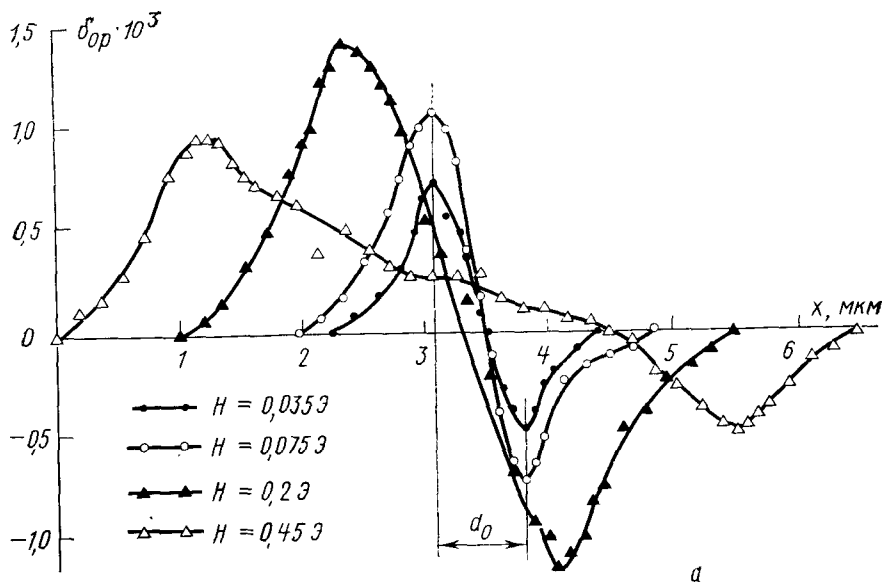
2. При введении призмы косою освещении фиксируются плоскость и угол падения света, что дает возможность измерять магнитооптические эффекты, связанные линейно с изменением тангенциальных компонент намагниченности.

При отсутствии анализатора регистрируется экваториальный эффект Керра, представляющий собой изменение интенсивности отраженного света, пропорциональное изменению компоненты намагниченности, перпендикулярной плоскости падения света. В случае, когда электрический вектор световой волны перпендикулярен плоскости падения ( $s$ -волна), экваториальный эффект Керра равен нулю.

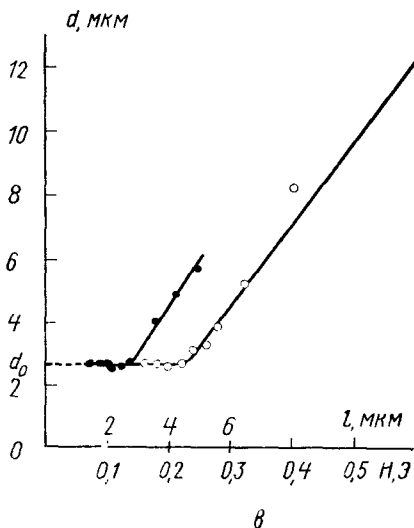
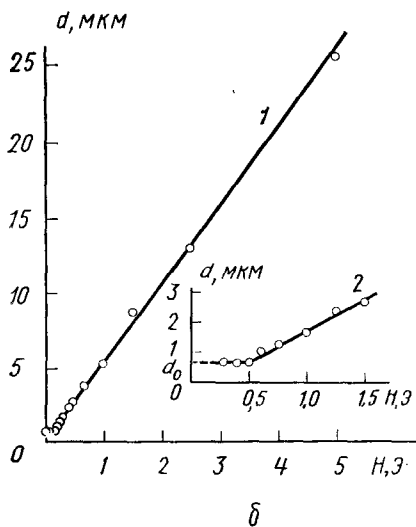
При отсутствии анализатора можно измерить нормальную слагающую намагниченности по эффекту изменения интенсивности отраженного света при полярном намагничивании ферромагнетика. Для этого надо установить плоскость поляризации поляризатора, отличной от  $s$  и  $p$ , например  $45^\circ$ -ю ориентацию плоскости поляризации.

Аналогично предыдущему пункту можно измерить горизонтальную составляющую намагниченности, параллельную плоскости падения света, по эффекту изменения интенсивности отраженного света при меридиональном намагничивании ферромагнетика. При введении анализатора можно измерить эту же составляющую по меридиональному эффекту Керра, который отличен от нуля и для  $p$ - и для  $s$ -волн.

Характеризуя разработанную методику в целом, можно сказать, что эта установка является магнитооптическим микромагнетометром, поскольку она позволяет измерять магнитные свойства образцов объемом порядка  $10^{-13}$  см<sup>3</sup> (при площади засветки 1 мкм и глубине проникновения света 0,1 мкм) и изучать объект при предельном оптическом разрешении ( $\sim 0,2$  мкм) и весьма малой



a



b

Рис. 5.28. а — магнитооптический эффект от движущейся доменной границы в железном вискере при различных значениях магнитного поля; б — зависимость интервала между положительным и отрицательным максимумами на кривых  $\delta(x)$  от поля, раскачки для доменной границы в железном вискере; в — та же зависимость от поля раскачки (светлые кружки) и от ширины щели фотоумножителя (черные кружки) для доменной границы в гематите

контрастности (коэффициенты отражения по-разному намагниченных участков поверхности различаются менее чем на 0,1%). Кроме того, динамический метод позволяет выделить эффекты магнитной структуры на фоне оптических несовершенств поверхности образца.

В качестве первого примера применения магнитооптической методики рассмотрим определение ширины доменной границы [23].

Вопрос о структуре доменной границы при выходе ее на поверхность массивного ферромагнетика к настоящему времени не решен теоретически, причем большинство работ предсказывает сужение границы при подходе к поверхности. Прямым методом изучения структуры доменной границы на поверхности ферромагнетика является магнитооптический метод, поскольку он состоит в измерении распределения намагниченности непосредственно в объеме, занимаемом переходным слоем между доменами.

Исследование доменных границ производилось на массивных монокристаллах кремнистого железа и на нитевидных кристаллах «усах» в кристаллографической плоскости (001). При этом в кристалле образуются  $180^\circ$ -е доменные границы, располагающиеся вдоль оси [100]. Обозначим ось, перпендикулярную поверхности образца, через  $z$ , ось, лежащую в плоскости образца и перпендикулярную доменной границе, — через  $x$  и ось, лежащую в плоскости образца и направленную вдоль доменной границы, — через  $y$ . Тогда намагниченность в объеме двух соседних доменов равна  $\pm I_s$ , т. е. направлена вдоль осей  $y$  и  $-y$ . На рис. 5.28, *a* представлены кривые магнитооптического эффекта, измеренные вдоль оси  $x$ , т. е. при продвижении щели фотоумножителя в фокальной плоскости микроскопа поперек доменной границы при фиксированной амплитуде раскачки границы.

Исключение тривиального эффекта, возникающего от доменов, обусловленного попеременным попаданием на щель фотоумножителя изображения объема то одного, то другого домена, достигалось благодаря использованию симметричного светового пучка, выходящего из объектива. При этом экваториальный эффект Керра от доменов исчезал потому, что каждому лучу света с положительным углом падения соответствовал луч с отрицательным углом падения, а экваториальный эффект нечетен по углу падения. Эффект же, который при этом не исчезает, зафиксирован на кривых рис. 5.28, *a*; это ориентационный магнитооптический эффект, квадратичное по намагниченности и четное по углу падения изменение интенсивности отраженного света. При малых амплитудах раскачки границы интервал между положительным и отрицательным максимумами  $d$  не зависит от амплитуды подмагничивающего поля  $H$ , и мы интерпретируем появление этих максимумов как дифференциальный эффект, возникающий за счет областей максимального изменения намагниченности в доменном граничном слое, а интервал  $d_0$  — как эффективную ширину доменной границы.

Из рисунка 5.28, *b* видно, что  $d_0$  — ширина доменной границы для кремнистого железа — составляет примерно 0,7 мкм. Дальней-

шую информацию о структуре доменной границы удалось получить с помощью других магнитооптических эффектов. Измерение нечетного экваториального эффекта Керра показало, что граница намагничена в поперечном направлении почти до насыщения, т. е. она является неелевской у поверхности. Удалось наблюдать изменение знака этой компоненты, т. е. наличие субдоменов в доменной

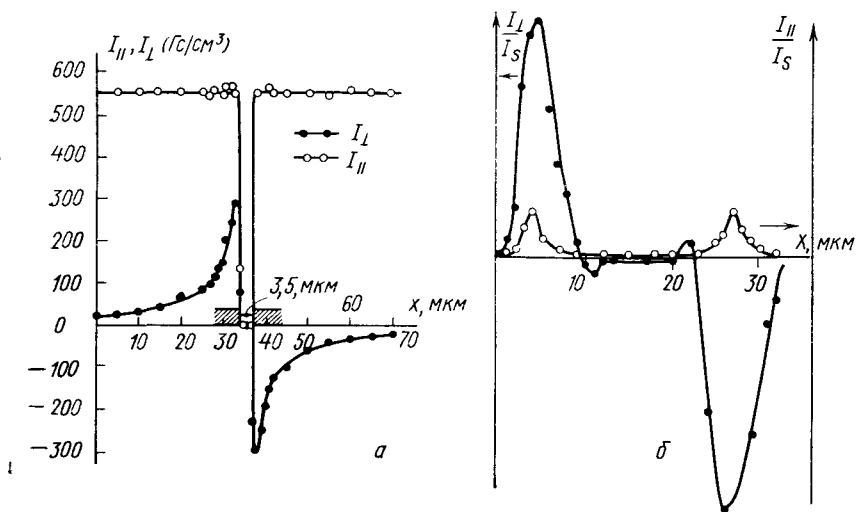


Рис. 5.29. Распределение горизонтальной и вертикальной составляющих намагниченности магнитопровода вблизи зазора для двух типов магнитных головок: *а* — обычной торoidalной пермаллоевая магнитная головка, *б* — ферритная головка с тонкопленочными пермаллоевыми полюсными наконечниками

границе, и изменить структуру субдоменов, т. е. наблюдать процессы намагничивания и перемагничивания самой доменной границы. На рис. 5.28, в представлены результаты аналогичных измерений на базисной плоскости гематита, где доменная граница оказалась значительно более широкой,  $d_0$  составляет примерно 2,7  $\mu\text{м}$ .

В качестве второго примера применения магнитооптической методики микронного разрешения к техническим проблемам приведем некоторые результаты измерения параметров головок для магнитной записи с микронными зазорами и пермаллоевых аппликаций для управления ЦМД. На рис. 5.29 представлены результаты измерения нормальной и горизонтальной составляющих намагниченности пермаллоевого магнитопровода вблизи зазора магнитной головки. Рис. 5.29, *а* относится к обычной головке с 3,5-микронным зазором и «бесконечным» магнитопроводом, рис. 5.29, *б* — к головке с тонкопленочными вертикальными «наконечниками», нанесенными на ферритовый магнитопровод, подводящий магнит-

ный поток. Измерение нормальной составляющей намагниченности проводилось с помощью полярного эффекта Керра, горизонтальной — с помощью экваториального эффекта. Нормировка кривых осуществлялась путем измерения магнитооптических эффектов насыщения на отдельных образцах из того же материала. Распределение намагниченности в магнитопроводе вблизи зазора однозначно определяет распределение магнитного поля в зазоре, хотя

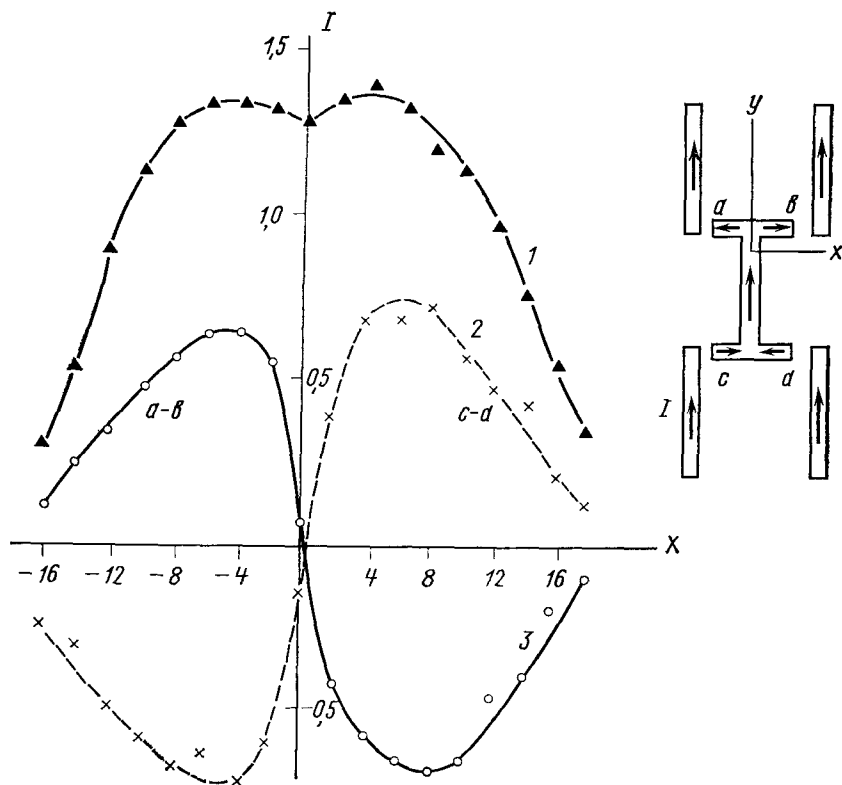


Рис. 5.30. Распределение намагниченности в горизонтальных частях  $T$ -элемента доменопроводящей схемы при ориентации магнитного поля ( $H = 18$  Э) вдоль оси  $x$  (кривая 1) и вдоль  $y$  (кривые 2, 3) [30]

можно в данном случае измерить магнитное поле и другим способом. Для этого нужно определить зависимость эффекта от величины поля на небольшом тонкопленочном образце и затем поместить его вблизи зазора, т. е. в данном случае этот образец будет служить магнитооптическим датчиком поля.

На рисунке 5.30 показан один из примеров измерения распределения намагниченности в двух участках элемента пермаллоевой аппликации  $T$ -типа, используемой в доменопроводящих ус-



тройствах ЦМД. При магнитном поле, направленном вдоль оси  $x$ , распределение намагниченности на участке  $a—в$  имеет только ту особенность, что в его центральной части магнитный поток несколько перераспределяется, утекает в вертикальный участок этого же элемента, что приводит к понижению намагниченности в центре участка  $a—в$  при малых внешних полях. Значительно более инте-

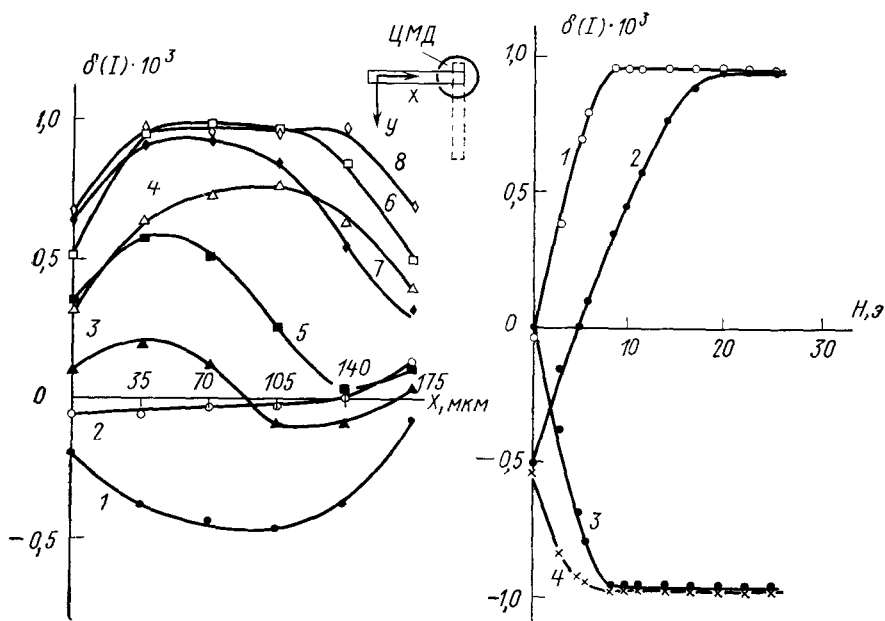


Рис. 5.31. Влияние ЦМД в иттриевом ортоферрите на намагничивание  $I$ -элемента: слева — распределение намагниченности по оси  $x$  при наличии качающегося ЦМД (кривые 1, 3, 5, 7) и без ЦМД (кривые 2, 4, 6, 8) в полях  $H_x=0; 4,9; 9,8; 19,6$  Э соответственно; справа — зависимость намагниченности центральной части  $I$ -элемента от приложенного магнитного поля при наличии ЦМД (кривые 2, 4) и при отсутствии ЦМД (кривые 1, 3) [31]

ресный и даже неожиданный на первый взгляд результат обнаруживается при ориентации поля вдоль оси  $y$  (а это одно из рабочих состояний схемы при использовании управляющего вращающегося поля (см. § 3.6, рис. 3.21)). Можно было ожидать, как это и показано на рис. 3.21, что при ориентации поля вдоль оси  $y$  намагниченным в участках  $a—в$  и  $c—d$  окажутся только центральные части, в которые выйдут полюса вертикального элемента. Однако утечка магнитного потока этого вертикального участка  $T$ -элемента и влияние соседних  $I$ -элементов приводит к тому, что в участках  $a—в$  и  $c—d$  существует значительная горизонтальная, т. е. перпендикулярная приложенному внешнему магнитному полю составляющая намагниченности, которая достигает величины  $I_s/2$ . В соот-

ветствующих частях участков  $a—b$  и  $c—d$  намагниченность направлена в противоположные стороны, что определяется различием в знаках магнитных полюсов, определяющих намагничивание этих элементов вдоль оси  $x$ . Этот экспериментальный результат должен, очевидно, учитываться при расчетах параметров и эффективности доменопродвигающих схем с ЦМД.

На рисунке 5.31 приведены результаты, демонстрирующие влияние самого цилиндрического магнитного домена на намагниченность того элемента пермаллоевой аппликации, под которым он находится. При этом следует учитывать, что измерения проводились с ЦМД в пластинке иттриевого ортоферрита — слабого ферромагнетика, спонтанная намагниченность которого очень мала. Показанный пунктиром  $I$ -элемент аппликации, находившийся под ортоферритной пластинкой, служил для ввода и вывода цилиндрического домена под  $I$ -элемент, находящийся сверху пластинки и изображенный сплошными линиями. Измерялась составляющая намагниченности вдоль оси  $x$  на этом элементе. ЦМД перемещается под действием поля  $H_y$ , вдоль оси  $y$ , поэтому в отсутствие ЦМД составляющая  $I_x$ , обусловленная, по-видимому, полем рассеяния нижнего элемента, очень мала (кривая 2). При наличии ЦМД элемент намагничивается довольно сильно, примерно до  $\frac{1}{2} I_s$  в центре элемента, но «в отрицательном направлении». Это видно из того, что если сначала подобрать магнитное поле  $H_x$ , намагничивающее элемент в отсутствие ЦМД почти до насыщения, а затем «подключить» ЦМД, то его намагничивание очень сильно падает, особенно на том конце, где периодически появляется ЦМД. На рис. 5.31 показаны намагниченности в центре элемента в зависимости от  $H_x$ , как для того случая, когда ЦМД отсутствует, так и для случая с введенным ЦМД. Видно, что в слабых полях элемент намагничен почти до  $\frac{1}{2} I_s$  «в отрицательном направлении» и что намагниченность насыщения достигается в присутствии ЦМД при в два раза большем поле  $H_x$ .

Мы подобрали такие примеры измерений при микронном разрешении, которые удалось осуществить только при использовании магнитооптической методики. Из этих примеров ясно видно, что возможности применения магнитооптического магнитометра для локальных измерений магнитного поля и намагниченности очень широки и разнообразны и что эта уникальная методика может помочь решить еще целый ряд как чисто физических, так и прикладных задач.

К главе 1

1. Маттис Д. Теория магнетизма. М., «Мир», 1967; Дорфман Я. Г. Беседы о магнетизме. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
2. Гильберт В. О магните, магнитных телах и о большом магните — Земле. М., Изд-во АН СССР, 1956.
3. Van Vleck J. H. Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford Univ. Press, 1932.
4. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. М., «Наука», 1971; Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электронная структура металлов. Изд-во МГУ, 1973.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., «Наука», 1972.
6. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. М., ИЛ, 1962. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М., «Наука», 1972.
7. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., «Мир», 1964.
8. Pryce H. M. L. Proc. Phys. Soc., A63, 25, 1950.

К главе 2

1. Weiss P. J. phys. et rad., 6, 661, 1907.
2. Френкель Я. И. Zs. Phys., 49, 31, 1928.
3. Heisenberg W. Zs. Phys., 49, 619, 1928.
4. Onsager L. Phys. Rev., 65, 117, 1944.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
6. Белов К. П. Магнитные превращения. М., Физматгиз, 1959.
7. Гинзбург В. Л. ФТТ, 2, 2031, 1960; Леванюк А. П. ЖЭТФ, 36, 810, 1959.
8. Паташинский А. З., Покровский В. Л. ЖЭТФ, 50, 439, 1966.
9. Ho J. T., Litster J. D. Phys. Rev. Lett., 22, 603, 1969.
10. Weiss P., Forrer R. Ann. de phys., 5, 153, 1926.  
Kouvel J. S., Rodbell D. S. Phys. Rev. Lett., 18, 215, 1967.  
Kouvel J. S., Comly J. B. Phys. Rev. Lett., 20, 1237, 1968.
11. Heitler W., London F. Zs. Phys., 44, 455, 1927.
12. Dirac P. A. M. Proc. Roy. Soc., A123, 714, 1929.
13. de Jongh L. J., Miedema A. R. Adv. Phys., 23, 1, 1974.
14. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М., «Мир», 1968.
15. Bouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E. P. Phys. Rev., 50, 58, 1936.
16. Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М., «Мир», 1969.
17. Pippard A. B. Phil. Trans. Roy. Soc., A250, 325, 1957.
18. Segall B. Phys. Rev., 125, 109, 1962.

19. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. М., «Наука», 1971.
20. Krinčik G. S., Ganshina E. A. Phys. Lett., 23, 294, 1966.
21. Stark R. W., Tsui D. C. J. Appl. Phys., 39, 1056, 1968.
22. Connolly J. W. D. Phys. Rev., 159, 415, 1967. Zornberg E. I. Phys. Rev., B1, 244, 1970.
23. Hodges L., Stoune D. K., Gold A. V. Phys. Rev. Lett., 19, 655, 1967.
24. Кринчик Г. С., Гущин В. С. Письма в ЖЭТФ, 10, 35, 1969; Krinčik G. S. J. phys., 32, 1058, 1971.
25. Кринчик Г. С., Ганьшина Е. А. ЖЭТФ, 65, 1970, 1973.
26. Кондорский Е. И., Штраубе Э. ЖЭТФ, 63, 356, 1972; Письма в ЖЭТФ, 17, 41, 1973.
27. Hum D. M., Wong L. C. J. Phys., C2, 833, 1969.
28. Wong K. C. Solid State Phys., 3C, 378, 1970. Wakoh S., Jamashita J. J. Phys. Soc. Japan, 28, 1151, 1970.
29. Erskine J. L., Stern E. A. Phys. Rev., B8, 3, 1973.
30. Mott N. F., Jones H. The theory of the properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936.
31. Herring C. Magnetism, v. IV, N. Y., 1966.
32. Slater J. C. Phys. Rev., 49, 537, 931, 1936.
33. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. М., ОНТИ, 1938.
34. Freeman A. J., Watson R. E. Phys. Rev., 124, 1439, 1961.
35. Anderson P. W. Phys. Rev., 79, 350, 1950.
36. Löwdin P. O. J. Chem. Phys., 19, 1396, 1951.
37. Slater J. Quart. Prog. Rept. Res. Lab. Electronics MIT. July, 1953.
38. Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., ИЛ, 1968.
39. Kanamory J. J. Phys. Chem. Solids, 10, 87, 1959.
40. Jamashita J., Kondo J. Phys. Rev., 109, 730, 1958.
41. Anderson P. W. Magnetism, v. I, N. Y., 1963, p. 25.
42. Clogstone A. M. et al. Phys. Rev., 117, 1222, 1960.
43. Шубин С. П., Вонсовский С. В. Sow. Phys., 7, 292, 1935; 10, 348, 1936; Вонсовский С. В. ЖЭТФ, 16, 981, 1946.
44. Zener C. Phys. Rev., 81, 440; 83, 299, 1951.
45. Ruderman M. A., Kittel C. Phys. Rev., 96, 99, 1954; Kasuya T. Prog. Theor. Phys., 16, 45, 1956; Yosida K. Phys. Rev., 106, 893, 1957.
46. De Gennes P. G. Compt. Rend., 247, 1836, 1958.
47. Давыдов А. С. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
48. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М., «Наука», 1965.
49. Holstein T., Primakoff H. Phys. Rev., 58, 1098, 1940.
50. Dyson F. J. Phys. Rev., 102, 1217, 1230, 1956.
51. Oguchi T. Phys. Rev., 117, 117, 1960.
52. Малеев С. В. ЖЭТФ, 33, 1010, 1957.

### К главе 3

1. Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М., «Наука», 1966.
2. Kittel Ch. Phys. Rev. Lett., 1, 168, 1958. Seavey M. H., Tappewald P. E. Phys. Rev. Lett., 1, 168, 1958.
3. Кринчик Г. С., Четкин М. В., УФН, 98, 3, 1969.
4. Meiklejohn W. H., Bean C. P. Phys. Rev., 102, 1413, 1956.
5. Neel L. J. phys. radium, 15, 225, 1954.
6. Акулов Н.С. Ферромагнетизм. М.—Л., ГИТТЛ, 1939.
7. Киттель Ч. В кн.: Физика ферромагнитных областей. М., ИЛ, 1951.
8. Thiele A. A. Bell System Techn. J., 48, 10, 328, 1969.
9. Callen H., Josephs R. M. JAP, 42, 1977, 1971.
10. Rossoi F. C. JAP, 40, 1082, 1969.

11. Middelhoek S. JAP, **34**, 1054, 1963.
12. Кринчик Г. С., Бенидзе О. М. ЖЭТФ, **67**, 2180, 1974.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Sow. Phys., **8**, 153, 1935.
14. Привороцкий И. А. ЖЭТФ, **56**, 2129, 1969.
15. Holz A., Kronmuller H. Phys. Stat. Sol., **32**, 2797, 1969.
16. Hubert A. Phys. Stat. Sol., **32**, 519, 1969.
17. Кринчик Г. С., Чепурова Е. Е. В кн.: Физика магнитных пленок. Иркутск, 1968, стр. 149.
18. Кондорский Е. И. Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 4, 398, 1952.
19. Lilley B. A. Phil. Mag., **41**, 792, 1950.
20. Gilbert T. L. Phys. Rev., **100**, 1243, 1955.
21. Деринг В. В кн.: Ферромагнитный резонанс. М., ИЛ, 1952.
22. Беккер Р. В кн.: Ферромагнитный резонанс. М., ИЛ, 1952.
23. Döring W. Zs. Phys., **108**, 137, 1938.
24. Колотов О. С., Погожев В. А., Телеснин Р. В. УФН, **113**, 569, 1974.

#### К главе 4

1. Ландау Л. Д. Sow. Phys., **4**, 675, 1933.
2. Neel L. Ann. de phys., **17**, 61, 1932; **5**, 232, 1936.
3. Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O. Phys. Rev., **83**, 333, 1951.
4. Bizette H., Tsai B. Compt. Rend., **238**, 1575, 1954.
5. Дзялошинский И. Е. ЖЭТФ, **32**, 1547, 1957; **33**, 807, 1957.
6. Тавгер Б. А., Зайцев В. М. ЖЭТФ, **30**, 564, 1956.
7. Flanders P. J. J. Appl. Phys., **43**, 2430, 1972. Крейнс Н. М. Письма в ЖЭТФ, **15**, 543, 1972.
8. Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
9. Боровик-Романов А. С. ЖЭТФ, **38**, 1088, 1960.
10. Боровик-Романов А. С., Явелов Б. Е. Труды 3-й региональной конференции в Праге, Прага, 1964.
11. Астров Д. Н. ЖЭТФ, **38**, 984, 1960; **40**, 1035, 1961.
12. Сноек Я. Исследование новых ферромагнитных материалов. М., ИЛ, 1949.
13. Neel L. Ann. de phys., **3**, 137, 1948.
14. Kaplan H. Phys. Rev., **86**, 121, 1952. Кондорский Е. И., Пахомов А. С., Шиклош Г. ДАН СССР, **109**, 931, 1956.
15. Rauthenet R. Ann. de phys., **3**, 424, 1958.
16. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., ИЛ, 1962.
17. Перекалина Т. М., Шурова А. Д., Фонтон С. С. ЖЭТФ, **57**, 749, 1969.
18. Enz V. J. Appl. Phys. Suppl., **32**, 3, 1961.
19. Yoshimori A. J. Phys. Soc. Jap., **14**, 807, 1959; Villain J. J. Phys. Chem. Sol., **11**, 303, 1959; Kaplan T. A. Phys. Rev., **116**, 888, 1959.
20. Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. М., «Наука», 1965.
21. Дзялошинский И. Е. ЖЭТФ, **47**, 336, 1964.
22. Von Molnar S., Methfessel S. JAP, **38**, 959, 1967.
23. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М., «Мир», 1972.
24. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М., «Наука», 1965.
25. Белов К. П. Ферриты в сильных полях. М., «Наука», 1972; Левитин Р. З., Попов Ю. Ф. Ферримagnetизм. Изд-во МГУ, 1975.

#### К главе 5

1. Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М., «Наука», 1973.

2. Macdonald J. R. Proc. Phys. Soc., **A64**, 383, 1951.
3. Карпан J., Kittel C. J. Chem. Phys., **21**, 760, 1953.
4. Боровик-Романов А. С. В кн.: Проблемы магнетизма. М., «Наука», 1972.
5. Акулов Н. С., Криничик Г. С. ДАН СССР, **81**, 171, 1951; **89**, 809, 1953.
6. Shaw R. W., Moody J. W., Sandford R. M. JAP, **45**, 2672, 1974.
7. Rossol F. C. JAP, **40**, 1082, 1969.
8. Dillon J. F. Magnetism, v. 3. N. Y., 1963, p. 450.
9. Slonczewski J. C. JAP, **44**, 1759, 1973.
10. Konishi S., Kawamoto T., Wada M. IEEE. Trans. Magn., **MAG-10**, 642, 1964.
11. Криничик Г. С., Четкин М. В. УФН, **98**, 3, 1969.
12. Криничик Г. С. В кн.: Проблемы магнетизма. М., «Наука», 1972.
13. Криничик Г. С., Чепурова Е. Е. Труды международной конференции по магнетизму в Москве. МКМ-73, т. I(2). М., 1974.
14. Криничик Г. С., Гаиышина Е. А. ЖЭТФ, **65**, 1970, 1973.
15. Писарев Р. В., Сиий И. Г., Смоленский Г. А. Письма в ЖЭТФ, **9**, 112, 294, 1969.
16. Боровик-Романов А. С., Крейнс Н. М., Панков А. А., Талалаев М. А. ЖЭТФ, **64**, 1762, 1973.
17. Fleury P. A., Porto S. P. S., Cheesman L. E., Guggenheim H. J. Phys. Rev. Lett., **17**, 84, 1966.
18. Elliott R. J., Loudon R. Phys. Lett., **3**, 189, 1963.
19. Tanabe Y., Moriya T., Sugano S. Phys. Rev. Lett., **15**, 1023, 1965.
20. Sandercock J. R., Wettleing W. Solid State Comm., **13**, 1729, 1974.
21. Le Gall H., Jamet J. P. Международная конференция по магнетизму в Москве. МКМ-73, т. I (2). М., 1974.
22. Криничик Г. С., Хребтов А. П., Аскоченский А. А., Зубов В. Е. Письма в ЖЭТФ, **17**, 466, 1973; Криничик Г. С., Зубов В. Е. ЖЭТФ, **69**, 707, 1975.
23. Криничик Г. С., Бенидзе О. М. ЖЭТФ, **67**, 2180, 1974.

#### *К таблицам*

1. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М., ИЛ, 1956.
2. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., «Мир», 1964.
3. Стенли С. Фазовые переходы и критические явления. М., «Мир», 1973.
4. Ho J. T., Litster J. D. Phys. Rev. Lett., **22**, 603, 1969.
5. Weiss P., Forrer R. Ann. de phys., **5**, 153, 1926; Kouvel J. S., Rodbell D. S. Phys. Rev. Lett., **18**, 215, 1967; Kouvel J. S., Comly J. V. Phys. Rev. Lett., **20**, 1237, 1968.
6. Lilley V. A. Phil. Mag., **41**, 792, 1950.
7. Боровик-Романов А. С. В кн.: Проблемы магнетизма. М., «Наука», 1972.
8. Morrish A. H. Physical Principles of Magnetism. N. Y. — L., 1965.
9. Smolensky G. A., Pisarev R. V., Siny G. Ferrites. Proc. Intern. Conf. Kyoto, 1971.
10. Wickersheim K. A., White R. L. Phys. Rev., **122**, 1376, 1961.
11. Попков Ю. А., Еременко В. В. Физика конденсированного состояния, вып. XXVII. Харьков, 1973.

#### *К рисункам*

1. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., «Наука», 1967, стр. 388.
2. Weiss P., Forrer R. Ann. de phys., **5**, 153, 1926.
3. Henry W. E. Phys. Rev., **88**, 559, 1952.
4. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. N. Y., 1971.
5. Tanabe Y., Sugano S. Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 753, 766, 1954.
6. Wittekoek S., Lacklison D. E. Phys. Rev. Lett., **28**, 740, 1972.

7. Weiss P., Forrer R. *Ann. de phys.*, 5, 153, 1926. Potter H. *Proc. Roy. Soc.*, A 146, 362, 1934.
8. Segall B. *Phys. Rev.*, 125, 109, 1962.
9. Krinchik G. S. *J. phys.*, 32, 1058, 1971.
10. Zornberg E. I. *Phys. Rev.*, B1, 244, 1970.
11. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М., ИЛ, 1956.
12. Воисовский С. В. Магнетизм. М., «Наука», 1971, стр. 567.
13. Honda K., Masumoto H., Kaya S. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 17, 111, 1928; Bozorth R. M. *JAP*, 8, 575, 1937; Брюхатов Н. Л., Киренский Л. В. *Sov. Phys.*, 12, 602, 1937; Williams H. J., Bozorth R. M. *Phys. Rev.*, 56, 837, 1939; Bozorth R. M. *JAP*, 8, 575, 1937; Honda K., Masumoto H. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 20, 323, 1931.
14. Meiklejohn J. *Appl. Phys.*, 33, 1328, 1962.
15. Kouvel J. S. *J. Phys. Chem. Solids*, 16, 152, 1960.
16. Moon R. M. *JAP*, 30, 82 S, 1959.
17. de Blois R. W. Final report AFCRL 67-0107 Bedford, Mass. March 1967, 68-0414, Bedford, Mass. Sept., 1968.
18. Шур Я. С., Абельс В. Р. *ДАН СССР*, 102, 499, 1955; Williams H. J., Shockley W. *Phys. Rev.*, 75, 178, 1949.
19. Акулов Н. С. Ферромагнетизм. М.—Л., ГИТТЛ, 1939.
20. Chikazumi S. *Physics of Magnetism*. N. Y., 1964.
21. Астров Д. Н. *ЖЭТФ*, 38, 984, 1960.
22. Gorter E. W. *Compt. rend.*, 230, 192, 1950.
23. Pauthenet R. *Ann. de phys.*, 3, 424, 1958.
24. Von Molnar S., Methfessel S. *JAP*, 38, 959, 1967.
25. Heller G. S., Stickler J. J., Thaxter J. B. *JAP*, 32, 307, 1961.
26. Боровик-Романов А. С. В кн.: Проблемы магнетизма. М., «Наука», 1972.
27. Перекалина Т. М., Аскоченский А. А., Саиников Д. Г. *ЖЭТФ*, 40, 441, 1961.
28. Криичик Г. С., Крылова В. А., Хребтов А. П., Чепурова Е. Е. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 39, 207, 1975.
29. Криичик Г. С., Тютнева Г. К. *ЖЭТФ*, 46, 435, 1964.
30. Krinchik G. S., Черупова Е. Е., Shamatov U. N., Raev V. K., Andreev A. K. *AIP Conf. Proc.*, N 24, 649, 1975.
31. Криичик Г. С., Чепурова Е. Е., Эгамов Ш. В., Раев В. К., Андреев А. К. *Письма в ЖТФ*, 1, 618, 1975.

**Георгий Сергеевич Кринчик**  
**ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Зав. редакцией *Т. Г. Батенина*

Редактор *Г. Е. Горелик*

Мл. редактор *И. А. Лященко*

Художественный редактор  
*Н. Ф. Зыков*

Переплет художника *В. П. Бодарецкой*

Технический редактор *К. С. Чистякова*

Корректоры *М. И. Эльмус, Л. А. Костылева*

Тематический план 1976 г. № 124

---

Сдано в набор 6/II 1976 г. Подписано к печати  
11/X 1976 г. Л-54808 Формат 60×90/16 Бумага  
тип. № 1 Усл. печ. л. 23,0 Уч.-изд. л. 21,9  
Изд. № 2789 Зак. 405 Тираж 4150 экз.  
Цена 94 коп.

---

Издательство Московского университета.  
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.  
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы